(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
2025年6月5日(05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/115804 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 220/12* (2006.01)
C07C 309/80 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/041628

(22) 国際出願日： 2024年11月25日(25.11.2024)

(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 2023-202572 2023年11月30日(30.11.2023) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 (JP).

(72) 発明者: 増渕 毅 (MASUBUCHI Takashi); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP). 今泉 勇紀(IMAIZUMI Yuki); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP). 三浦 雅大(MIURA Masahiro); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP). 藤本 雅隆(FUJIMOTO Masataka); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP). 増田 隆司(MASUDA Takashi); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP). 本田 雄暉(HONDA Yuki); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP). 兼子 譲(KANEKO Yuzuru); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 (JP).

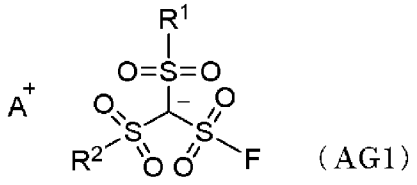
(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) **Title:** RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMATION METHOD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE, ACID GENERATION AGENT, METHOD FOR PRODUCING COMPOUND, COMPOUND, AND ACID GENERATION METHOD

(54) 発明の名称： 感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、酸発生剤、化合物の製造方法、化合物および酸発生方法



（AG1）

(57) **Abstract:** Provided is a radiation-sensitive resin composition comprising an acid generation agent represented by general formula (AG1). In general formula (AG1), R^1 and R^2 each independently represent a fluorine atom or -OR, R is a monovalent organic group, and A^+ is a counter cation. Also provided is an acid generation agent represented by general formula (AG1). Further provided is a compound represented by general formula (AG1).

(57) 要約：以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を含む、感放射線性樹脂組成物。一般式（ＡＧ１）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、A^+は、対カチオンである。また、以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤。また、以下一般式（ＡＧ１）で表される化合物。

［続葉有］

WO 2025/115804 A1

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、酸発生剤、化合物の製造方法、化合物および酸発生方法

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、酸発生剤、化合物の製造方法、化合物および酸発生方法に関する。

背景技術

[0002] 電子デバイス製造においては、基板上に微細パターンを形成するために、フォトレジスト等の感放射線性樹脂組成物が用いられる。典型的には、感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に形成した樹脂膜に、放射線を照射し、そして現像処理をすることで、基板上にパターンを形成する。このパターンをマスクとしてドライエッチングを行うなどして、基板上に微細回路を形成する。

電子デバイスの微細化・複雑化の進展に伴い、感放射線性樹脂組成物の改良も継続されている。

[0003] ナノメートルオーダーの微細パターンを形成するための感放射線性樹脂組成物の多くは、化学増幅型である。化学増幅型の感放射線性樹脂組成物においては、酸発生剤から発生した１つの酸が、組成物の可溶化または不溶化の反応に、触媒的に複数回関与する。よって化学増幅型の感放射線性樹脂組成物は比較的高感度に設計しやすい。

[0004] 化学増幅型の感放射線性樹脂組成物には、大きく分けて以下の２種類が存在する。

（ｉ）酸の作用により分解して現像液に対する溶解性が変化する樹脂、および、放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）を含むもの

（ｉｉ）酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分（例えば樹脂および架橋剤）、および、酸発生剤を含むもの

[0005] 特許文献１には、例えば（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$Ｃ$^-$で表されるアニオンを有するエネルギー活性塩が記載されている。このエネルギー活性塩は、感放射線性樹脂組成物における酸発生剤として使用可能である。

特許文献２には、カチオン構造が特徴的な酸発生剤を含む感放射線性樹脂組成物が記載されている。

特許文献３にも、感放射線性樹脂組成物に適用可能な様々な酸発生剤が記載されている。

酸発生剤の多くは、電気陰性度が大きいフッ素原子を含んでいる。これは、発生酸の酸強度を高めて、感放射線性樹脂組成物の感度を高めるためである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第３９８５０２０号公報

特許文献2：特許第５６４５５１０号公報

特許文献3：特開２００２－３４１５３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述のように、電子デバイスの微細化・複雑化の進展に伴い、感放射線性樹脂組成物の改良が継続されている。感放射線性樹脂組成物の改良検討に伴い、感放射線性樹脂組成物の何らかの性能を改良しうる、新規な酸発生剤の潜在的ニーズがある。

[0008] 本発明者らは、新規な酸発生剤、および、それを含む感放射線性樹脂組成物を提供することを目的の１つとして、検討を行った。

課題を解決するための手段

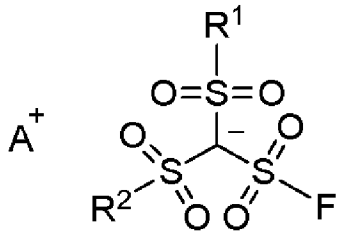
[0009] 本発明者らは、以下に示す感放射線性樹脂組成物等を完成させた。

[0010] １．

以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を含む、感放射線性樹脂組成物

。

[化1]



（AG1）

一般式（ＡＧ１）中、

Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

Ａ[+]は、対カチオンである。

２．

１．に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

酸の作用により分解して現像液に対する溶解性が変化する樹脂を含む、感放射線性樹脂組成物。

３．

１．に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分を含む、感放射線性樹脂組成物。

４．

１．～３．のいずれか１つに記載の感放射線性樹脂組成物であって、

Ｒ[1]およびＲ[2]がともにフッ素原子である、感放射線性樹脂組成物。

５．

１．～４．のいずれか１つに記載の感放射線性樹脂組成物であって、

Ｒ[1]およびＲ[2]の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲである、感放射線性樹脂組成物。

６．

１．～５．のいずれか１つに記載の感放射線性樹脂組成物であって、

Ｒ[1]およびＲ[2]の少なくとも一方が－ＯＲであり、Ｒが環状骨格を含む、感

放射線性樹脂組成物。

７．

１．～６．のいずれか１つに記載の感放射線性樹脂組成物であって、

A^+がスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである、感放射線性樹脂組成物。

８．

１．～７．のいずれか１つに記載の感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成することと、

前記膜に放射線を照射することと、

放射線が照射された前記膜を現像することと、

を含む、パターン形成方法。

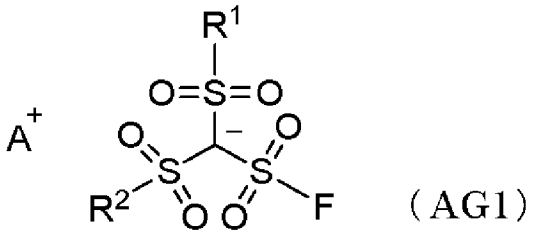
９．

８．に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

１０．

以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤。

[化2]



（AG1）

一般式（ＡＧ１）中、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

A^+は、対カチオンである。

１１．

１０．に記載の酸発生剤であって、

R^1およびR^2がともにフッ素原子である、酸発生剤。

１２．

１０．または１１．に記載の酸発生剤であって、

R^1およびR^2の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲである、酸発生剤。

１３．

１０．に記載の酸発生剤であって、

R^1およびR^2の少なくとも一方が－ＯＲであり、Ｒが環状骨格を含む、酸発生剤。

１４．

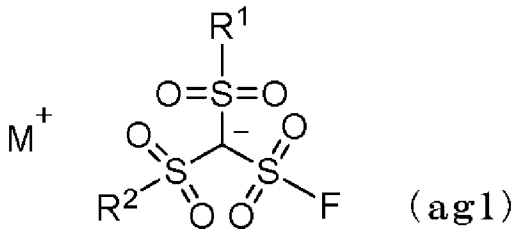
１０．～１３．のいずれか１つに記載の酸発生剤であって、

A^+がスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである、酸発生剤。

１５．

以下一般式（ａｇ１）で表される化合物と、一般式$A_1^+X^-$（A_1^+はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであり、X^-はハライドイオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、水酸化物イオンまたはカルボキシレートイオンである）で表される化合物とを反応させることにより、以下一般式（ＡＧ１－１）で表される化合物を製造する、化合物の製造方法。

[化3]



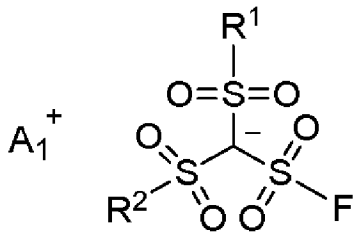
（ag1）

一般式（ａｇ１）中、

M^+は、金属カチオンであり、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

[化4]



（AG1－1）

一般式（ＡＧ１－１）中、

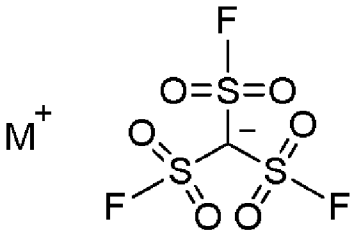
Ａ$_1$$^+$の定義は前述のとおりであり、

Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

１６．

以下一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物と、Ｒ－ＯＨで表され、Ｒは１価の有機基である化合物とを反応させて、以下一般式（ａｇ１）で表される化合物を得る工程を含む、化合物の製造方法。

[化5]

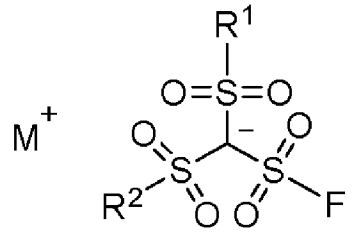


（M－FSM）

一般式（Ｍ－ＦＳＭ）中、

Ｍ$^+$は、金属カチオンである。

[化6]



（ag1）

一般式（ａｇ１）中、

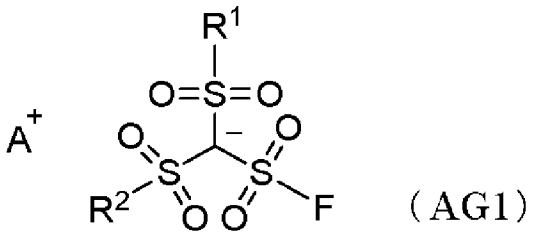
Ｍ$^+$は、金属カチオンであり、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、ただしR^1およびR^2の少なくとも一方は－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

１７．

以下一般式（ＡＧ１）で表される化合物。

[化7]



（AG1）

一般式（ＡＧ１）中、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

A^+は、対カチオンである。

１８．

１７．に記載の化合物であって、

R^1およびR^2がともにフッ素原子である、化合物。

１９．

１７．または１８．に記載の化合物であって、

R^1およびR^2の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲである、化合物。

２０．

１７．に記載の化合物であって、

R^1およびR^2の少なくとも一方が－ＯＲであり、Ｒが環状骨格を含む、化合物。

２１．

１７．～２０．のいずれか１つに記載の化合物であって、

A^+がスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである、化合物。

２２．

１７．～２１．のいずれか１つに記載の化合物に放射線を照射して、酸を発生させる、酸発生方法。

発明の効果

[0011] 基板上に樹脂膜を形成し、放射線の照射および現像処理を行うパターン形成において、上掲の新規な酸発生剤や感放射線性樹脂組成物は有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本明細書中、数値範囲の説明における「Ｘ～Ｙ」との表記は、特に断らない限り、Ｘ以上Ｙ以下のことを表す。例えば、「１～５質量％」とは「１質量％以上５質量％以下」を意味する。

本明細書中、「不揮発成分」とは、特に断らない限り、感放射線性樹脂組成物中の溶剤以外の成分を意味する。

本明細書において、「放射線」とは、酸発生剤を活性化可能な光線または粒子線を意味する。典型的には、放射線は、紫外線（特に遠紫外線および極紫外線）、Ｘ線、γ線、電子線等であることができる。また、本明細書においては、特に断らない限り、「光」は「放射線」と同義である。

本明細書において、「酸発生剤」とは、典型的には、光や熱などの外部刺激（外部からのエネルギー）により酸を発生する性質を有する化合物のことを意味する。例えば、ある一般式Ｘで表されるが、外部刺激により酸を発生することが無い化合物は「一般式Ｘで表される酸発生剤」には該当しない。これに対し、例えば「一般式Ｘで表される化合物」は、外部刺激への応答性などの特性に関係なく、一般式Ｘで表される化合物全般を包含する。

[0013] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリ

ルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。

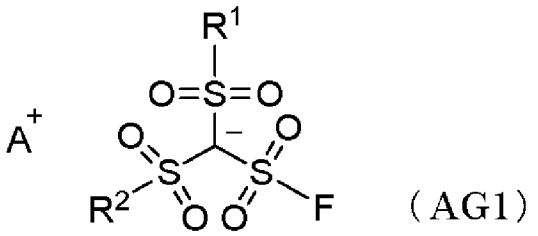
本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から１つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「１価の有機基」とは、任意の有機化合物から１つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

[0014] 本明細書における「電子デバイス」の語は、半導体チップ、半導体素子、プリント配線基板、電気回路ディスプレイ装置、情報通信端末、発光ダイオード、物理電池、化学電池など、電子工学の技術が適用された素子、デバイス、最終製品等を包含する意味で用いられる。

[0015] ＜感放射線性樹脂組成物＞

以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を含む感放射線性樹脂組成物は、新規であり、基板上に樹脂膜を形成し、放射線の照射および現像処理を行うパターン形成に好適に適用することができる。

[0016] [化8]



（AG1）

[0017] 一般式（ＡＧ１）中、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

A^+は、対カチオンである。

[0018] 一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を用いて感放射線性樹脂組成物を構成することの利点として考えられることを、従来の知見を踏まえつつ、以下に説明する。

[0019] 一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤からの発生酸は、電子求引性が強い－SO_2F構造を有する。このことに起因して、発生酸の酸強度が高くなって

いると考えられる。このことは感放射線性樹脂組成物の高感度化につながると考えられる。

また、本発明者らの検討によれば、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤は、有機溶剤中では安定的に存在するが、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤からの発生酸は、アルカリ現像液（アルカリ水溶液）と接触することで容易に分解する（Ｓ－Ｆ結合が加水分解すると考えられる）。このため、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を用いて基板上にパターンを形成したときの、基板上への、酸発生剤に由来するフッ素含有成分の意図せぬ残留が少なくなると考えられる。

ちなみに、一般式（ＡＧ１）におけるアニオン部のフッ素原子数が、もともと、比較的少ないことも、フッ素含有成分の残留が少なくなることに寄与していると思われる。

[0020] 従来の酸発生剤の多くは、感放射線性樹脂組成物に用いた際に、高解像度、低ラフネスを満たし、かつ発生酸の酸強度を高めて高感度化を達成するため、電子求引性であるフッ素原子を含んでいる。しかし、酸発生剤に由来するフッ素含有成分が基板上に意図しない形で残存することによる、電子デバイスの歩留まりや性能への悪影響が懸念される。具体的には、意図しないフッ素含有成分の残留は、ドライエッチングのレートに影響を及ぼす懸念がある。つまり、基板上に、感放射線性樹脂組成物に由来するフッ素含有成分が意図せず残留していると、適切なドライエッチングを行えなくなる懸念がある。また、フッ素含有化合物の多くは撥水的であるため、基板上への意図しないフッ素含有化合物の残留は、基板表面の特性を意図しないものに変えてしまう懸念もある。特に、近年の電子デバイスの微細化・複雑化の進展に伴い、これまで問題にならなかった程度のごく微量の残留物が問題となることがありうる。

[0021] 基板上への意図しないフッ素含有化合物の残留を減らすため、フッ素原子を含まない酸発生剤を用いることが考えられる。しかし、フッ素原子を含まない酸発生剤の多くは、酸強度が小さいために感放射線性樹脂組成物の低感

度化を招く恐れがある。つまり、発生酸の酸強度を高めて感放射線性樹脂組成物を高感度化するということと、基板上への意図しないフッ素含有化合物の残留を少なくすることとは、トレードオフの関係にあると捉えることもできる。

[0022] さらに、近年、環境汚染防止や健康被害防止の観点から、フッ素の使用量自体を減らすことが求められる場合がある。

[0023] 一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を用いて感放射線性樹脂組成物を調製することで、上記の懸念や課題をクリアできると考えられる。特に、発生酸の酸強度を高めて感放射線性樹脂組成物を高感度化することと、基板上への意図しないフッ素含有化合物の残留を減らすことのトレードオフの脱却は、注目されるべきである。

[0024] 一般式（ＡＧ１）について以下により具体的に説明する。

[0025] ・アニオン側の構造

前述のように、一般式（ＡＧ１）において、R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

R^1およびR^2は、発生酸の酸強度および発生酸の拡散性の観点で、適切に選択することが好ましい。

[0026] 発生酸の酸強度を強める点では、R^1およびR^2の少なくとも一方がフッ素原子であることが好ましく、R^1およびR^2の両方がフッ素原子であることがより好ましい。発生酸の酸強度が強くなることで、感放射線性樹脂組成物の感度が向上する傾向がある。

[0027] 発生酸の拡散性制御の観点では、R^1およびR^2の少なくとも一方が－ＯＲであることが好ましい。Ｒの分子量や嵩高さを調製することにより、発生酸の拡散性を様々に調整することができる。発生酸の拡散性が適切に調整させることにより、感放射線性樹脂組成物の性能としては、解像度やラインエッジラフネスなどの性能が良好となる傾向がある。

[0028] Ｒは１価の有機基であれば特に限定されないが、発生酸の拡散性を抑えて解像度やラインエッジラフネスを良好とする観点からは、Ｒは環状骨格を含

むことが好ましい。

より具体的には、Ｒは、単環または多環の脂肪族炭化水素基、単環または多環の芳香族炭化水素基などを含むことができる。Ｒはヘテロ環基を含んでもよく、ヘテロ環基は芳香族性であっても非芳香族性であってもよい。ヘテロ環基が含むヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などが挙げられる。

Ｒは、化学構造として環状骨格のみを有する基（例えば単環または多環の脂肪族炭化水素基、単環または多環の芳香族炭化水素基そのもの）であってもよいし、環状骨格とそれ以外の化学構造を有する基であってもよい。後者について具体的に記載すると、－ＯＲは、－Ｏ－Ｌ－Ｒ’であってもよい。ここでＬは２価の連結基であり、Ｒ’は単環または多環の脂肪族炭化水素基、単環または多環の芳香族炭化水素基またはヘテロ環基である。Ｌの２価の連結基としては、直鎖または分岐状のアルキレン基、カルボニル基などを挙げることができる。

[0029] 単環の脂肪族炭化水素基としては、シクロアルキル基やシクロアルケニル基を挙げることができる。具体的には、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、シクロプチル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられる。これらの中でも、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基が好ましい。

多環の脂肪族炭化水素基としては、ビシクロ［４．３．０］ノナニル基、デカヒドロナフタレニル基、トリシクロ［５．２．１．$０^{2,6}$］デカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、１，７，７－トリメチルトリシクロ［２．２．１．$０^{2,6}$］ヘプタニル基、３，７，７－トリメチルビシクロ［４．１．０］ヘプタニル基、ステロイド骨格を有する基などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基が好ましい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることが

できる。

ヘテロ環基としては、例えばラクトン骨格を含む基などを挙げることができる。

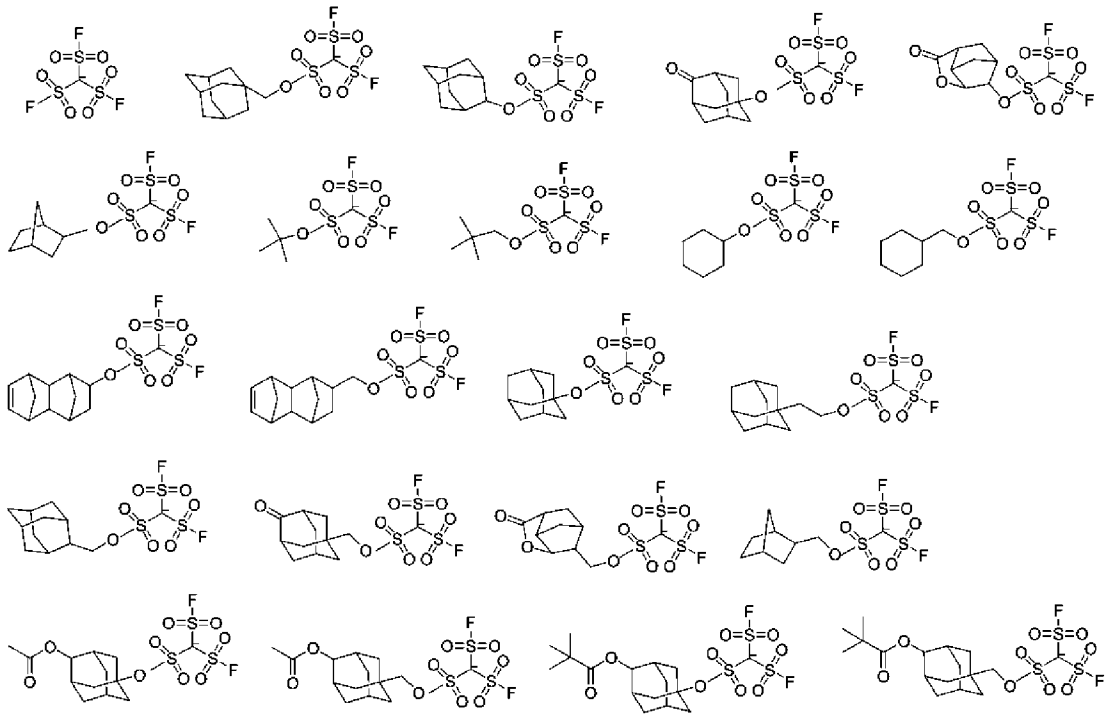
[0030] Ｒの１価の有機基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基は特に限定されない。置換基の例としては、アルキル基、脂環式基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、カルボニル基、シアノ基、ハロゲノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基などを挙げることができる。

Ｒの１価の有機基（好ましくは環状骨格を含む）の炭素数は、発生酸の適度な拡散性の観点で、好ましくは５～３０、より好ましくは６～２５である。

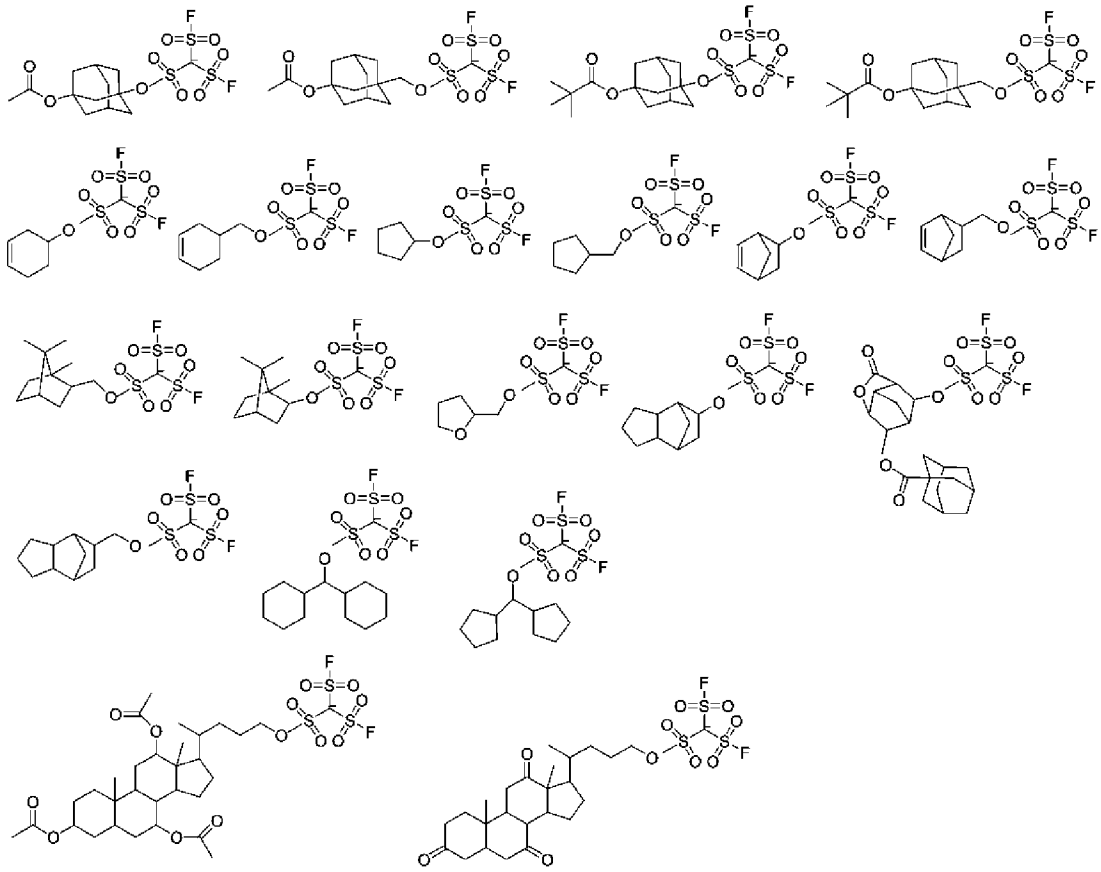
[0031] 発生酸の酸強度および発生酸の拡散性のバランスの点では、R^1およびR^2の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲであることが好ましい。

[0032] 一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤における、アニオン側の好ましい構造を以下に挙げる。

[0033] [化9]



[0034] [化10]



[0035] ・カチオン側の構造

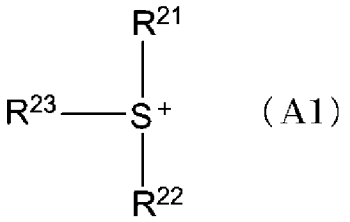
A^+の対カチオンの構造は、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤が酸発生剤として機能する限り特に限定されない。適切な構造のA^+を採用することで、例えば感放射線性樹脂組成物の感度を高めることができる。

[0036] A^+は、好ましくはオニウムカチオンであり、より好ましくはスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである。

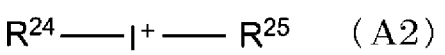
[0037] より具体的には、A^+は、好ましくは以下一般式（Ａ１）または（Ａ２）で表されるものが好ましい。

[0038]

[化11]



（A1）



（A2）

[0039] 一般式（Ａ１）において、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}およびＲ^{23}は、各々独立に、有機基を表す。有機基の炭素数は、通常１～３０、好ましくは１～２０である。Ｒ^{21}、Ｒ^{22}およびＲ^{23}のうち少なくとも２つが結合して環構造を形成してもよい。また、その環構造内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合およびカルボニル基からなる群より選ばれる１または２以上が含まれていてもよい。Ｒ^{21}、Ｒ^{22}およびＲ^{23}のうち少なくとも２つが結合して形成される基として好ましくはアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

一般式（Ａ２）において、Ｒ^{24}およびＲ^{25}は、各々独立に、有機基を表す。有機基の炭素数は、通常１～３０、好ましくは１～２０である。

[0040] Ｒ^{21}、Ｒ^{22}およびＲ^{23}ならびにＲ^{24}およびＲ^{25}の有機基は、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などであることができる。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等を挙げることができる。一般式（Ａ１）において、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}およびＲ^{23}のうち２以上がアリール基である場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。同様に、一般式（Ａ２）において、Ｒ^{24}およびＲ^{25}の両方がアリール基である場合に、２つのアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

アルキル基またはシクロアルキル基としては、炭素数１～１５の直鎖または分岐アルキル基、炭素数３～１５のシクロアルキル基などを挙げることができる。より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0041] R^{21}、R^{22}およびR^{23}ならびにR^{24}およびR^{25}を構成する有機基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲノ基、ヒドロキシ基、フェニルチオ基、などが挙げられる。好ましい置換基としては炭素数１～１２の直鎖または分岐アルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、炭素数１～１２の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基である。

一般式（Ａ１）で表されるカチオン構造において、置換基は、R^{21}、R^{22}およびR^{23}のうち１つのみに置換していてもよいし、２つに置換していてもよいし、３つ全てに置換していてもよい。もちろん、R^{21}、R^{22}およびR^{23}は置換基を有していなくてもよい。

一般式（Ａ２）で表されるカチオン構造において、置換基は、R^{24}およびR^{25}のうち１つのみに置換していてもよいし、２つに置換していてもよい。もちろん、R^{24}およびR^{25}は置換基を有していなくてもよい。

[0042] R^{21}の総炭素数は特に限定されないが、諸性能のバランスの観点で、例えば３～２０、好ましくは５～１８、より好ましくは６～１６、さらに好ましくは６～１２である。R^{22}およびR^{23}ならびにR^{24}およびR^{25}の総炭素数についても同様である。

[0043] 感放射線性樹脂組成物中での安定性や、放射線の吸収性などの観点から、一般式（Ａ１）で表されるカチオン構造において、R^{21}、R^{22}およびR^{23}の少なくとも１つはアリール基であることが好ましく、R^{21}、R^{22}およびR^{23}の少なくとも３つはアリール基であることがより好ましく、R^{21}、R^{22}およ

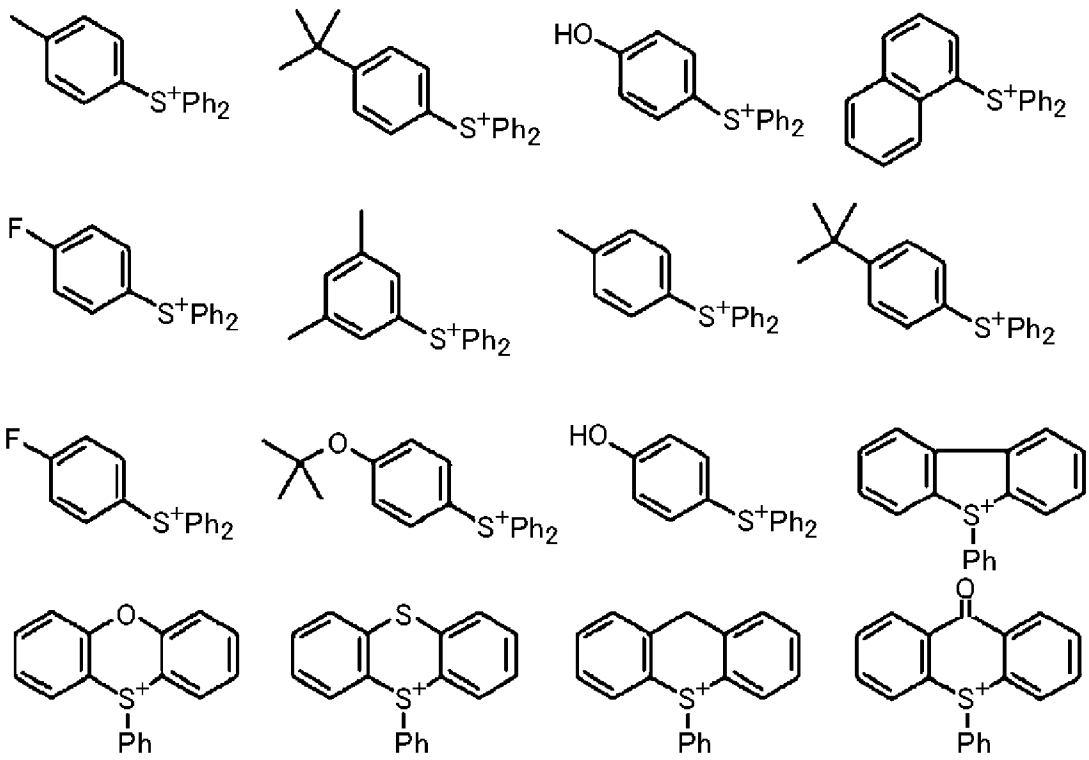
びＲ^{23}のすべてがアリール基であることがさらに好ましい。

同様に、一般式（Ａ２）で表されるカチオン構造において、Ｒ^{24}およびＲ^{25}の少なくとも１つはアリール基であることが好ましく、両方がアリール基であることがより好ましい。

[0044] 一般式（ＡＧ１）におけるＡ$^{+}$の好ましい構造を以下に例示する。以下において、「Ｐｈ」はフェニル基を表す。

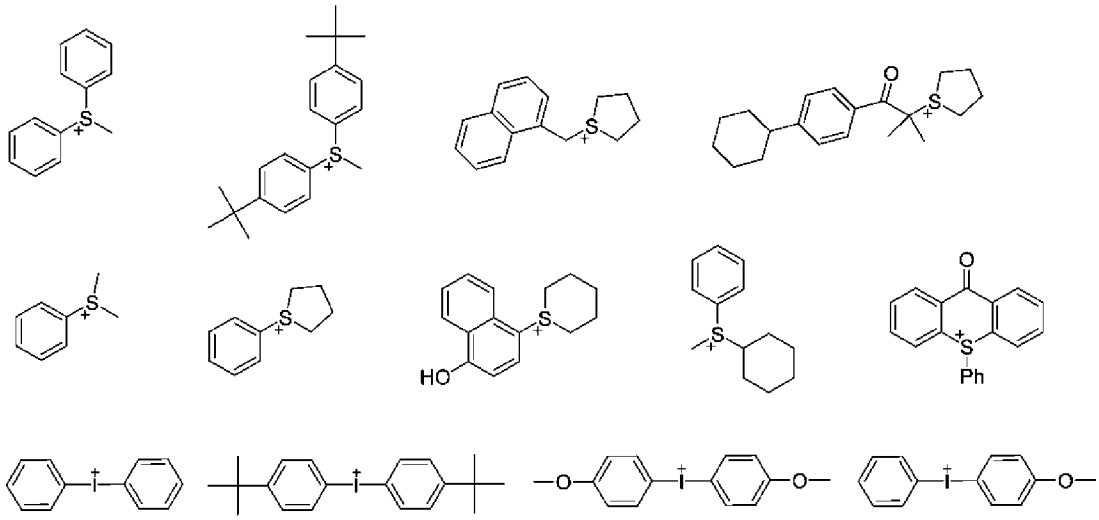
また、以下に示す構造のほか、例えば特開２００２－３４１５３９号公報の段落０２２１～０２２７および段落０２４１～０２４９に例示されている酸発生剤のカチオン構造も、Ａ$^{+}$として採用可能である。

[0045] [化12]



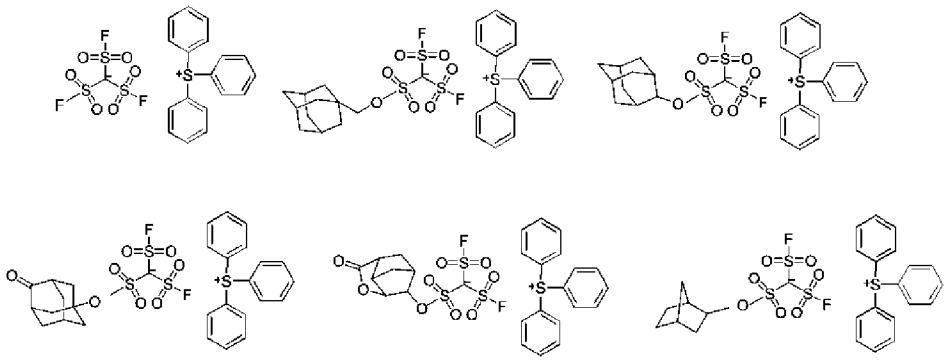
[0046]

[化13]



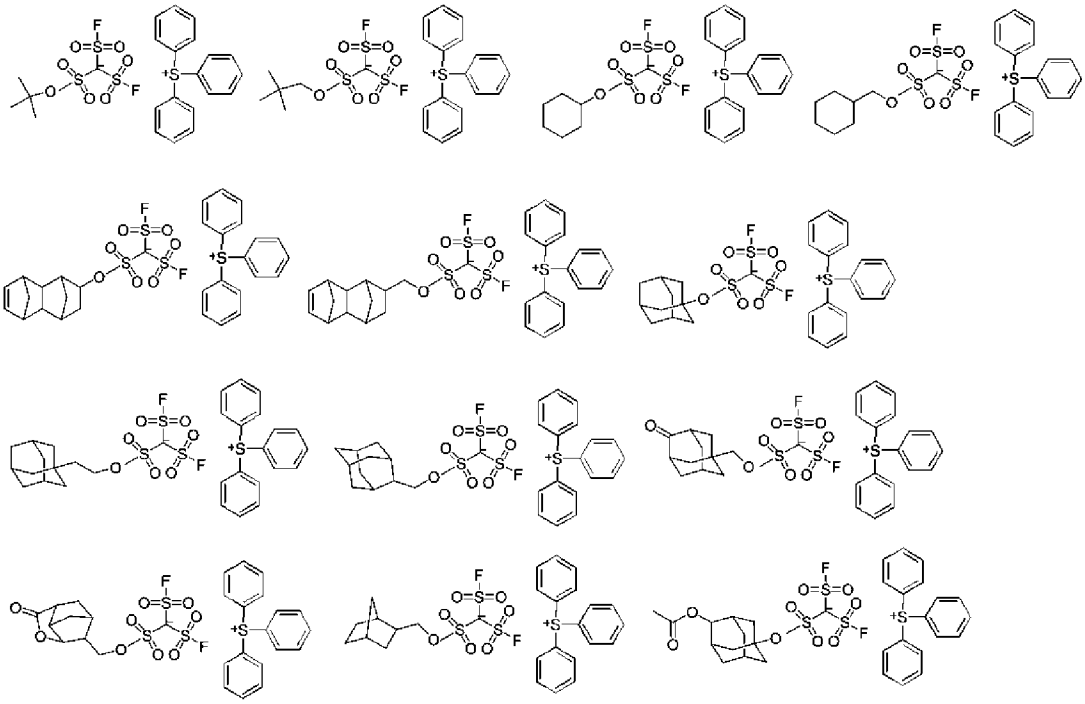
[0047] 一般式（ＡＧ１）で表される化合物の好ましい具体例を以下に示す。以下において「Ｍｅ」はメチル基を表す。

[0048] [化14]

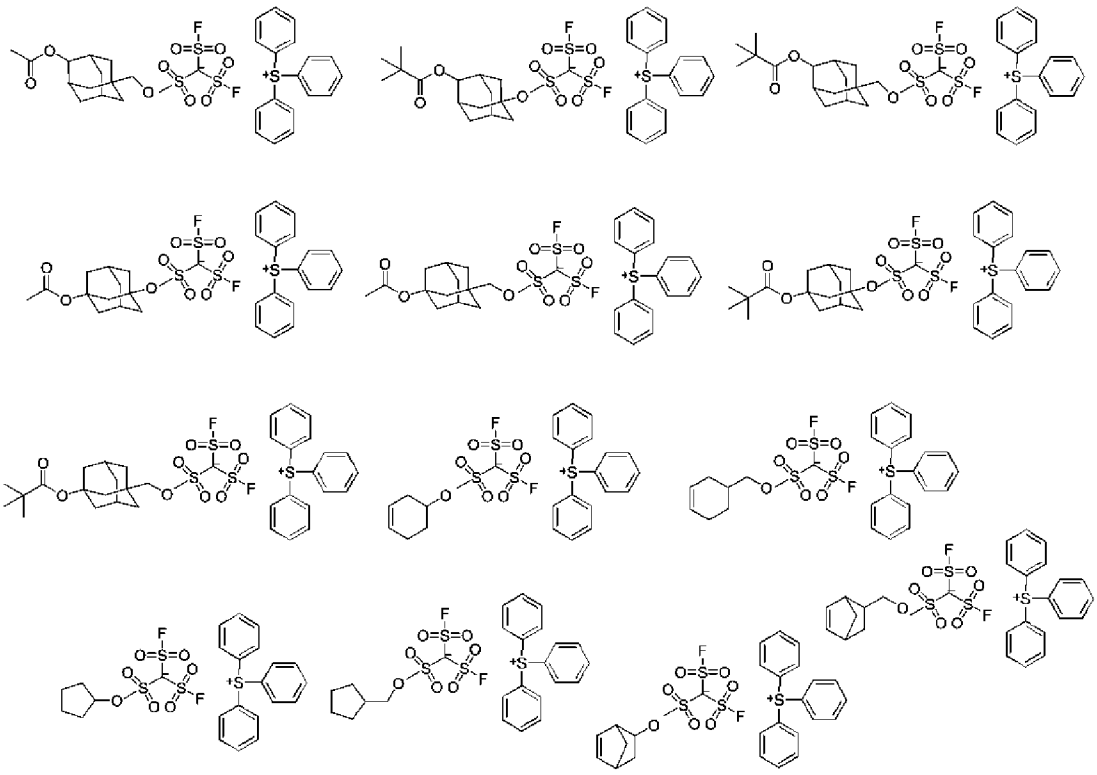


[0049]

[化15]

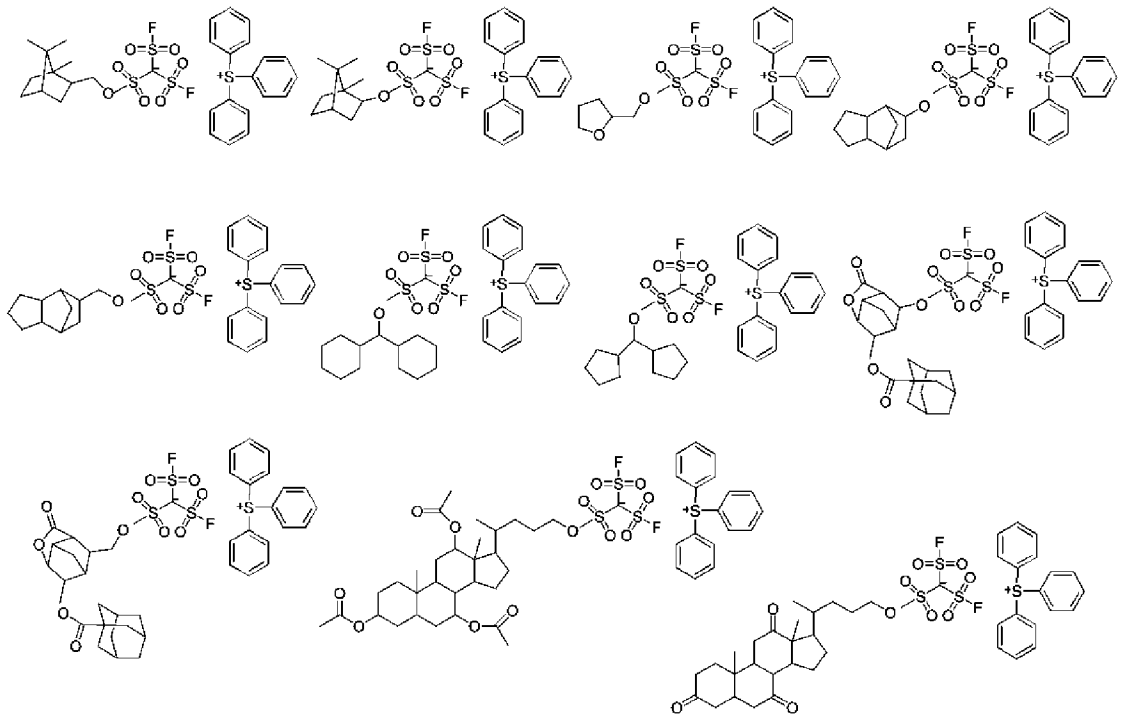


[0050] [化16]

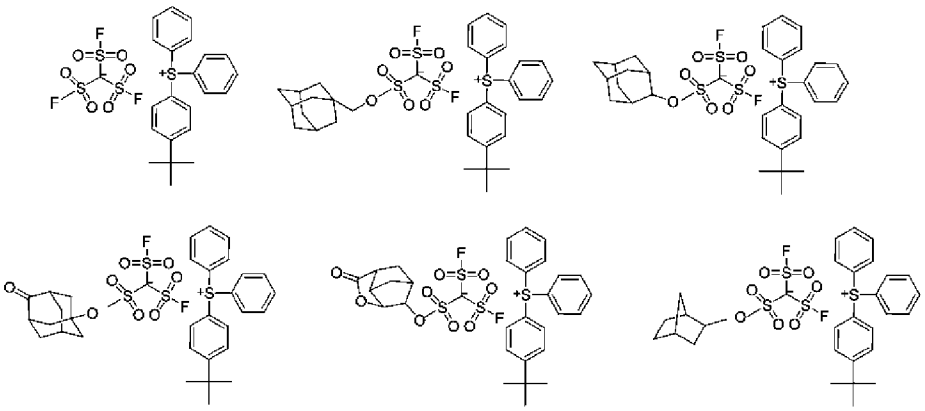


[0051]

[化17]

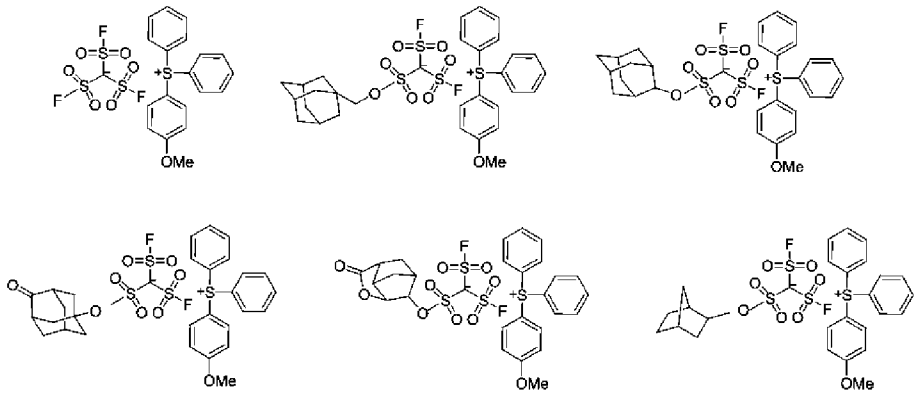


[0052] [化18]

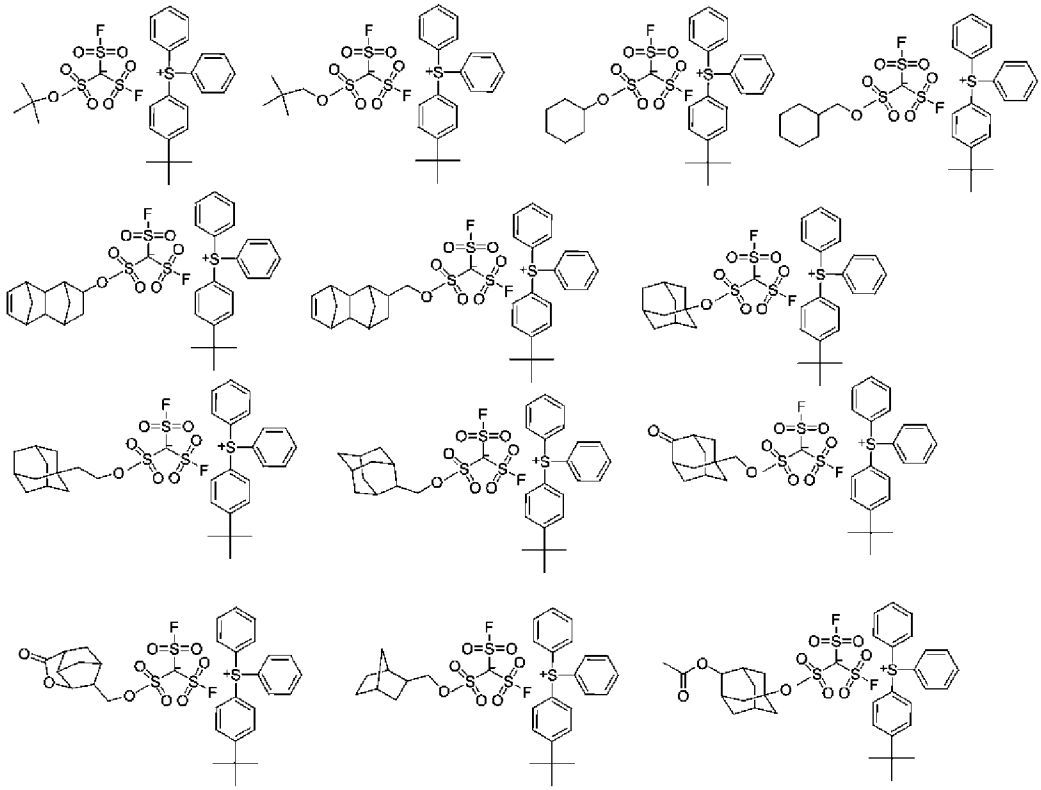


[0053]

[化19]

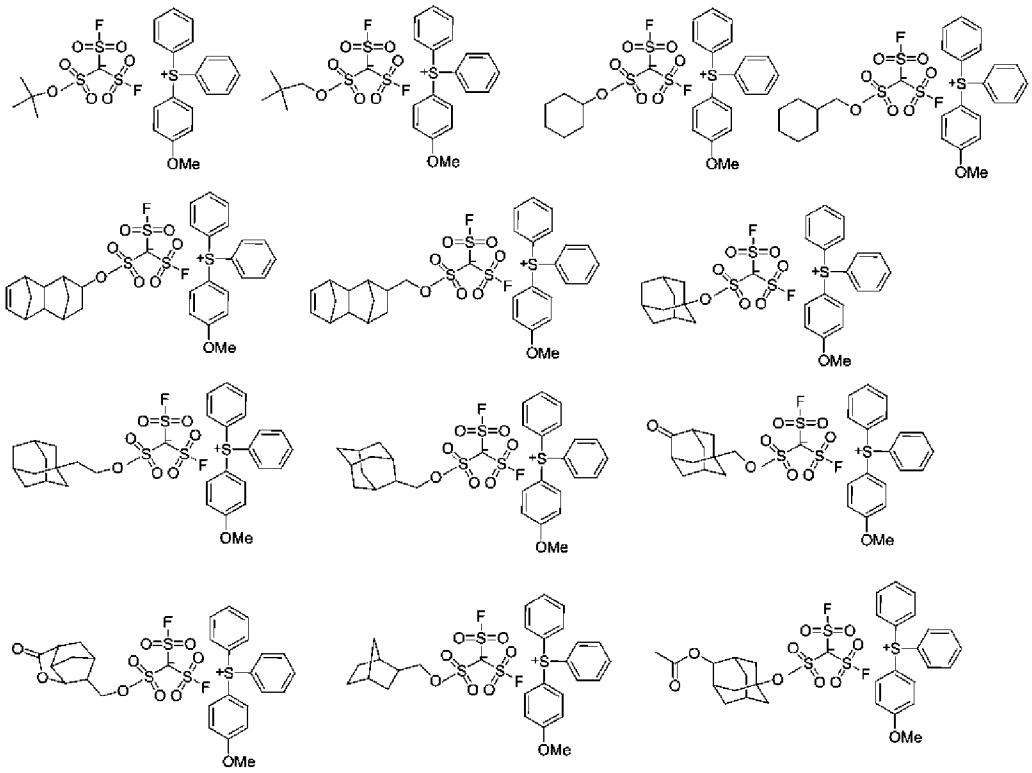


[0054] [化20]

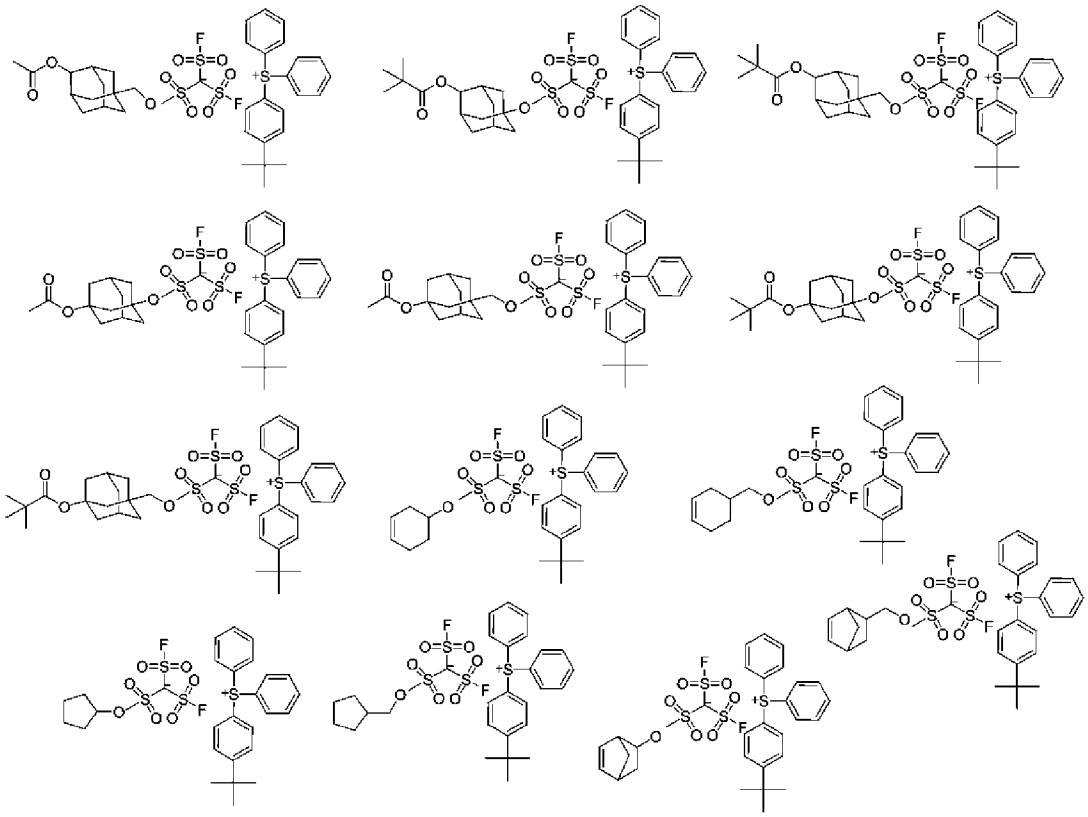


[0055]

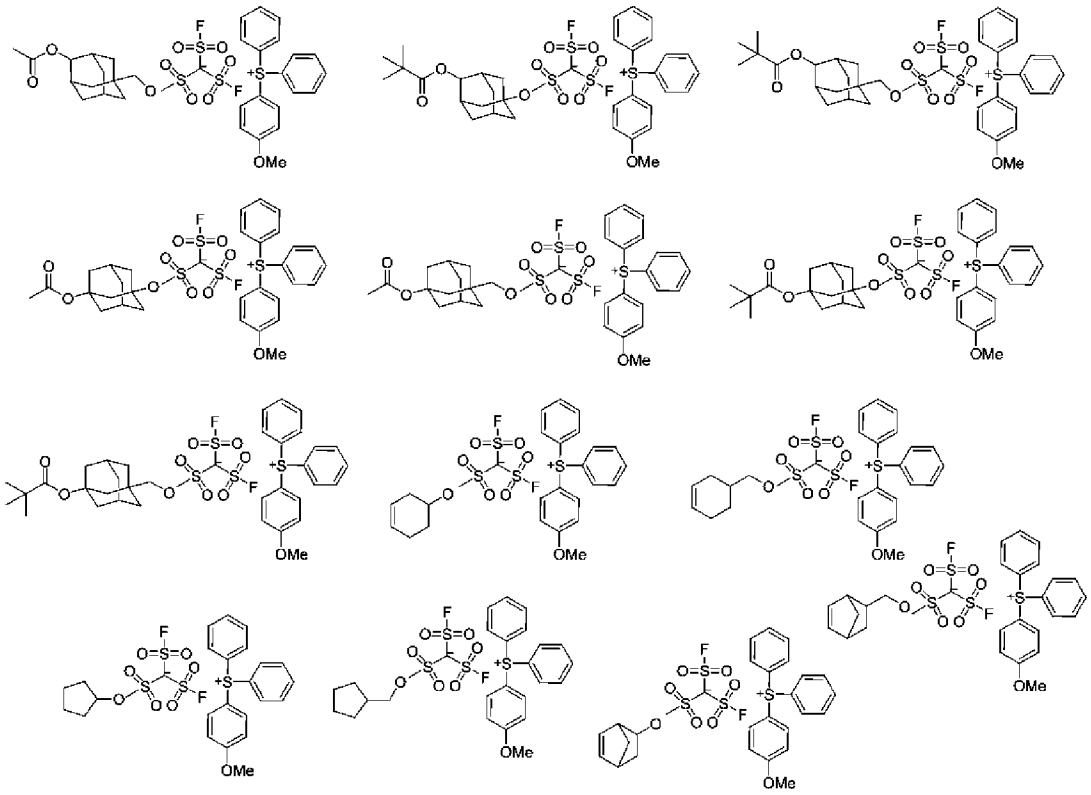
[化21]



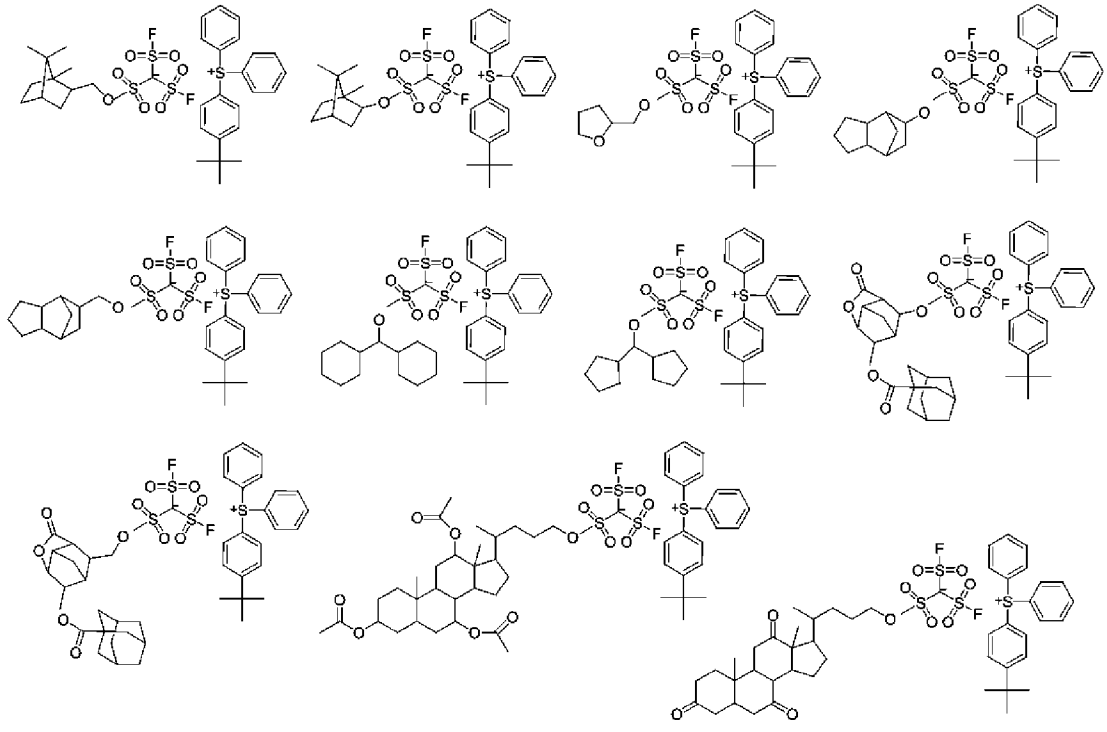
[0056] [化22]



[0057] [化23]

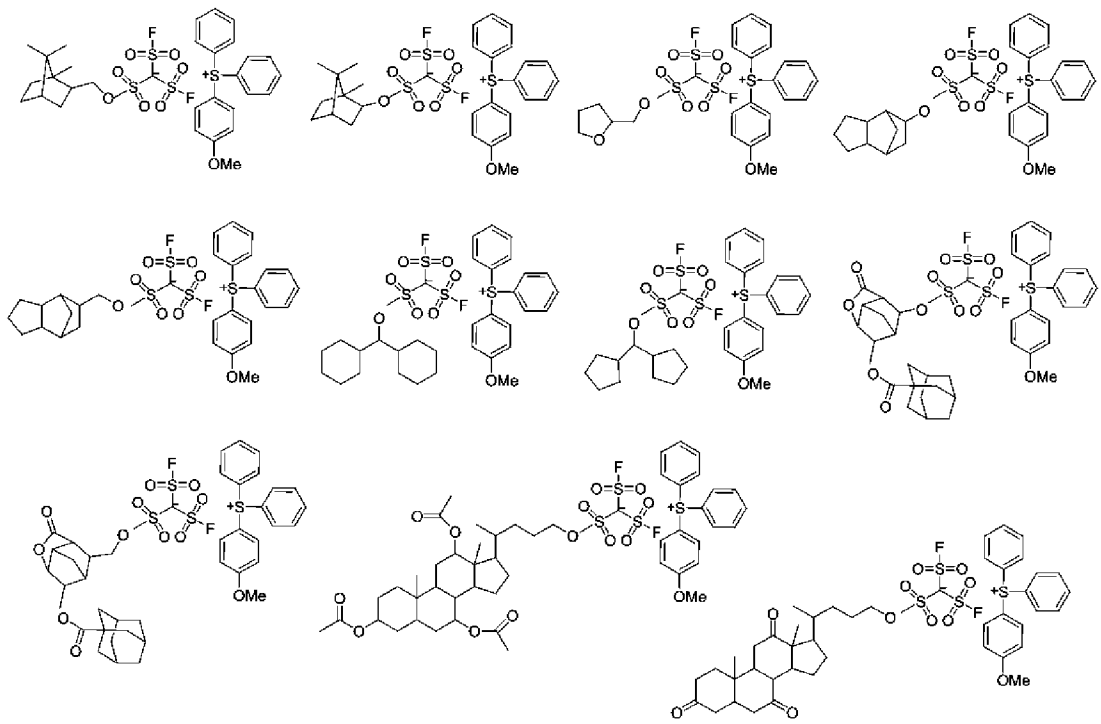


[0058] [化24]

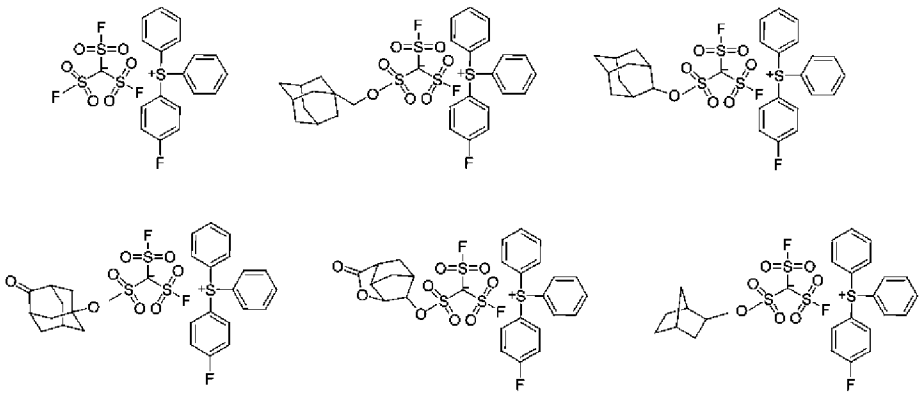


[0059]

[化25]

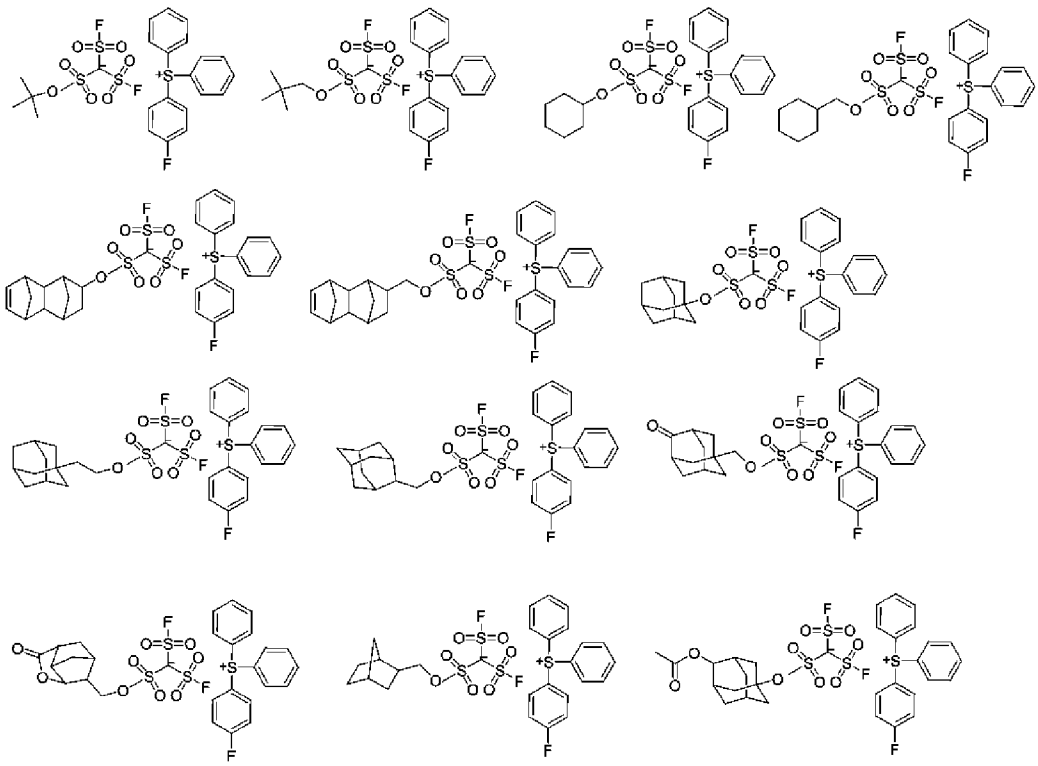


[0060] [化26]

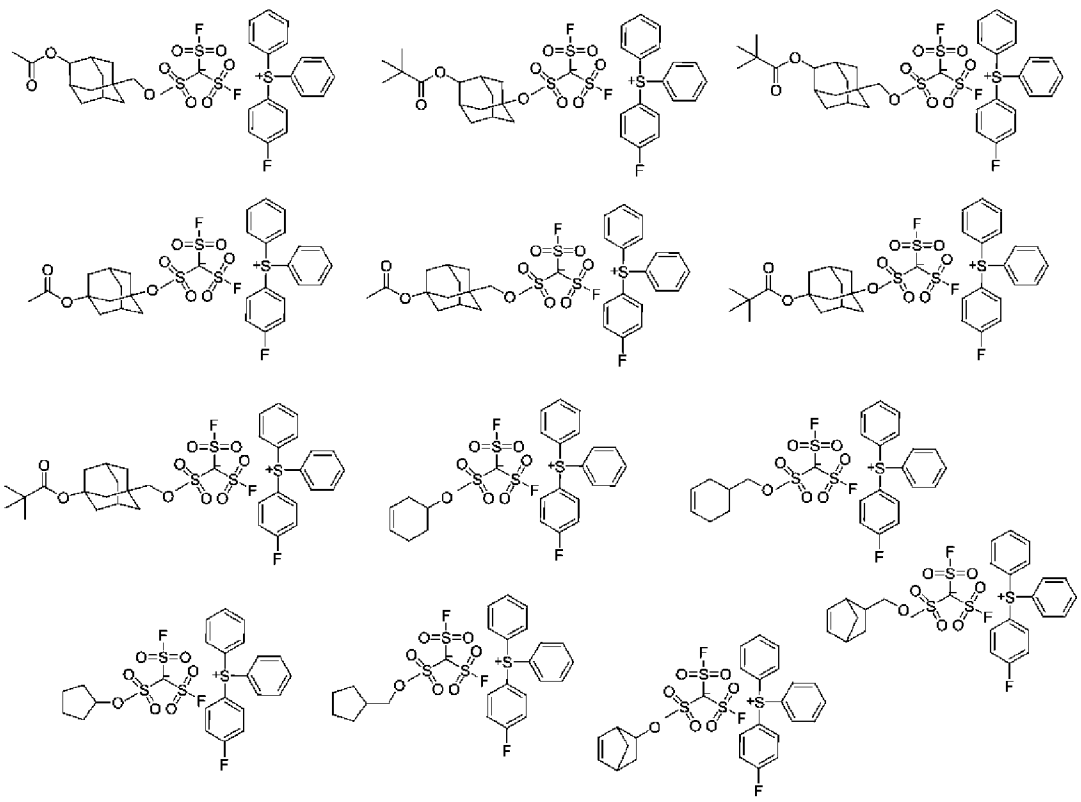


[0061]

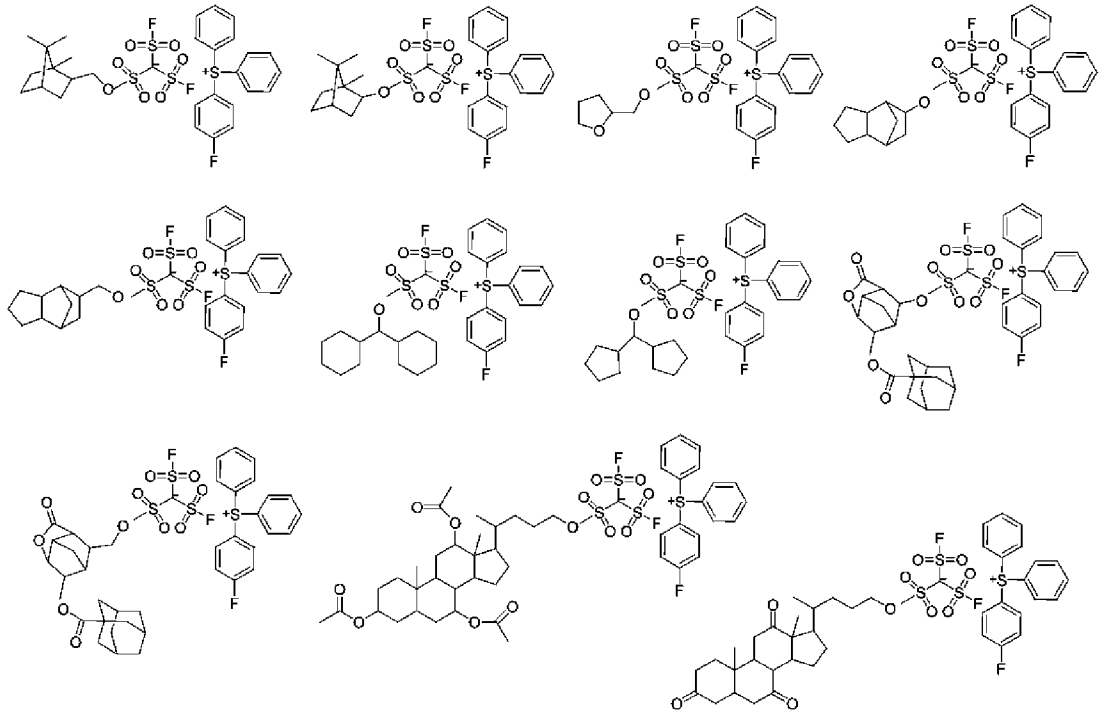
[化27]



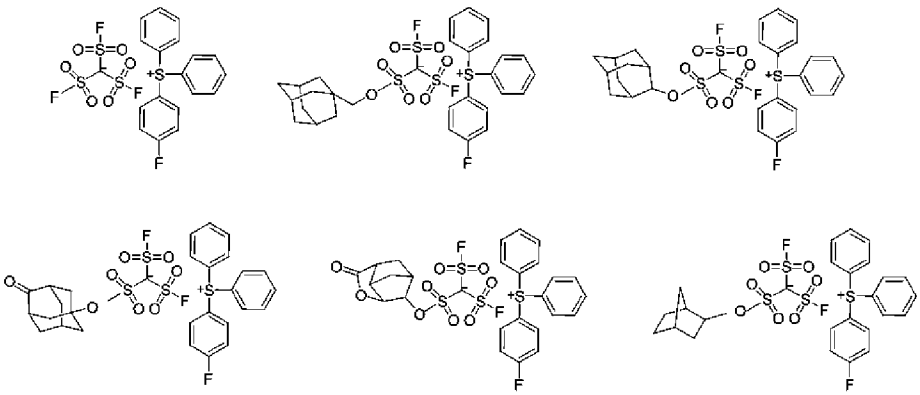
[0062] [化28]



[0063] [化29]

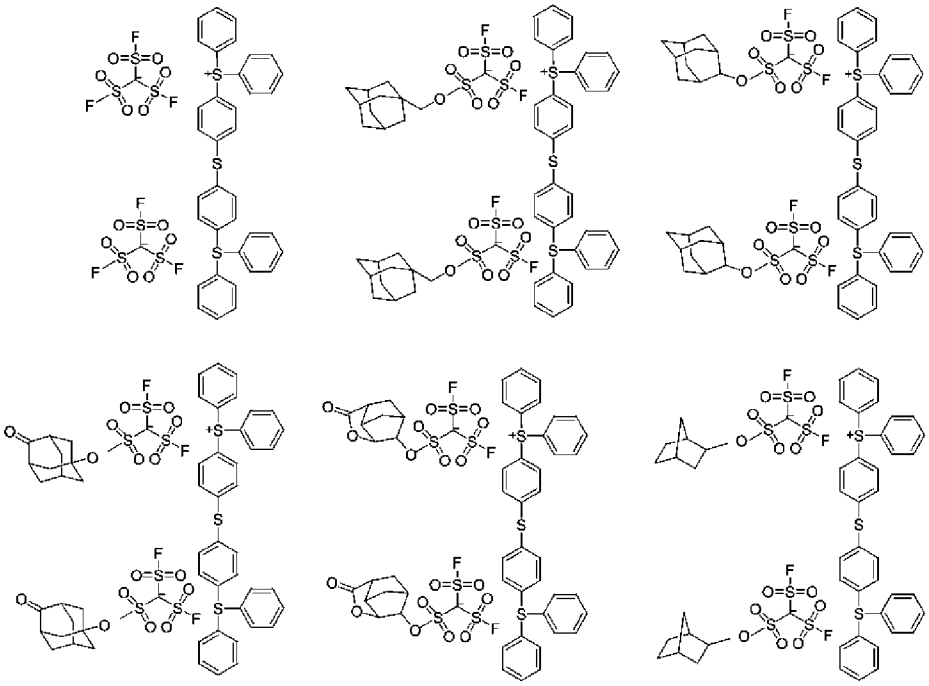


[0064] [化30]

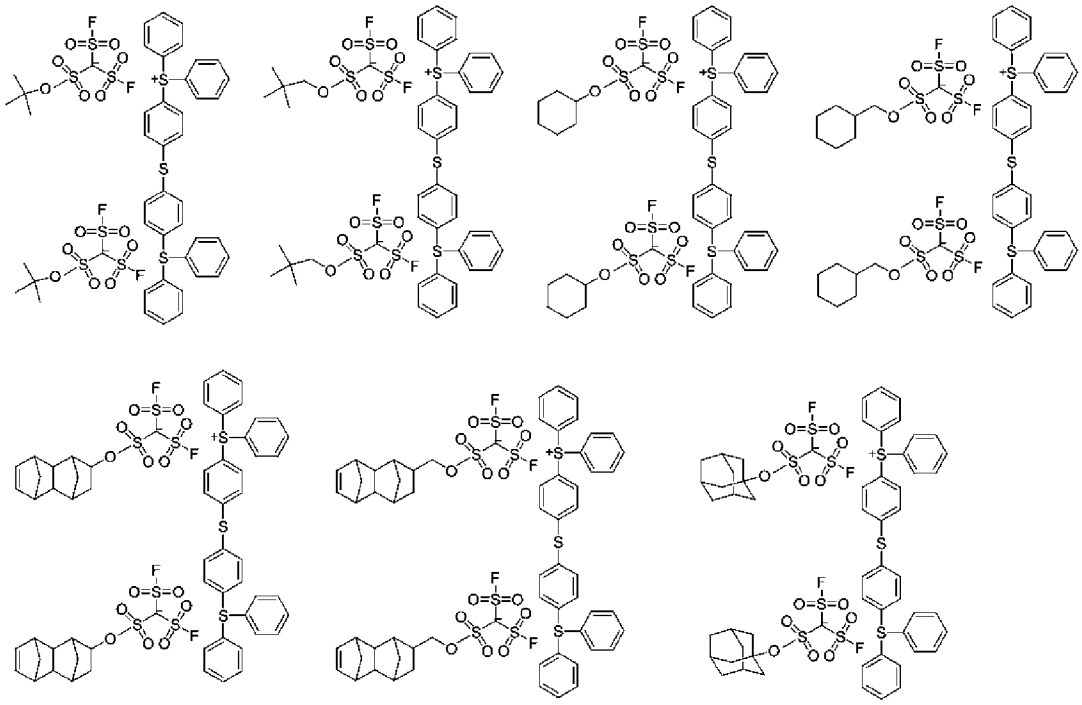


[0065]

[化31]

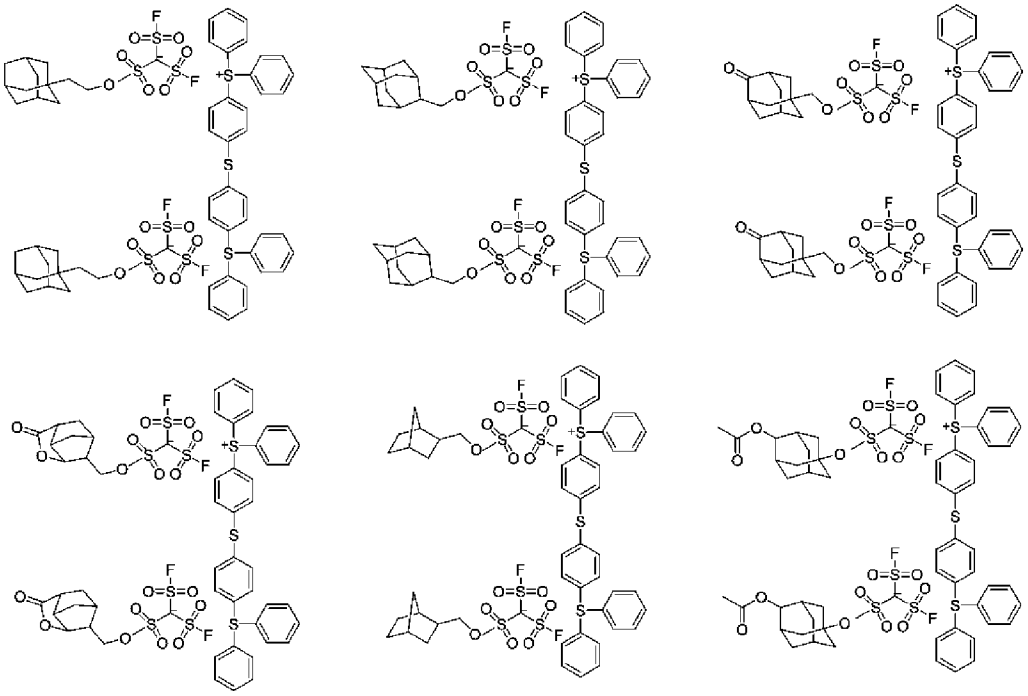


[0066] [化32]

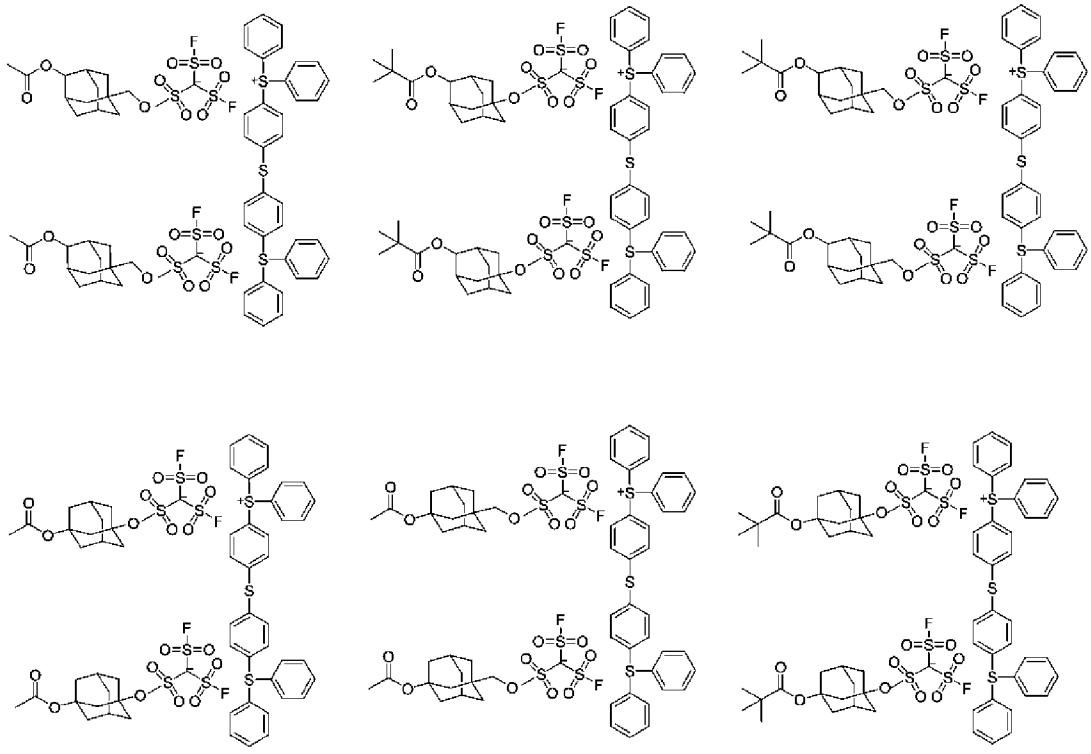


[0067]

[化33]

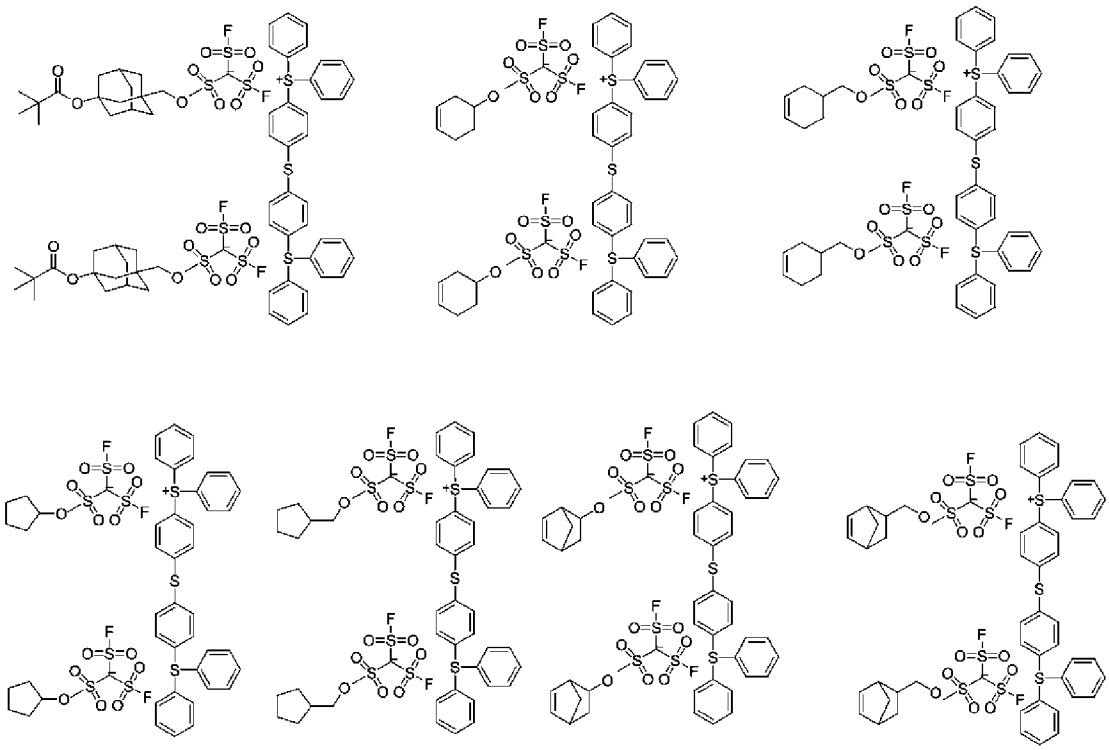


[0068] [化34]

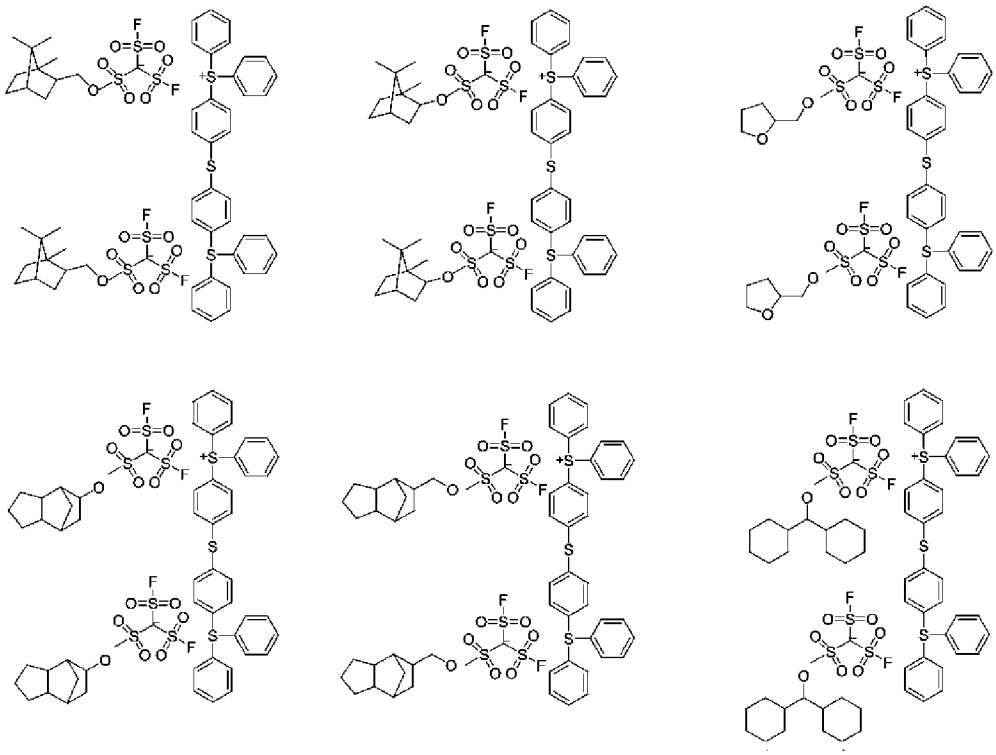


[0069]

[化35]

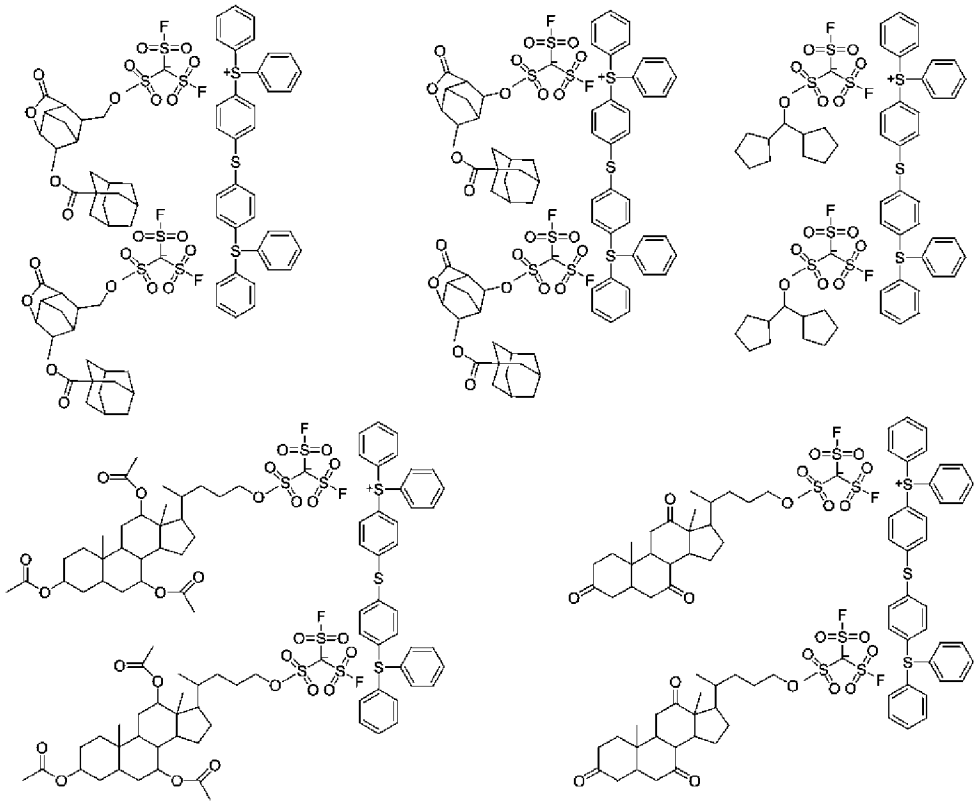


[0070] [化36]

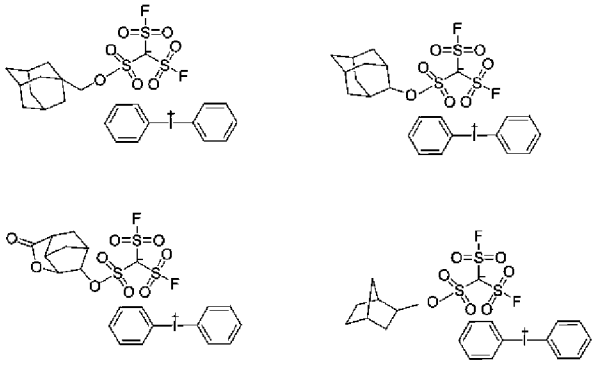


[0071]

[化37]

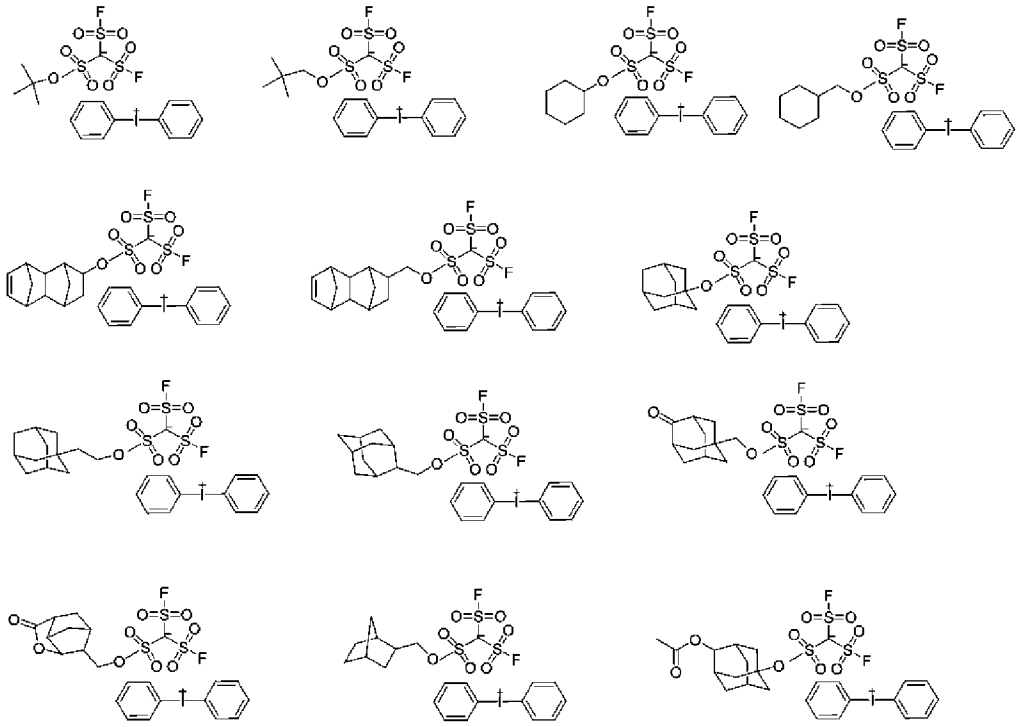


[0072] [化38]

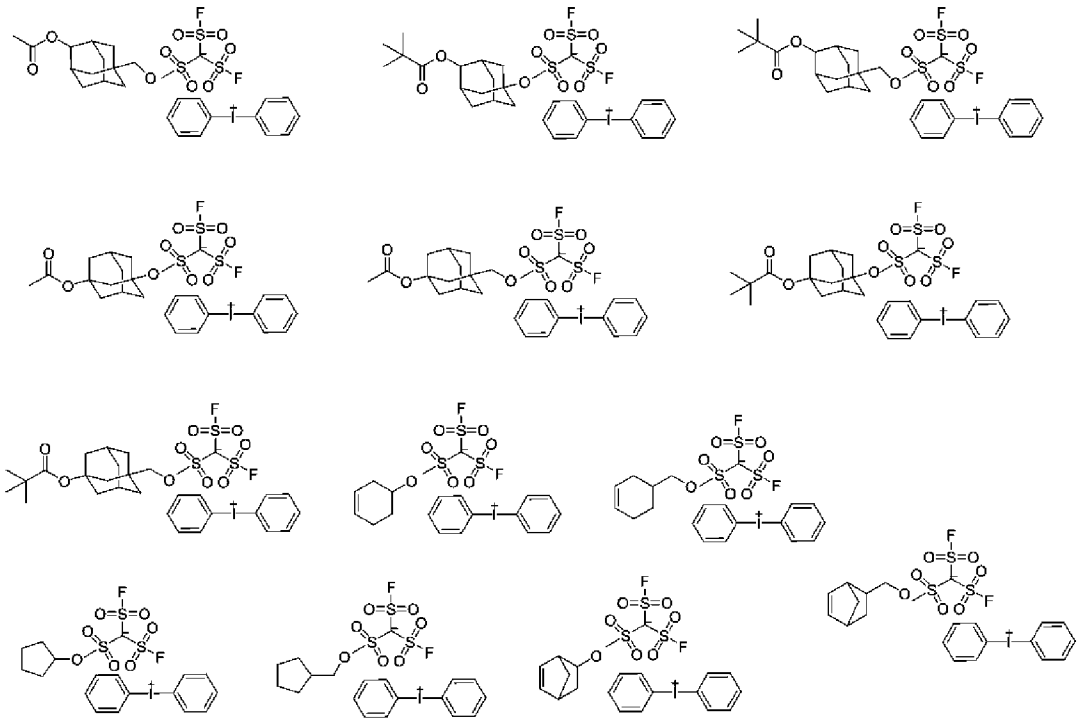


[0073]

[化39]

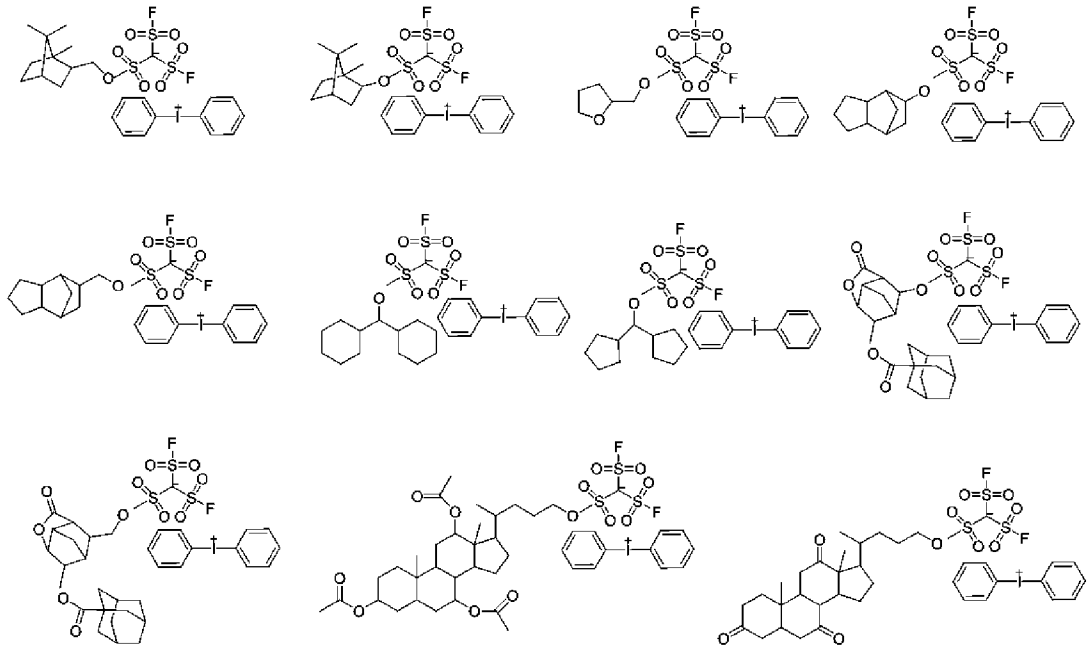


[0074] [化40]

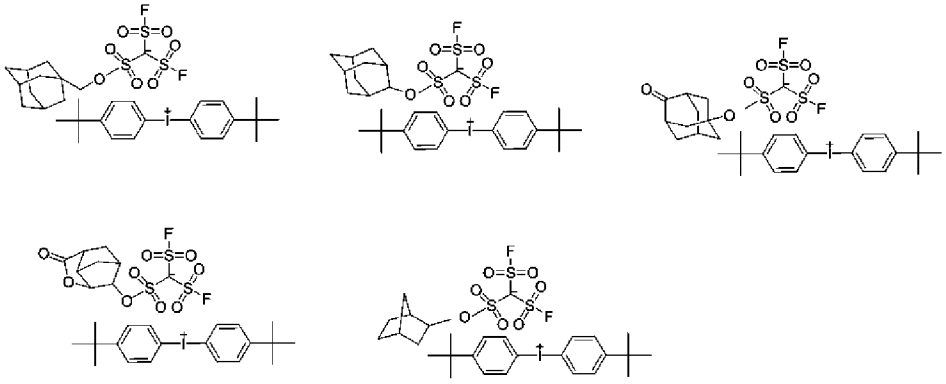


[0075]

[化41]

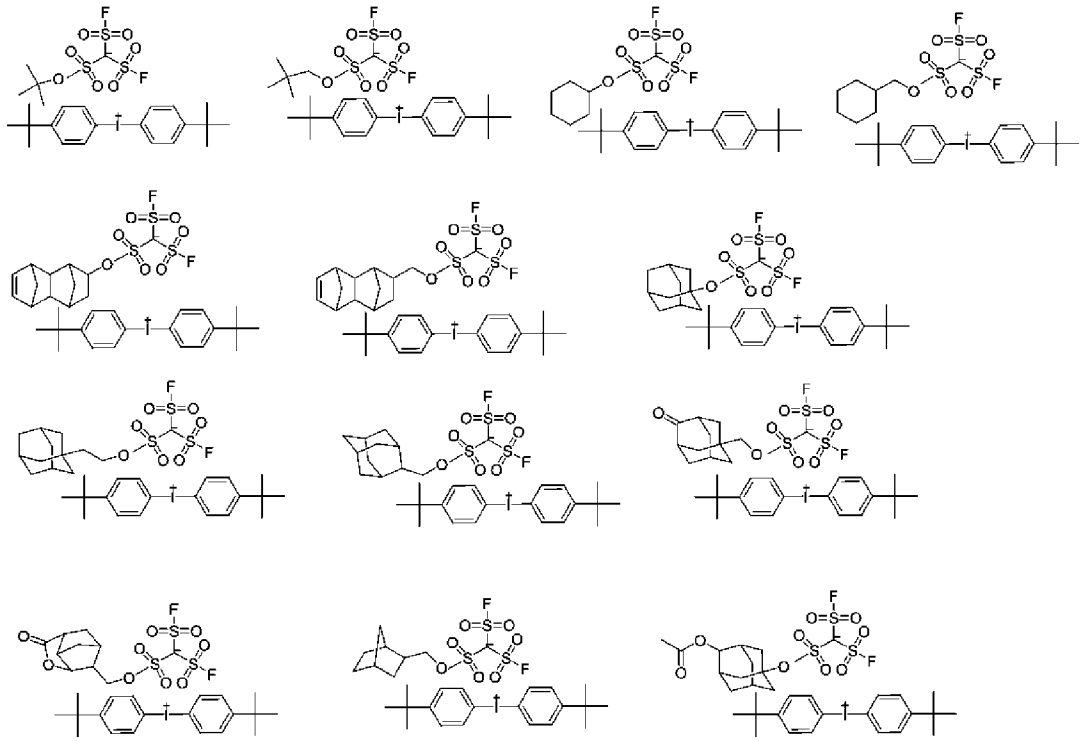


[0076] [化42]

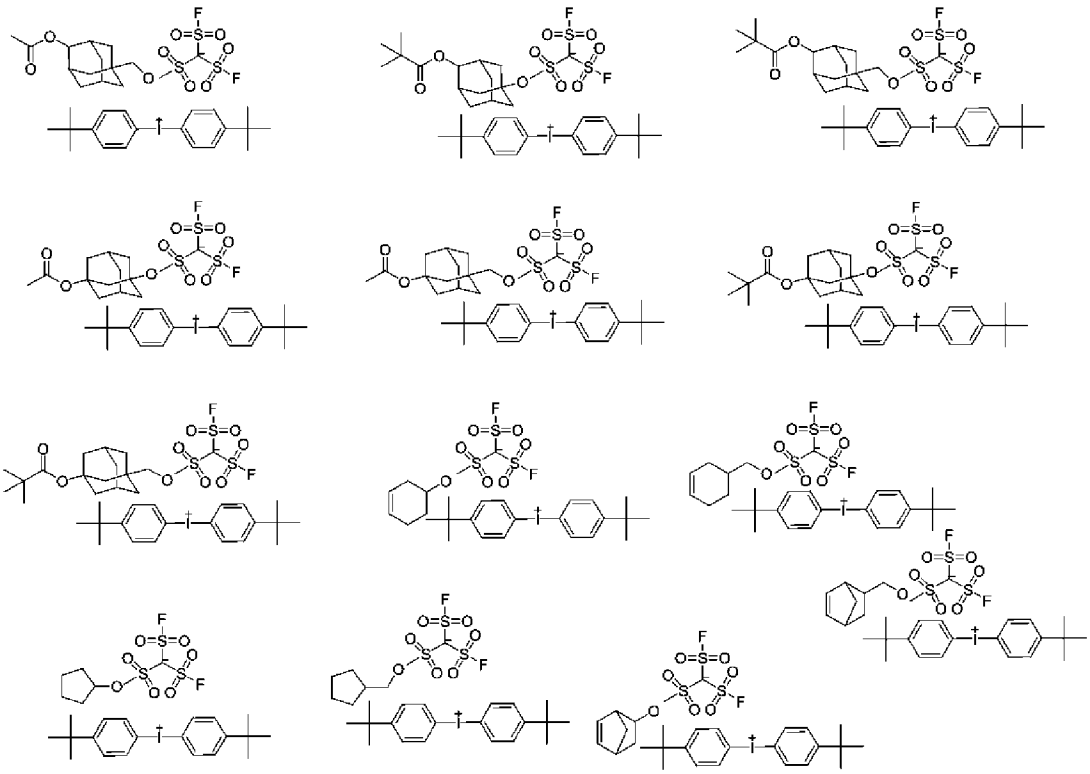


[0077]

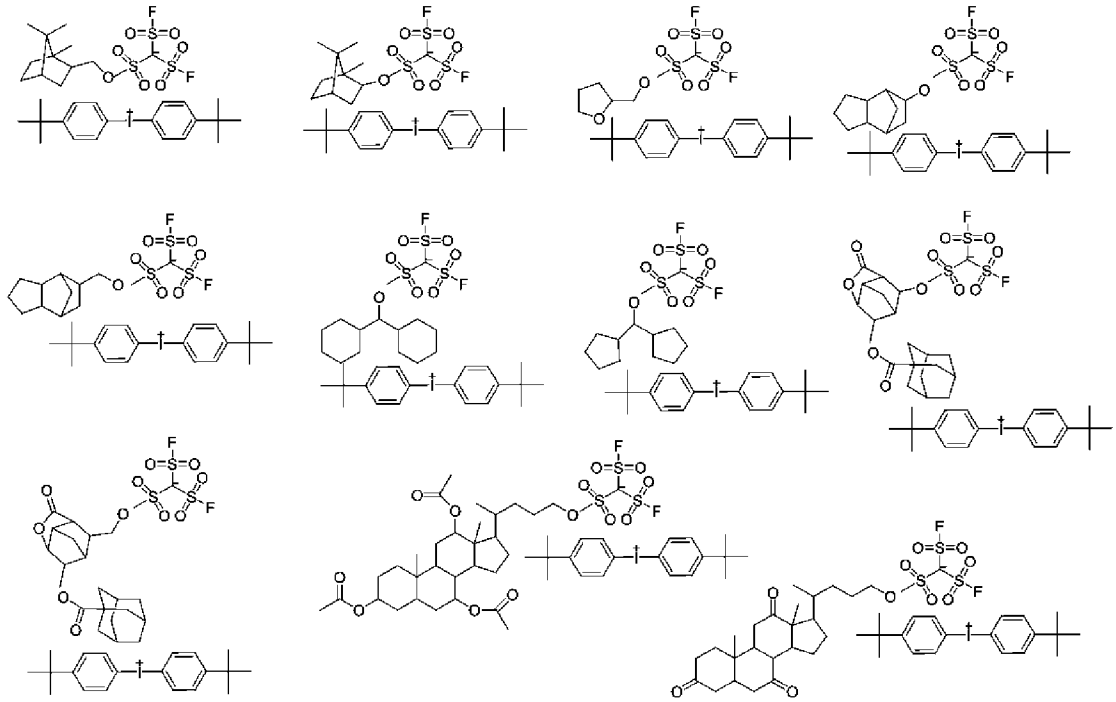
[化43]



[0078] [化44]



[0079] [化45]



[0080] 感放射線性樹脂組成物は、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を１のみ含んでもよいし、２以上含んでもよい。

一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤の使用量は、感度やその他の性能を勘案して適宜調整すればよい。感放射線性樹脂組成物中の不揮発成分中の一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤の濃度は、典型的には１～５０質量％、好ましくは２～４０質量％である。

[0081] 以下、感放射線性樹脂組成物の具体的態様として、第１実施形態と第２実施形態を説明する。

[0082] ＜感放射線性樹脂組成物（第１実施形態）＞

第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、前掲の一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤と、酸の作用により分解して現像液に対する溶解性が変化する樹脂と、を含む。

一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤については既に詳述されたため、改めての説明はしない。

[0083] （酸分解性樹脂）

第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解して現像液に対する溶解性が変化する樹脂を含有する。本明細書では、「酸の作用により分解して現像液に対する溶解性が変化する樹脂」を「酸分解性樹脂」と表記することがある。

[0084] 酸分解性樹脂は、典型的には、樹脂の主鎖または側鎖、あるいは、主鎖および側鎖の両方に、酸の作用により分解して、アルカリ可溶性基等の極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する。通常、酸分解性樹脂は、酸の作用により分解する前には、現像液に不溶又は難溶である。

酸分解性基は、アルカリ可溶性基などの極性基を、酸の作用により分解し脱離する基で保護した構造を有することが好ましい。極性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、アルコール性ヒドロキシ基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。好ましい極性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基が挙げられる。

[0085] 酸分解性基として好ましい基は、これらの極性基（アルカリ可溶性基等）の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、－Ｃ（Ｒ^{36}）（Ｒ^{37}）（Ｒ^{38}）、－Ｃ（Ｒ^{36}）（Ｒ^{37}）（ＯＲ^{39}）、－Ｃ（Ｒ^{01}）（Ｒ^{02}）（ＯＲ^{39}）等を挙げることができる。これらの一般式中、Ｒ^{36}～Ｒ^{39}は、各々独立に、アルキル基、単環または多環の脂環式基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。Ｒ^{36}とＲ^{37}とは、互いに結合して環を形成してもよい。Ｒ^{01}～Ｒ^{02}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

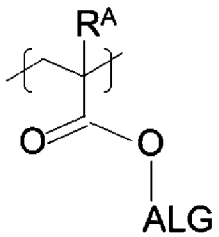
[0086] 後掲のパターン形成方法において、ＡｒＦエキシマレーザーから発せられる光（波長１９３ｎｍ）によりパターニングを行う場合、酸分解性樹脂は、ベンゼン環などの芳香族構造を実質的に含まない樹脂であることが好ましい。芳香族構造は波長１９３ｎｍの光を吸収してしまうためである。ここで「芳香族構図を実質的に含まない」とは、例えば、芳香族構造を有する構造単位が、樹脂の全構造単位中５ｍｏｌ％以下であることをいう。

[0087] ＡｒＦエキシマレーザーから発せられる光（波長１９３ｎｍ）によりパターニングを行う場合、酸分解性樹脂は、（メタ）アクリル系樹脂を含むことが好ましい。なお、エッチング耐性の点で、（メタ）アクリル系樹脂は脂環式骨格を含むことが好ましい。

[0088] 酸分解性樹脂としての（メタ）アクリル系樹脂は、好ましくは、（ｉ）酸分解性基を有する構造単位、（ｉｉ）ラクトン構造を有する構造単位、（ｉｉｉ）ヒドロキシ基を有する構造単位などを有する。

[0089] （ｉ）酸分解性基を有する構造単位としては、例えば以下一般式（Ｕ１）で表される構造単位を挙げることができる。

[0090] [化46]



（U1）

[0091] 一般式（Ｕ１）中、

R^Aは、水素原子またはメチル基であり、

ＡＬＧは、酸で脱離する基である。

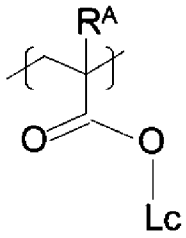
[0092] ＡＬＧの酸で脱離する基として好ましくは、前述の－Ｃ（R^{36}）（R^{37}）（R^{38}）で表される基を挙げることができる。

[0093] （メタ）アクリル系樹脂中の酸分解性基を有する構造単位の比率は、例えば１０～９０ｍｏｌ％、好ましくは２０～８０ｍｏｌ％である。（メタ）アクリル系樹脂は、２以上の酸分解性基を有する構造単位を有していてもよい

。

[0094] （ｉｉ）ラクトン構造を有する構造単位としては、例えば以下一般式（Ｕ２）で表される構造単位を挙げることができる。

[0095] [化47]



（U2）

[0096] 一般式（Ｕ２）中、

R^Aは、水素原子またはメチル基であり、

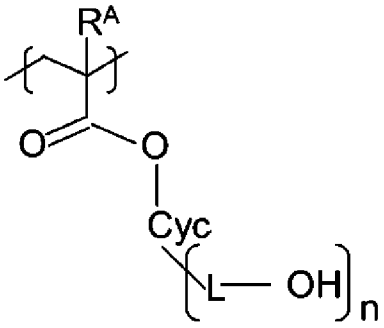
Ｌｃは、ラクトン骨格を含む基である。

[0097] ラクトン骨格としては、γ－ブチロラクトン骨格、ノルボルナンラクトン骨格（ノルボルナン２，６－ラクトン骨格）などを挙げることができる。

[0098] （メタ）アクリル系樹脂中のラクトン構造を有する構造単位の比率は、例えば１０～９０ｍｏｌ％、好ましくは２０～８０ｍｏｌ％である。（メタ）アクリル系樹脂は、２以上のラクトン構造を有する構造単位を有していてもよい。

[0099] （ｉｉｉ）ヒドロキシ基を有する構造単位としては、例えば以下一般式（Ｕ３）で表される構造単位を挙げることができる。

[0100] [化48]



(U3)

[0101] 一般式（Ｕ３）中、

R^Aは、水素原子またはメチル基であり、

Ｃｙｃは、脂環式炭化水素からｎ＋１個の水素原子を除いた基であり、

Ｌは単結合または２価の連結基であり、

ｎは１または２である。

[0102] Ｃｙｃの骨格を構成する脂環式炭化水素としては、アダマンタン、ノルボルナンなどを好ましく挙げることができる。

Ｌが２価の連結基である場合、Ｌとしては、直鎖または分岐のアルキレン基などを挙げることができる。

Ｌはフッ素置換されていてもよい。具体的には、Ｌは－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－であることができる。Ｌが－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－である場合、－ＯＨの水素原子は解離しやすくなる。つまりこの場合は－ＯＨはアルカリ可溶性基として機能しうる。

ｎが２である場合、２つのＬは同じであっても異なっていてもよい。

[0103] （メタ）アクリル系樹脂中のヒドロキシ基を有する構造単位の比率は、例えば１０～９０ｍｏｌ％、好ましくは２０～８０ｍｏｌ％である。（メタ）アクリル系樹脂は、２以上のヒドロキシ基を有する構造単位を有していてもよい。

[0104] 酸分解性樹脂としての（メタ）アクリル系樹脂は、上記（ｉ）～（ｉｉｉ）以外のその他の構造単位を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0105] （メタ）アクリル系樹脂とは別に、ポリヒドロキシスチレン系樹脂を酸分解性樹脂として用いることもできる。ポリヒドロキシスチレン系樹脂は、ＫｒＦエキシマレーザーから発せられる光（波長２４８ｎｍ）によりパターニングを行う場合、や、ＥＵＶ光または電子線によりパターニングを行う場合に好ましく用いられる。

ポリヒドロキシスチレン系樹脂として具体的には、（ｉ）ヒドロキシスチレン構造単位と、酸分解性基で保護されたヒドロキシスチレン構造単位と、を有する樹脂、（ｉｉ）ヒドロキシスチレン構造単位と、前掲の一般式（Ｕ１）で表される構造単位と、を有する樹脂などを挙げることができる。

[0106] カリックスアレーン系樹脂を酸分解性樹脂として用いることもできる。カ

リックスアレーン系樹脂もＫｒＦエキシマレーザーから発せられる光（波長２４８ｎｍ）によりパターニングを行う場合、や、ＥＵＶ光または電子線によりパターニングを行う場合に好ましく用いられる。カリックスアレーン系樹脂として具体的には、（ｉ）フェノール系ヒドロキシ基構造単位と、酸分解性基で保護されたフェノール系ヒドロキシ基構造単位と、を有する樹脂などを挙げることができる。

[0107] 酸分解性樹脂の重量平均分子量は、例えば１０００～１００００００、好ましくは２０００～５００００である。酸分解性樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、例えば１．０～２．５、好ましくは１．０～２．０である。

酸分解性樹脂の重量平均分子量および分散度は、例えば、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めることができる。

[0108] 第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、酸分解性樹脂を１のみ含んでもよいし、２以上含んでもよい。

酸分解性樹脂の量は、感放射線性樹脂組成物の不揮発成分中、例えば３０～９９質量％、好ましくは５０～９５質量％である。

[0109]（クエンチャー）

第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、好ましくは、クエンチャー、すなわち、酸発生剤から発生した酸を失活させる機能を有する成分を含んでもよい。クエンチャーを用いることで、樹脂膜中での酸の過度な移動が抑えられるため、高解像度化やラインエッジラフネスの低減などにつながる。

[0110] クエンチャーは、例えば塩基性化合物であり、具体的には含窒素塩基性化合物であることができる。

クエンチャーとして具体的には、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができる。また、イミダゾール構造を有する化合物、ジアザビシクロ構造を有する化合物、オニウムヒドロキシド構

造を有する化合物、オニウムカルボキシレート構造を有する化合物、トリアルキルアミン、アルキルアミン誘導体、アニリン誘導体等を挙げることができる。さらに、フォトレジストの分野においていわゆる「光分解性塩基」「光崩壊性塩基」として知られている化合物を、クエンチャーとして用いることも可能である。

[0111] クエンチャーを用いる場合は、１のみのクエンチャーを用いてもよいし、２以上のクエンチャーを用いてもよい。

クエンチャーを用いる場合、その量は、感放射線性樹脂組成物の不揮発成分中、例えば０．１～１０質量％、好ましくは０．５～５質量％である。

[0112] （溶剤）

第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、通常、溶剤を含む。換言すると、第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解または分散したものである。

[0113] 酸発生剤や酸分解性樹脂の溶解性や安定性の観点から、溶剤は、典型的には有機溶剤を含む。同様の観点から、溶剤は水を含まないことが好ましい。ただし、空気中の水分に由来して非意図的に混入する微量の水は許容される場合がある。

[0114] 有機溶剤として具体的には、ケトン類、アルコール類、多価アルコール類およびその誘導体、エーテル類、エステル類、芳香族系溶剤、フッ素系溶剤などを挙げることができる。

[0115] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソペンチルケトン、２－ヘプタノンなどを挙げることができる。

[0116] アルコール類としては、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ｎ－ペンタノール、イソペンタノール、ｔｅｒｔ－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、２，３－ジメチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘキシサノール、ｎ－ヘプタノール、２－ヘプタノール、ｎ－オクタノール、ｎ－デカノール、ｓ－アミルアルコール、ｔ

－アミルアルコール、イソアミルアルコール、２－エチル－１－ブタノール、ラウリルアルコール、ヘキシルデカノール、オレイルアルコールなどを挙げることができる。

[0117] 多価アルコール類及びその誘導体としては、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、エチレングルコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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）、ジプロピレングリコールまたは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、モノフェニルエーテルなどを挙げることができる。

[0118] エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどを挙げることができる。

[0119] エステル類としては乳酸メチル、乳酸エチル（ＥＬ）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、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、γ－ブチロラクトンなどを挙げることができる。

[0120] 芳香族系溶剤としては、キシレン、トルエンなどを挙げることができる。

[0121] フッ素系溶剤としては、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどを挙げることができる。

[0122] 溶剤を用いる場合、１のみの溶剤を用いてもよいし、２以上の溶剤を用いてもよい。

溶剤の使用量は、所望の厚みの膜を設ける観点などから、不揮発成分濃度が、例えば１～６０質量％、好ましくは５～５０質量％となる量で用いることができる。

[0123] （その他任意成分）

第１実施形態の感放射線性樹脂組成物は、上記以外の任意成分を含んでもよいし、含まなくてもよい。

任意成分としては、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤以外の酸発生剤、界面活性剤（フッ素系が好ましい）、酸化防止剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば低分子のフェノール化合物やカルボン酸）などを挙げることができる。

また、第１実施形態の感放射線性樹脂組成物を液浸露光に適用する場合には、撥水性ポリマーを用いてもよい。好ましい撥水性ポリマーとしてはフッ素含有ポリマーやケイ素含有ポリマーが知られている。

[0124] ＜感放射線性樹脂組成物（第２実施形態）＞

第２実施形態の感放射線性樹脂組成物は、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤と、酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分と、を含む。

第２実施形態の感放射線性樹脂組成物において、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤の具体的態様や好ましい使用量などは、＜感放射線性樹脂組成物＞の項に記載の通りである。

[0125] 酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分としては、通常、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤との組み合わせが考えられる。アルカリ可溶性樹脂とは、後述する現像液としてのアルカリ水溶液に可溶であり、難溶でも不溶でもない樹脂のことである。

[0126] アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン－ピロガロール樹脂、ｏ－ポリヒドロキシスチレン、ｍ－ポリヒドロキシスチレン、ｐ－ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン－Ｎ－置換マレイミド共重合体、ｏ／ｐ－及びｍ／ｐ－ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部Ｏ－アルキル化物（例えば、５～３０モル％のＯ－メチル化物、Ｏ－（１－メ

トキシ）エチル化物、Ｏ－（１－エトキシ）エチル化物、Ｏ－２－テトラヒドロピラニル化物、Ｏ－（ｔ－ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくはＯ－アシル化物（例えば、５～３０モル％のｏ－アセチル化物、Ｏ－（ｔ－ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－ヒドロキシスチレン共重合体、α－メチルスチレン－ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができる。

[0127] 特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、ｏ－ポリヒドロキシスチレン、ｍ－ポリヒドロキシスチレン、ｐ－ポリヒドロキシスチレン、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部Ｏ－アルキル化、もしくはＯ－アシル化物、スチレン－ヒドロキシスチレン共重合体、α－メチルスチレン－ヒドロキシスチレン共重合体である。

[0128] アルカリ可溶性樹脂を用いる場合、１のみのアルカリ可溶性樹脂を用いてもよいし、２以上のアルカリ可溶性樹脂を用いてもよい。

[0129] 架橋剤は、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物である限り特に限定されない。具体的には以下の（１）～（３）を好ましく挙げることができる。これらに該当する具体的化合物は、例えば特開２００４－１１７６８８号公報の段落０２０８～０２０９に記載されている。

（１）フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体

（２）Ｎ－ヒドロキシメチル基、Ｎ－アルコキシメチル基、Ｎ－アシルオキシメチル基を有する化合物

（３）エポキシ基を有する化合物

[0130] ちなみに、架橋剤がアルコキシメチル基を有する場合、アルコキシメチル基の炭素数は６個以下が好ましい。また、架橋剤がアシルオキシメチル基を有する場合、アシルオキシメチル基の炭素数は６個以下が好ましい。

[0131] 架橋剤を用いる場合、１のみの架橋剤を用いてもよいし、２以上の架橋剤を用いてもよい。

[0132] 諸性能のバランスを考慮し、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤の比率は適宜調整すればよい。アルカリ可溶性樹脂１００質量部に対して、架橋剤の量は、例えば５～５０質量部、具体的には１０～４０質量部であることができる。

[0133] 第２実施形態の感放射線性樹脂組成物の不揮発成分中の、酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分（典型的にはアルカリ可溶性樹脂および架橋剤）の比率は、例えば５０～９５質量％、好ましくは６０～９０質量％である。

[0134] 第２実施形態の感放射線性樹脂組成物は、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤と、酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分のほか、種々の添加成分や溶剤を含むことができる。添加成分としては、＜感放射線性樹脂組成物（第１実施形態）＞の項で説明した、クエンチャーやその他任意成分などを挙げることができる。添加成分や溶剤の具体的態様や使用量については＜感放射線性樹脂組成物（第１実施形態）＞の項で説明したとおりである。

[0135] ＜パターン形成方法および電子デバイスの製造方法＞

（以下では、特に断らない限り、第１実施形態の感放射線性樹脂組成物と、第２実施形態の感放射線性樹脂組成物を、まとめて「感放射線性樹脂組成物」と記載する。）

[0136] 感放射線性樹脂組成物を用いて、パターンを形成することができる。具体的には、

・感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成することと、

・その膜に放射線を照射することと、

・放射線が照射されたその膜を現像すること、

により、パターンを形成することができる。

[0137] また、形成されたパターンを、ドライエッチングやイオンインプランテーション、あるいは金属スパッターや金属メッキの際のマスクとして用いるなどして、電子デバイスを製造することができる。

[0138] 上記の膜形成、放射線の照射および現像について以下に簡単に説明する。

また、これら以外の任意または付随的な事項についても説明する。

[0139]（膜形成）

膜を形成する基板は特に限定されない。例えばガラス基板、シリコンウエハ、セラミック基板、アルミ基板、ＳｉＣウエハー、ＧａＮウエハー、銅基板、銅メッキ基板などを挙げることができる。基板は、未加工の基板であってもよいし、電極や素子が表面に形成された基板であってもよい。照射された光が基板で反射して解像性を悪化させることを抑える観点では、基板の表面には反射防止膜が設けられていることが好ましい。

[0140] 膜の形成方法は特に限定されない。電子デバイスの製造分野では、スピナーを用いた回転塗布が一般的だが、他の方法でもよい。例えば、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング、インクジェット法などでもよい。

[0141] 基板上に塗布された感放射線性樹脂組成物の乾燥は、典型的には加熱処理により行われる。加熱温度は、通常８０～２５０℃、好ましくは９０～２２０℃である。また、加熱の時間は、加熱装置により異なるが、ホットプレートを使用した場合、通常３０～３００秒、好ましくは４０～１８０秒程度、熱風式オーブンを使用した場合、通常５～６０分、好ましくは１０～３０分程度である。

[0142] 膜の厚みは、特に限定されず、適用するアプリケーションや最終的に得ようとするパターン等に応じて適宜調整すればよい。膜の厚みは、例えば５～５００ｎｍ、好ましくは１０～４００ｎｍ、より好ましくは１５～３００ｎｍである。

膜の厚みは、感放射線性樹脂組成物の不揮発成分濃度の調整や、塗布方法・塗布条件の変更などにより調整可能である。

[0143]（放射線の照射）

放射線の照射は、通常、適当なフォトマスクを介して放射線を膜に当てることで行われる。電子線のようにビーム径が小さい場合にはフォトマスクを用いない場合もある。

放射線の種類については、前述のとおりである。電子デバイス製造においては、ＫｒＦエキシマレーザーから発せられる波長２４８ｎｍの光、ＡｒＦエキシマレーザーから発せられる波長１９３ｎｍの光、波長１３．５ｎｍの極紫外光（ＥＵＶ光）、電子線、などが通常用いられる。

特に、ＡｒＦエキシマレーザーから発せられる波長１９３ｎｍの光を膜に照射する場合、高解像度化のため、液浸露光を適用することも可能である。この場合、撥水のためにトップコート膜を設けてもよい。

放射線の照射のための装置としては、コンタクトアライナー、ミラープロジェクション、ステッパー、スキャナーなどが挙げられる。

放射線の照射量は、膜中の光酸発生剤の量などにより適宜調整すればよいが、例えば１～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度である。

[0144] 必要に応じ、露光後かつ現像工程前に、膜を加熱することも可能である（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）。その温度は、例えば７０～１５０℃、好ましくは８０～１４０℃である。また、時間は、例えばホットプレートを使用した場合、通常３０～３００秒、好ましくは４０～１８０秒である。ＰＥＢをすることで、酸発生剤から発生した酸による樹脂の可溶化または不溶化反応を一層促進できるため、一層の高感度化などを期待することができる。

[0145] （現像）

放射線が照射された膜を、現像液で現像することで、パターンを得ることができる。現像は、例えば、浸漬法、パドル法、回転スプレー法などの方法で行うことができる。

[0146] 現像液としては、通常、アルカリ水溶液が用いられる。アルカリ水溶液として具体的には、（ｉ）水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ水溶液、（ｉｉ）エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン水溶液、（ｉｉｉ）テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの４級アンモニウム塩の水溶液などが挙げられ

る。

現像液としては、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が好ましい。テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの濃度は、好ましくは０．１～１０質量％であり、更に好ましくは０．５～５質量％である。

[0147] 第１実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成し、放射線の照射の後、アルカリ水溶液を用いた現像処理をすることで、通常、ポジ型のパターンを得ることができる。

第２実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成し、放射線の照射の後、アルカリ水溶液を用いた現像処理をすることで、通常、ネガ型のパターンを得ることができる。

[0148] 一方、現像液として、アルカリ水溶液ではなく有機溶剤系現像液（有機溶剤が９０質量％以上を占める現像液）を用いることも可能である。

第１実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成し、放射線の照射の後、有機溶剤系現像液を用いた現像処理をした場合、通常、ポジ型ではなくネガ型のパターンを得ることができる。アルカリ水溶液と有機溶剤系現像液とは、極性が逆であるためである。

第２実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成し、放射線の照射の後、有機溶剤系現像液を用いた現像処理をした場合には、通常、アルカリ水溶液による現像と同様、ネガ型のパターンを得ることができる。現像液に対する不溶化のメカニズムが、高分子量化であるため、現像液がアルカリ水溶液であっても有機溶剤系現像液であっても通常はネガ型のパターンが形成される。

有機溶剤系現像液を用いた現像処理については、特開２００８－２９２９７５号公報などに記載されている。有機溶剤系現像液としては、特に酢酸ブチル現像液が広く知られている。

[0149] 現像によりパターンを形成することができるが、現像の後、リンス液によりパターンおよび基板を洗浄することが好ましい。

現像液としてアルカリ水溶液を用いた場合、リンス液としては、超純水が

好適である。

現像液として有機溶剤系現像液を用いた場合、リンス液としては、アルコール系溶剤などの有機溶剤が好適である。

[0150] 得られたパターンは、例えば、電子デバイス製造において、ドライエッチング時のマスクや、イオンインプランテーションプロセスにおけるマスク、あるいは金属スパッターや金属メッキ用のマスクとして利用することができる。

[0151] ＜化合物、好ましくは酸発生剤＞

ここまで、「組成物」およびそれを用いたパターン形成方法および電子デバイスの製造方法の観点で、本発明者らによる新規技術の実施形態を説明してきた。

念のため述べておくと、本発明者らによる新規技術は、組成物として捉えられるだけでなく、化合物、好ましくは酸発生剤としても捉えることができる。つまり、前掲の一般式（ＡＧ１）で表される化合物（好ましくは酸発生剤）それ自体、新規であり、有用であり得る。

前掲の一般式（ＡＧ１）で表される化合物が酸発生剤である場合には、この化合物に外部刺激を与える（例えば放射線を照射する）ことで、酸を発生させることができる。

一般式（ＡＧ１）で表される化合物、好ましくは酸発生剤についての説明は、＜感放射線性樹脂組成物＞の項で十分に行ったので、改めての説明は割愛する。

[0152] ＜化合物、好ましくは酸発生剤またはその前駆体、の製造方法＞

一般式（ＡＧ１）で表される化合物（好ましくは酸発生剤またはその前駆体）は、有機合成化学における公知の技術・手法に基づき製造（合成）可能である。製造（合成）の条件や原料物質の具体例については後掲の合成例を参照されたい。

ちなみに、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤の「前駆体」としては、例えばカチオン部分が金属カチオンであるなどして、放射線に対する感応性

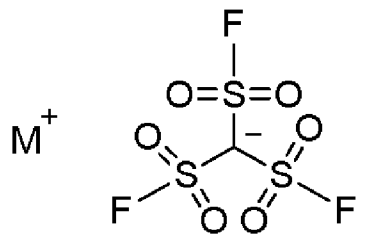
が実質的に無い化合物が挙げられる。

[0153] 製造（合成）の手順について簡潔に触れておく。一般式（ＡＧ１）で表される化合物は、例えば以下のような手順で製造（合成）することができる。なお、放射線による意図せぬ分解を防ぐため、以下手順の少なくとも一部は照明が適切に制御された条件下で行われることが好ましい。

[0154] （ｉ）発煙硫酸と無水酢酸とを反応させて、メタントリスルホン酸を合成する。

[0155] （ｉｉ－１）メタントリスルホン酸に、フッ素化剤（好ましくは求核型フッ素化剤）を反応させ、続けてフッ化カリウムなどの金属フッ化物を反応させる。このようにして以下一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物（酸発生剤の前駆体）を得ることができる。

[0156] [化49]



（Ｍ－ＦＳＭ）

[0157] 一般式（Ｍ－ＦＳＭ）中、M^+は、金属カチオンである。

金属カチオンは、K^+、Na^+などであることができるが、一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物が電気的中性である限り特に限定されない。

[0158] フッ素化剤は特に限定されないが、好ましいフッ素化剤として、ＵＢＥ株式会社の商品名ＦＬＵＯＬＥＡＤ（化合物名：４－ｔｅｒｔ－Ｂｕｔｙｌ－２，６－ｄｉｍｅｔｈｙｌｐｈｅｎｙｌｓｕｌｆｕｒ ｔｒｉｆｌｕｏｒｉｄｅ）を挙げることができる。もちろん、一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物が得られる限り、その他公知のフッ素化剤を利用してもよい。フッ素化剤の使用量は、好ましくは、当量で３．０～８．０とすることができる。

金属フッ化物としては、前掲のフッ化カリウムのほか、フッ化ナトリウムを挙げることができる。もちろん、一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物が得られる限り、金属フッ化物は特に限定されない。金属フッ化物の使用量

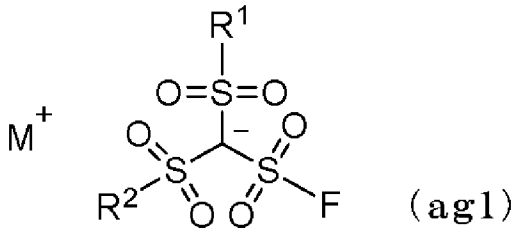
は、好ましくは、当量で３．０～２０．０とすることができる。ちなみに、金属フッ化物の代わりに、無水フッ化水素（ＡＨＦ）や、フッ化水素ピリジンやトリエチルアミン三フッ化水素塩などの有機フッ化水素塩を使用可能な可能性がある。

ここでの反応温度は例えば１０～５０℃、反応時間は例えば２～２４時間とすることができる。

ここでの溶媒として好ましくはジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を挙げることができる。その他、ヘプタン、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなども使用可能と考えられる。もちろん、一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物が得られる限り、ここに挙げていない溶媒も使用可能である。

[0159] （ｉｉ－２）最終的に一般式（ＡＧ１）で表される化合物においてＲ^{1}およびＲ^{2}の少なくともいずれかが－ＯＲであるものを製造したい場合には、一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物と、Ｒ－ＯＨで表される化合物と反応させる。このようにして、以下一般式（ａｇ１）で表される化合物において、Ｒ^{1}およびＲ^{2}の少なくとも一方が－ＯＲであるもの（酸発生剤の前駆体）を得ることができる。

[0160] [化50]



（ag1）

[0161] 一般式（ａｇ１）中、

Ｍ$^{+}$は、金属カチオンであり、

Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

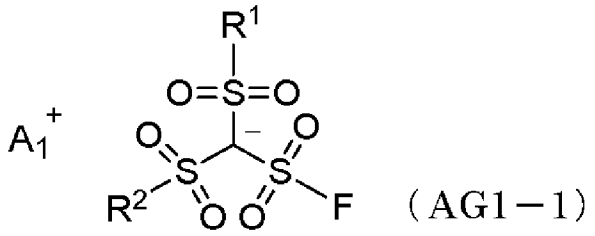
金属カチオンは、Ｋ$^{+}$、Ｎａ$^{+}$などであることができるが、一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物が電気的中性である限り特に限定されない。

Ｒの１価の有機基の具体例や好ましい態様については、＜感放射線性樹脂組成物（第１実施形態）＞で説明のとおりである。

[0162] （ｉｉｉ）一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物または一般式（ａｇ１）で表される化合物における金属カチオンM^+を、適当なカチオンに置き換える。これにより一般式（ＡＧ１）で表される化合物（好ましくは酸発生剤）を得ることができる。

具体例として、一般式（ａｇ１）で表される化合物と、一般式$A_1^+X^-$で表される化合物とを反応させることにより、以下一般式（ＡＧ１－１）で表される化合物（好ましくは酸発生剤）を製造することができる。一般式$A_1^+X^-$において、A_1^+はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであり、X^-はハライドイオン（好ましくはＣｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$）、スルホネートイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、水酸化物イオンまたはカルボキシレートイオンである。

[0163] [化51]



（AG1－1）

[0164] 一般式（ＡＧ１－１）中、

A_1^+は、スルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであり、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

A_1^+のスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンの具体例や好ましい態様については、＜感放射線性樹脂組成物＞の項で説明のとおりである。スルホニウムクロライドにおけるスルホニウム部分の構造や、ヨードニウムクロライドにおけるヨードニウム部分の構造についても同様である。

Ｒの１価の有機基の具体例や好ましい態様については、＜感放射線性樹脂組成物＞の項で説明のとおりである。

[0165] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0166] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。

[0167] ＜合成例＞

［合成例１：メタントリスルホン酸の合成］

０．５Ｌ三口ナスフラスコに、３０％発煙硫酸（富士フイルム和光純薬社製、１３７ｇ、発煙硫酸中のSO_3　４１ｇ、５１２ｍｍｏｌ、５．２当量）を入れ、氷浴にて冷却した。

このフラスコ中に、無水酢酸（富士フイルム和光純薬社製、１０ｇ、９８．３ｍｍｏｌ）を加えた。その後、段階的に昇温を行い９０℃にて終夜撹拌した。

反応液を室温まで冷却後、ポアサイズ１．０μｍのポリテトラフルオロエチレン製のフィルターで減圧濾過を行い、濾物５６．７ｇと濾液７７．９ｇを得た。濾物を^{1}Ｈ－ＮＭＲにて定量を行った結果、目的物は１１８ｍｍｏｌ（定量収率７０％、内部標準物質：１，４－ビストリフルオロメチルベンゼン）含まれていた。

得られた濾物に対し、トルエン（富士フイルム和光純薬社製、１１１ｇ×２回）とアセトニトリル（富士フイルム和光純薬社製、８１ｇ）で順次分散洗浄を実施した。そして、得られた結晶を減圧度＜２ｋＰａ、バス温５０℃の条件下で乾燥した。「減圧度＜２ｋＰａ」とは、絶対圧を２ｋＰａ未満としたことを意味する（以下、同様の記載について同義）。

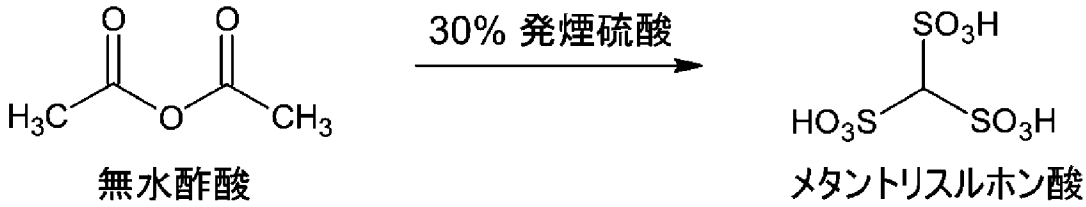
このようにして、メタントリスルホン酸（１４．９ｇ、定量値　４２．５ｍｍｏｌ、純度６６質量％、収率３２％）を得た。

[0168] 得られたメタントリスルホン酸の^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ、基準物質：ＤＭＳＯ）：４．７０ｐｐｍ（ｓ，１Ｈ，Ｃ－Ｈ）

[0169] 参考のため、上記反応のスキーム図を以下に示す。

[0170] [化52]



[0171] ［合成例２：Ｋ－ＦＳＭの合成］（Ｋ－ＦＳＭの化学構造は後掲）

容量１ＬのＰＦＡ（パーフルオロアルコキシアルカン）製のジャーに、メタントリスルホン酸（１０ｇ、２８．５ｍｍｏｌ、純度７３質量%）、ＦＬＵＯＬＥＡＤ™（ＵＢＥ社製、４４ｇ、１７６ｍｍｏｌ、６．２当量）、および、塩化メチレン（富士フイルム和光純薬社製、３３３ｇ）を入れた。そして、４０℃にて８．５時間、その後室温にて終夜撹拌した。

その後、このジャー中の反応液に、フッ化カリウム（富士フイルム和光純薬社製、２２．７ｇ、３９０ｍｍｏｌ、１３．７当量）を加え、室温にて５．５時間攪拌した。

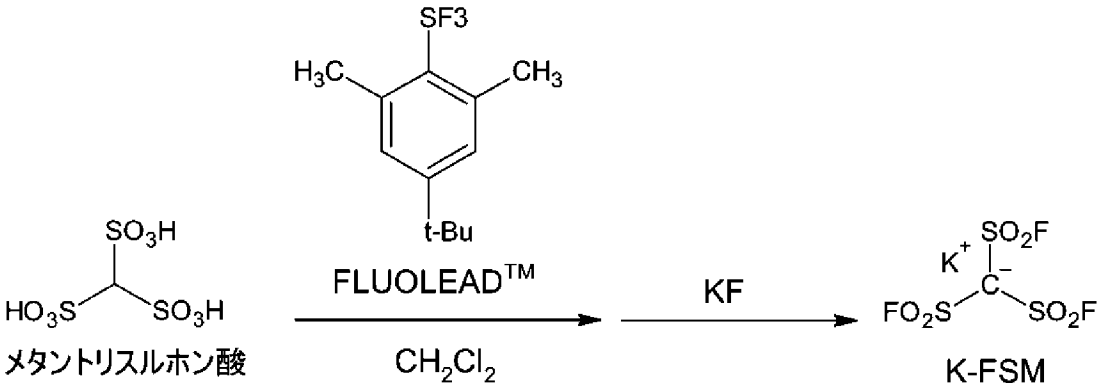
攪拌終了後の反応液を、加圧濾過機にて濾過した（塩化メチレン洗浄、２５ｇ×２回）。

このようにして、濾物３９．４ｇ（Ｋ－ＦＳＭ定量値　６．４ｇ、２１．３ｍｍｏｌ、定量収率７５%）と濾液３５２ｇを得た。

[0172] 参考のため、上記反応のスキーム図を以下に示す。

[0173]

[化53]



[0174] ０．５Ｌ三口ナスフラスコに、同様の操作で得られた別バッチの濾物を合わせた濾物７０．６ｇ（Ｋ－ＦＳＭ定量値　１３．０ｇ、４１．３ｍｍｏｌ）と、エチルメチルカーボネート（１６０ｇ）を入れ、室温にて３時間撹拌した。

攪拌終了後の反応液を、加圧濾過機にて濾過した（キシダ化学社製、エチルメチルカーボネート洗浄　４０ｇ）。これにより濾物７７．６ｇと濾液１８５ｇを得た。そして、濾液に対して減圧蒸留（減圧度＜２ｋＰａ，オイルバス５５℃）にて溶媒留去と乾燥を行った。

このようにして、不純物であるＫＦの量が低減されたＫ－ＦＳＭ（１１．６ｇ、定量値３６．２ｍｍｏｌ、内部標準物質：トリフルオロメチルベンゼン、純度９４質量％、工程収率８８％、全収率６６％）を得た。

[0175] 得られたＫ－ＦＳＭの^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析結果を以下に示す。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（CD_3CN、基準物質：トリフルオロメチルベンゼン）：７０．２ｐｐｍ（ｓ，３Ｆ）

[0176] ［合成例３：ＰＡＧ－１の合成］（ＰＡＧ－１の化学構造は後掲）

２００ｍＬ三口ナスフラスコに、Ｋ－ＦＳＭ（３．０３ｇ、１０ｍｍｏｌ、純度９４質量％）、トリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ、東京化成工業社製、２．９８ｇ、１０ｍｍｏｌ、１．０６当量）、クロロホルム（富士フイルム和光純薬社製、１１．１５ｇ）、および、イオン交換水（１２．１８ｇ）を入れて、室温で４時間撹拌した。その後、クロロホルム（

１０．３６ｇ）、および、イオン交換水（１２．９８ｇ）を加えてさらに５分間攪拌した。

攪拌終了後の反応液を、２００ｍＬ分液ロートに移液して１０分静定した。その後、二層分離することで、水層３１．９１ｇ、有機層２２．０８ｇを得た。

続いて、得られた有機層に、イオン交換水（２７．５０ｇ）を加えて１０分攪拌して、２００ｍＬ分液ロートで１０分静定した。その後、二層分離することで、水層２７．４９ｇ、有機層２０．６８ｇを得た。さらに、得られた有機層に、イオン交換水（２６．４７ｇ）を加えて１０分攪拌して、２００ｍＬ分液ロートで１０分静定した。その後、二層分離することで、水層２７．０３ｇ、有機層１９．４６ｇを得た。有機層は減圧留去（減圧度＜２ｋＰａ、オイルバス５０℃）にて溶媒留去と乾燥を行った。

以上のようにして、ＰＡＧ－１（５．４６ｇ、定量値９．３８ｍｍｏｌ、純度９９質量%、収率９３%）を得た。

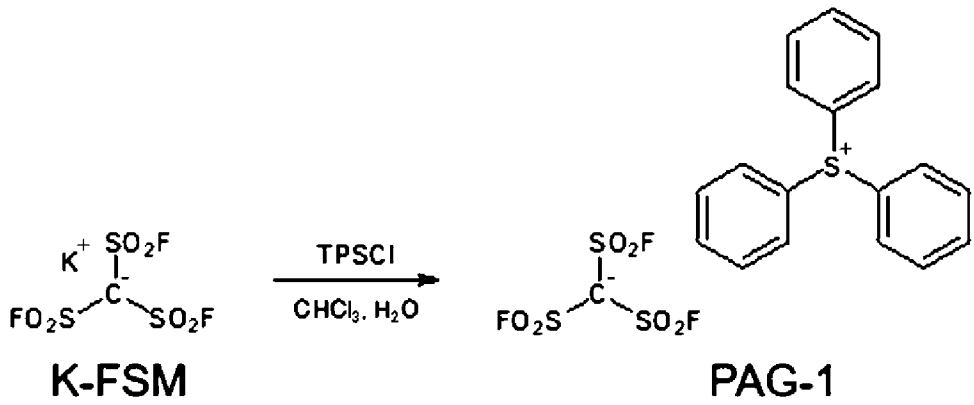
[0177] 得られたＰＡＧ－１の核磁気共鳴分析の結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、基準物質：ＴＭＳ）：７．６３－７．８２ｐｐｍ（ｍ，１５Ｈ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、基準物質：ＣＦ$_{3}$ＣＨ$_{2}$ＯＨ）：７１．７ｐｐｍ（ｓ，３Ｆ）

[0178] 参考のため、上記反応のスキーム図を以下に示す。

[0179] [化54]



K-FSM PAG-1

[0180] ［合成例４：ＰＡＧ－２の合成］

２００ｍＬ三口フラスコに、Ｋ－ＦＳＭ（１．０６ｇ、３．３ｍｍｏｌ、純度９４質量%）、１－アダマンタンメタノール（東京化成工業社製、０．５５ｇ、３．３ｍｍｏｌ、１．０当量）、水素化ナトリウム（富士フイルム和光純薬社製、６０ｗｔ％（ミネラルオイル品）、０．２７ｇ、６．６ｍｍｏｌ、２．０当量）、および、アセトニトリル（富士フイルム和光純薬社製、５０．２８ｇ）を入れ、室温にて２０時間撹拌した。

攪拌終了後の反応液を、シリンジフィルター（ポアサイズ０．２２μｍ、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製）にて濾過を行い、濾液５２ｇを得た。濾液は１Ｍ塩酸水溶液（３０．３３ｇ）に滴下し、室温で３０分攪拌した。その後、濾液にヘプタン（６６．６０ｇ）を加えて１５分攪拌した。さらにその後、反応液を５００ｍＬ分液ロートに移液して５分静定した。この静定により三層分離させることで、ヘプタン層６７．０１ｇ、アセトニトリル層４３．４７ｇ、水層３５．２６ｇを得た。

[0181] 得られたアセトニトリル層と水層に、トリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ、東京化成工業社製、１．５１ｇ、５．０ｍｍｏｌ、１．５当量）、クロロホルム（１５２．７６ｇ）、および、イオン交換水（１００．０１ｇ）を加えて１時間攪拌した。攪拌終了後の反応駅を、５００ｍＬ分液ロートに移液して５分静定した。その後、二層分離することで、水層１４１．５２ｇ、有機層１８８．４７ｇを得た。

続いて、得られた有機層にイオン交換水（１０１．１４ｇ）を加えて１０分攪拌して、５００ｍＬ分液ロートで５分静定した。その後、二層分離することで、水層１１０．８１ｇ、有機層１７５．８９ｇを得た。

さらに続いて、得られた有機層にイオン交換水（９９．５９ｇ）を加えて１０分攪拌して、５００ｍＬ分液ロートで５分静定した。その後、二層分離することで、水層１０６．１５ｇ、有機層１６６．８５ｇを得た。有機層は減圧留去（減圧度＜２ｋＰａ、オイルバス５０℃）にて溶媒留去と乾燥を行った。

このようにして、ＰＡＧ－２（１．９２ｇ、定量値２．８４ｍｍｏｌ、純度９７質量％、収率８５％）を得た。

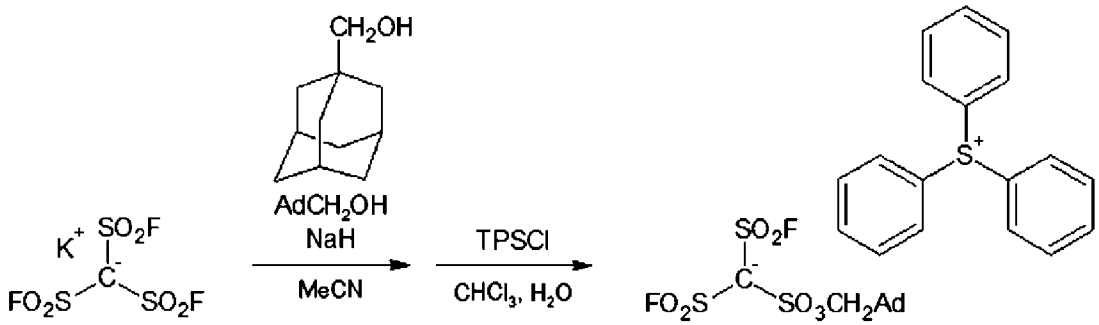
[0182] 得られたＰＡＧ－２の核磁気共鳴分析の結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、基準物質：ＴＭＳ）：１．５８－１．９６ｐｐｍ（ｍ，１５Ｈ）、３．７８ｐｐｍ（ｓ，２Ｈ）、７．６３－７．８２ｐｐｍ（ｍ，１５Ｈ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、基準物質：ＣＦ$_{3}$ＣＨ$_{2}$ＯＨ）：７２．１ｐｐｍ（ｓ，２Ｆ）

[0183] 参考のため、上記反応のスキーム図を以下に示す。以下において、Ａｄはアダマンチル基を表す。

[0184] [化55]



K-FSM PAG-2

[0185] ［合成例５：ＰＡＧ－３（比較用）の合成］

２００ｍＬ三口ナスフラスコに、カリウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メタニド（東京化成工業社製、４．６ｇ、１０ｍｍｏｌ、純度９８ｗｔ％）、トリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ、東京化成工業社製、２．９８ｇ、１０ｍｍｏｌ、１．０６当量）、クロロホルム（富士フイルム和光純薬社製、１１．１５ｇ）、および、イオン交換水（１２．１８ｇ）を入れて、室温で４時間攪拌した。その後、クロロホルム（１０．３６ｇ）、および、イオン交換水（１２．９８ｇ）を加えてさらに５分間攪拌した。

攪拌終了後の反応液を、２００ｍＬ分液ロートに移液して１０分静定した

。その後、二層分離することで、水層３１．９１ｇ、有機層２２．０８ｇを得た。続いて、得られた有機層にイオン交換水（２７．５０ｇ）を加えて１０分攪拌して、２００ｍＬ分液ロートで１０分静定した。その後、二層分離することで、水層２７．４９ｇ、有機層２０．６８ｇを得た。さらに、得られた有機層にイオン交換水（２６．４７ｇ）を加えて１０分攪拌して、２００ｍＬ分液ロートで１０分静定した。その後、二層分離することで、水層２７．０３ｇ、有機層１９．４６ｇを得た。有機層は減圧留去（減圧度＜２ｋＰａ、オイルバス５０℃）にて溶媒留去と乾燥を行った。

このようにして、ＰＡＧ－３（６．１１ｇ、定量値９．０ｍｍｏｌ、純度９９質量%、収率９０%）を得た。

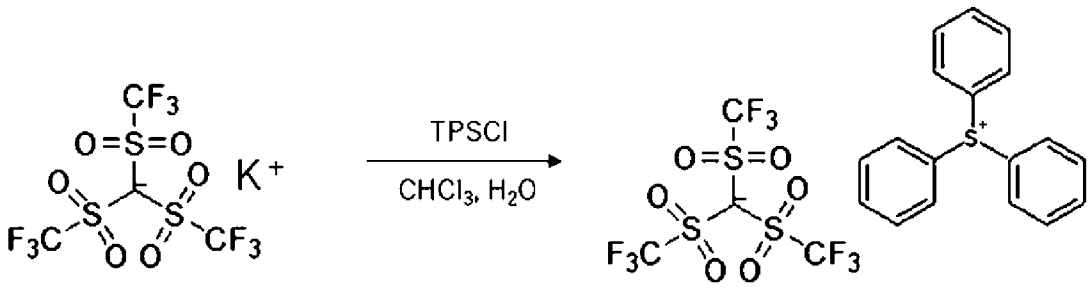
[0186] 得られたＰＡＧ－３の核磁気共鳴分析の結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ、基準物質：ＴＭＳ）：７．６７－７．８５ｐｐｍ（ｍ，１５Ｈ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ、基準物質：CF_3－Ｐｈ）：－７７．２ｐｐｍ（ｓ，９Ｆ）

[0187] 参考のため、上記反応のスキーム図を以下に示す。

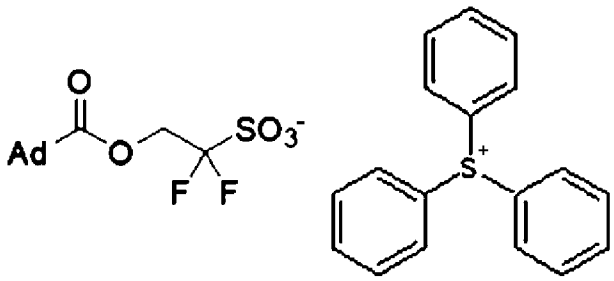
[0188] [化56]



[0189] ［比較用の酸発生剤ＰＡＧ－４の準備］

比較用の酸発生剤として、セントラル硝子社が製造している以下化学構造の酸発生剤ＰＡＧ－４を準備した。以下化学式において、Ａｄはアダマンチル基を表す。

[化57]



PAG-4

[0190] ［合成例６：ＴＢＰＤＰＳ－Ｃｌの合成］

２００ｍＬ三口フラスコに、マグネシウム（切削り片状）（関東化学社製２．６４ｇ、０．１ｍｏｌ）を入れた。フラスコにスターラーチップを入れ、窒素雰囲気下で一晩攪拌した。これによりマグネシウム表面の酸化膜を削り活性化させた。その後、フラスコに脱水ＴＨＦ（テトラヒドロフラン、関東化学社製８０ｍｌ）を加え、４０℃まで昇温した。その後、１－ブロモ－４－ｔｅｒｔブチルベンゼン（東京化成工業社製２１．３ｇ、０．１ｍｏｌ）を断続的に３時間かけて添加し、その後５０℃で３時間攪拌し、ガスクロマトグラフィーを用い、１－ブロモ－４－ｔｅｒｔブチルベンゼンの完全消失を確認後、室温まで冷却した。このようにして、４－ｔｅｒｔブチルベンゼンマグネシウムブロミドのＴＨＦ溶液を得た。

[0191] 一方、５００ｍＬ三口フラスコに、ジフェニルスルホキシド（東京化成工業社製２０．３ｇ、０．１ｍｏｌ）、脱水ＴＨＦ（関東化学社製１００ｍＬ）、クロロトリメチルシラン（東京化成工業社製１４．１ｇ、０．１３ｍｏｌ）を加え、０℃まで冷却した。そこへ先に合成した、４－ｔｅｒｔブチルベンゼンマグネシウムブロミドのＴＨＦ溶液を、全量内温が２０℃以下を保ちながら１時間かけて滴下した。その後、２０℃で攪拌しながら、ＨＰＬＣにてジフェニルスルホキシドのピークの消失を確認した。さらにその後、１５質量％の塩酸（２００ｍＬ）加え、反応を終了（失活）させた。

[0192] 反応終了後の溶液に、ヘプタン３００ｍＬを加え攪拌し、２層分離した。その後、下層（水層）を回収し、ＩＰＥ（イソプロピルエーテル）１００ｍ

Ｌを用い、攪拌、２層分離し水層を回収した。このようにして、固形分３０．１ｇ、収率８５％で、４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルホニウムクロリド（ＴＢＰＤＰＳ－Ｃｌ）を含む水溶液を得た。

[0193] ［合成例７：ＭＯＰＤＰＳ－Ｃｌの合成］

合成例６の１－ブロモ－４－ｔｅｒｔブチルベンゼンを、４－ブロモアニソール（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作を行った。これにより、４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムクロリド（ＭＯＰＤＰＳ－Ｃｌ）を含む水溶液を得た。

[0194] ［合成例８：ＦＰＤＰＳ－Ｃｌの合成］

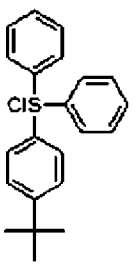
合成例６の１－ブロモ－４－ｔｅｒｔブチルベンゼンを４－ブロモフルオロベンゼン（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作を行った。これにより、４－フルオロフェニルジフェニルスルホニウムクロリド（ＦＰＤＰＳ－Ｃｌ）を含む水溶液を得た。

[0195] ［合成例９：ビススルホニウムクロリド（１）の合成］

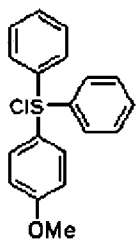
合成例６の１－ブロモ－４－ｔｅｒｔブチルベンゼンをビス（４－ブロモフェニル）スルフィド（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作を行った。これにより、（チオジ－４，１－フェニレン）ビス（ジフェニルスルホニウム）ジクロリドを含む水溶液を得た。

[0196] 以下に上記合成例６～９で得られた化合物の構造を示す。

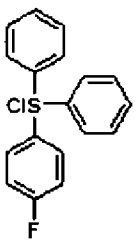
[0197] [化58]



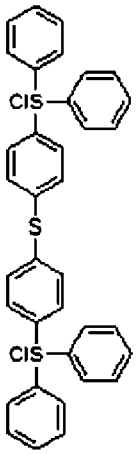
TBPDPS-Cl



MOPDPS-Cl



FPDPS-Cl



ビススルホニウムクロリド（1）

[0198] ［合成例１０：ＰＡＧ－５の合成］

合成例４の１－アダマンタンメタノールを、２－アダマンタノール（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－５を得た。

［合成例１１：ＰＡＧ－６の合成］

合成例４の１－アダマンタンメタノールを、５－ヒドロキシ－２－アダマンタノン（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－６を得た。

[0199] ［合成例１２：ＰＡＧ－７の合成］

合成例４の１－アダマンタンメタノールを、５－ヒドロキシノルボルナン－２、６－ラクトン（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－７を得た。

[0200] ［合成例１３：ＰＡＧ－８の合成］

合成例４の１－アダマンタンメタノールを、ｅｘｏ－ノルボルネオール（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－８を得た。

[0201] ［合成例１４：ＰＡＧ－９の合成］

合成例４のトリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ）を、ジフェニルヨードニウムクロリド（ＤＰＩＣｌ）（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－９を得た。

[0202] ［合成例１５：ＰＡＧ－１０の合成］

合成例４のトリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ）を、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムクロリド（ＢＴＰＩＣｌ）（東京化成工業社品）に変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－１０を得た。

[0203] ［合成例１６：ＰＡＧ－１１の合成］

合成例４のトリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ）を、合成例６で合成した４－ｔ－ブチルフェニルジフェニルスルホニウムクロリドに変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－１１を得た。

[0204] ［合成例１７：ＰＡＧ－１２の合成］

合成例４のトリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ）を、合成例

７で合成した４－メトキシフェニルジフェニルスルホニウムクロリドに変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－１２を得た。

[0205] ［合成例１８：ＰＡＧ－１３の合成］

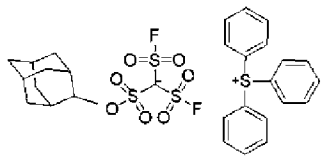
合成例４のトリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ）を、合成例８で合成した４－フルオロフェニルジフェニルスルホニウムクロリドに変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－１３を得た。

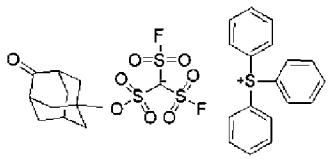
[0206] ［合成例１９：ＰＡＧ－１４の合成］

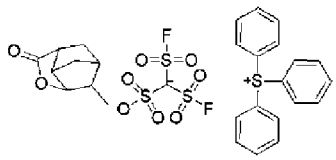
合成例４のトリフェニルスルホニウムクロリド（ＴＰＳＣｌ）を、合成例９で合成した（チオジ－４，１－フェニレン）ビス（ジフェニルスルホニウム）ジクロリドに変更した以外、同様な操作でＰＡＧ－１４を得た。

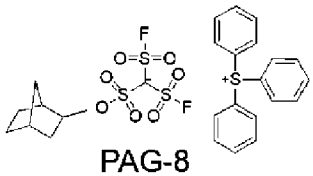
[0207] 以下にＰＡＧ－５からＰＡＧ－１４の化学構造を示す。以下においてＡｄはアダマンチル基の略である。

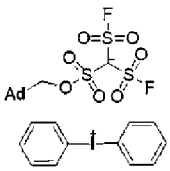
[0208] [化59]

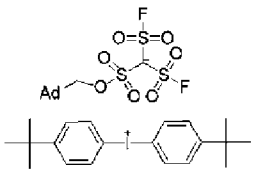

PAG-5

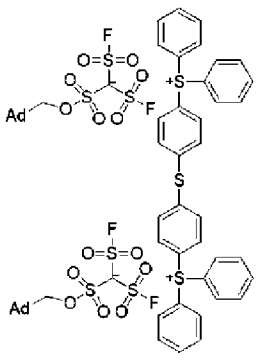

PAG-6

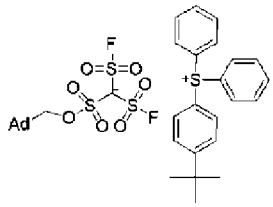

PAG-7

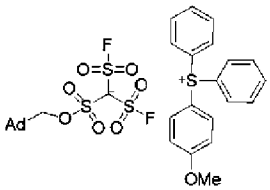

PAG-8

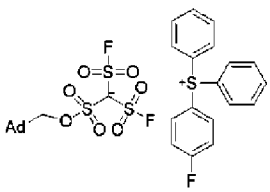

PAG-9


PAG-10


PAG-14


PAG-11


PAG-12


PAG-13

[0209] ＜評価：保存安定性＞

上記ＰＡＧ－１からＰＡＧ－１４のそれぞれ０．５ｇを、重クロロホルム（４．５ｇ）に溶解させて、酸発生剤の濃度が１０質量％の溶液を調製した

。

調製直後と、室温保管２４時間後に、^{19}Ｆ－ＮＭＲを測定した。調整直後と室温保管２４時間後のＮＭＲチャートを比較して、以下のように評価した。

・室温保管２４時間後のＮＭＲチャートに新規ピークが確認された場合：不良

・室温保管２４時間後のＮＭＲチャートに新規ピークが確認されなかった場合：良好

[0210] ＜評価：アルカリ加水分解性＞

上記ＰＡＧ－１からＰＡＧ－１４のそれぞれ０．５ｇを、２．３８質量％テトラメチルアンモニウム水溶液（０．１ｇ）および重クロロホルム（４．５ｇ）と混合し、酸発生剤の濃度が１０質量％の溶液を調製した。そして、得られた溶液を室温で２４時間攪拌した。

攪拌終了後の溶液について、^{19}Ｆ－ＮＭＲを測定した。上記＜評価：保存安定性＞で測定した調製直後のＮＭＲチャートと比較して、以下のように評価した。

・酸発生剤中のフッ素に帰属されるピークが完全に消失し、酸発生剤中のフッ素に帰属されない新規ピークが確認された場合：良好

・酸発生剤中のフッ素に帰属されるピークと、酸発生剤中のフッ素に帰属されない新規ピークの両方が確認できた場合：可

・酸発生剤中のフッ素に帰属されない新規ピークが確認されなかった場合：不良

[0211] 評価結果をまとめて下表に示す。

[0212]

[表1]

表１

	酸発生剤	保存安定性	アルカリ加水分解性
実施例１－１	PAG-1	良好	良好
実施例１－２	PAG-2	良好	良好
実施例１－３	PAG-5	良好	良好
実施例１－４	PAG-6	良好	良好
実施例１－５	PAG-7	良好	良好
実施例１－６	PAG-8	良好	良好
実施例１－７	PAG-9	良好	良好
実施例１－８	PAG-10	良好	良好
実施例１－９	PAG-11	良好	良好
実施例１－１０	PAG-12	良好	良好
実施例１－１１	PAG-13	良好	良好
実施例１－１２	PAG-14	良好	良好
比較例１－１	PAG-3	良好	不良
比較例１－２	PAG-4	良好	可

[0213] 上掲の結果より、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤は、有機溶剤中では安定である一方、アルカリの作用により容易に分解することが示された。このことは、一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を含む感放射線性樹脂組成物を用いて、露光およびアルカリ現像処理により基板上にパターンを形成した際に、基板上に酸発生剤由来の残留物が残りにくく、よって基板上へのフッ素原子の残留を少なくすることができることを意味する。

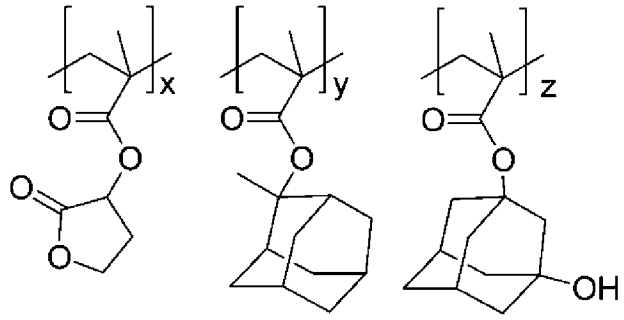
[0214] ＜感放射線性樹脂組成物（ＡｒＦ露光向け）の調製＞

上記ＰＡＧ－１（０．８ｇ）、下記樹脂Ａ（１０ｇ）、クエンチャーとしてトリエチルアミン（０．１ｇ）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（５０ｇ）およびγ－ブチロラクトン（５０ｇ）を十分に混合して溶液とした。下記樹脂Ａはランダム共重合体である。この溶液をポアサイズ０．２μｍのテフロン（登録商標）フィルターでろ過をした

。このようにして感放射線性樹脂組成物（実施例２－１）を調製した。

また、ＰＡＧ－１の代わりに、ＰＡＧ－２～ＰＡＧ－１４を用いて、感放射線性樹脂組成物（実施例２－２、比較例２－１～２－２、実施例２－３～２－１２）を調製した。実施例・比較例番号と、使用した酸発生剤との対応関係は、後掲の表も参照されたい。

[0215] [化60]



[0216] 樹脂Ａにおいて、ｘ＝０．４、ｙ＝０．４、ｚ＝０．２である。

また、樹脂Ａの重量平均分子量Ｍｗは１０，６００、分散度Ｍｗ／Ｍｎは１．７５である。

[0217] ＜感放射線性樹脂組成物の評価（ＡｒＦ露光）＞

直径４インチのシリコンウエハ上に、日産化学工業社製の反射防止膜ＡＲＣ２９Ａをスピンコーターで塗布し、２００℃で６０秒間ベークを行い、膜厚８４ｎｍの反射防止膜を形成した。

その上に、感放射線性樹脂組成物をスピンコーターで塗布し、１２０℃、６０秒間ベークして膜厚２８０ｎｍの樹脂膜を形成した。

露光装置：ＡｒＦＥＳ－３５００ＬＤＬＳ （リソテックジャパン株式会社製）を用いて、形成された樹脂膜に対し、波長１９３ｎｍの光を照射した。この際、フォトマスクは用いなかった（ベタ露光）。照射終了後、１２０℃、６０秒間の条件で、樹脂膜が設けられたシリコンウエハをベークした。そして、２．３８質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、２３℃、６０秒間現像した。現像後のシリコンウエハは純水でリンスした。

[0218] 上記リンス後に残った樹脂膜の膜厚を、エリプソ型膜厚計Ｍ２０００（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ　Ｊａｐａｎ社製）で測定した。膜厚減少量が９０％以上になった露光量を最低必要露光量（E_{th}）として感度を評価した。

[0219] ＜感放射線性樹脂組成物の評価（基板上に残留するフッ素の評価）＞

直径４インチのシリコンウエハ上に感放射線性樹脂組成物をスピンコーターで塗布し、１２０℃、６０秒間ベークした。このようにして膜厚２８０ｎｍの樹脂膜を形成した。

露光装置：ＡｒＦＥＳ－３５００ＬＤＬＳ（リソテックジャパン株式会社製）を用いて、形成した樹脂膜に対して、波長１９３ｎｍの光を照射した。この際、フォトマスクは用いなかった（ベタ露光）。また、露光量は１０ｍＪ／ｃｍ^2（E_{th}よりも十分に大きい照射量）とした。その後、１２０℃、６０秒間の条件で、樹脂膜が設けられたシリコンウエハをベークした。そして、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、２３℃、６０秒間現像した。現像後のシリコンウエハは純水でリンスした。

[0220] リンス後のシリコンウエハを、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）を用いて、ウエハ表面のＦ１ｓスペクトルを測定し、Ｆ成分強度（単位：ｃｐｓ）を比較した。ＸＰＳ測定は日本電子社製ＪＰＳ－９０００ＭＡを用いて行った。測定は場所を変え１０か所で行い、１０か所での強度の平均値をもって、フッ素の残留の程度を評価した。ここで得られた値が小さいほど、ウエハ上にフッ素原子含有成分の残留が少ないと言える。

[0221] 感放射線性樹脂組成物を用いた評価（ＡｒＦ露光）の結果を下表にまとめて示す。

[0222]

[表2]

表２

	酸発生剤	感度評価E_{th} (mJ/cm^2)	F成分強度 (cps)
実施例２－１	PAG-1	2.75	<10
実施例２－２	PAG-2	4.70	<10
実施例２－３	PAG-5	4.68	<10
実施例２－４	PAG-6	4.72	<10
実施例２－５	PAG-7	4.65	<10
実施例２－６	PAG-8	4.62	<10
実施例２－７	PAG-9	4.40	<10
実施例２－８	PAG-10	4.55	<10
実施例２－９	PAG-11	4.72	<10
実施例２－１０	PAG-12	4.73	<10
実施例２－１１	PAG-13	4.45	<10
実施例２－１２	PAG-14	4.50	<10
比較例２－１	PAG-3	2.80	500
比較例２－２	PAG-4	4.72	380

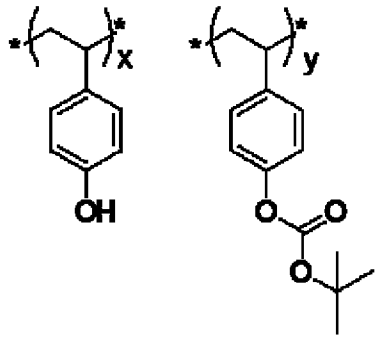
[0223] ＜感放射線性樹脂組成物（ＫｒＦ露光向け）の調製＞

上記ＰＡＧ－１（０．８ｇ）、下記樹脂B（１０ｇ）、クエンチャーとしてトリエチルアミン（０．１ｇ）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（５０ｇ）およびγ－ブチロラクトン（５０ｇ）を十分に混合して溶液とした。樹脂Ｂはランダム共重合体である。この溶液をポアサイズ０．２μｍのテフロン（登録商標）フィルターでろ過をした。このようにして感放射線性樹脂組成物（実施例３－１）を調製した。

また、ＰＡＧ－１の代わりに、ＰＡＧ－２、４を用いて、感放射線性樹脂組成物（実施例３－２、比較例３－１）を調製した。

[0224]

[化61]



[0225] 樹脂Ｂにおいて、ｘ＝０．３、ｙ＝０．７である。

また、樹脂Ａの重量平均分子量Ｍｗは１１，６００、分散度Ｍｗ／Ｍｎは１．９５である。

[0226] ＜感放射線性樹脂組成物（ＫｒＦ露光向け）の調製＞

上記ＰＡＧ－１（０．８ｇ）、カレックスアレーン樹脂（１０ｇ）、クエンチャーとしてトリエチルアミン（０．１ｇ）、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（５０ｇ）およびγ－ブチロラクトン（５０ｇ）を十分に混合して溶液とした。この溶液をポアサイズ０．２μｍのテフロン（登録商標）フィルターでろ過をした。このようにして感放射線性樹脂組成物（実施例４－１）を調製した。ここで、カレックスアレーン樹脂は、Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．　Ｓｃｉ．　Ｔｅｃｈｎｏｌ．，　Ｖｏｌ．　２５，　５，　２０１２，５８７－５９２を参考に準備した。重量平均分子量Ｍｗは３３００、分散度Ｍｗ／Ｍｎは１．１、フェノール系ヒドロキシ基の保護率は６０％であった。

また、ＰＡＧ－１の代わりに、ＰＡＧ－２、４を用いて、感放射線性樹脂組成物（実施例４－２、比較例４－１）を調製した。

[0227] ＜感放射線性樹脂組成物の評価（ＫｒＦ露光）＞

直径４インチのシリコンウエハ上に、感放射線性樹脂組成物（ＫｒＦ露光向け）をスピンコーターで塗布し、１００℃、６０秒間ベークして膜厚２８０ｎｍの樹脂膜を形成した。

露光装置：ＶＵＶＥＳ－４７００ｉ（リソテックジャパン株式会社製）を

用いて、形成された樹脂膜に対し、波長２４８ｎｍの光を照射した。この際、フォトマスクは用いなかった（ベタ露光）。照射終了後、１２０℃、６０秒間の条件で、樹脂膜が設けられたシリコンウエハをベークした。そして、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、２３℃、６０秒間現像した。現像後のシリコンウエハは純水でリンスした。

[0228] 上記リンス後に残った樹脂膜の膜厚を、エリプソ型膜厚計Ｍ２０００（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ　Ｊａｐａｎ社製）で測定した。膜厚減少量が９０％以上になった露光量を最低必要露光量（E_{th}）として感度を評価した。

[0229] ＜感放射線性樹脂組成物の評価（基板上に残留するフッ素の評価）＞

直径４インチのシリコンウエハ上に感放射線性樹脂組成物（ＫｒＦ露光向け）をスピンコーターで塗布し、１００℃、６０秒間ベークした。このようにして膜厚２８０ｎｍの樹脂膜を形成した。

露光装置：ＶＵＶＥＳ－４７００ｉ（リソテックジャパン株式会社製）を用いて、形成した樹脂膜に対して、波長２４８ｎｍの光を照射した。この際、フォトマスクは用いなかった（ベタ露光）。また、露光量は１０ｍＪ／ｃｍ^2（E_{th}よりも十分に大きい照射量）とした。その後、１２０℃、６０秒間の条件で、樹脂膜が設けられたシリコンウエハをベークした。そして、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、２３℃、６０秒間現像した。現像後のシリコンウエハは純水でリンスした。

[0230] リンス後のシリコンウエハを、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）を用いて、ウエハ表面のＦ１ｓスペクトルを測定し、Ｆ成分強度（単位：ｃｐｓ）を比較した。ＸＰＳ測定は日本電子社製ＪＰＳ－９０００ＭＡを用いて行った。測定は場所を変え１０か所で行い、１０か所での強度の平均値をもって、フッ素の残留の程度を評価した。ここで得られた値が小さいほど、ウエハ上にフッ素原子含有成分の残留が少ないと言える。

[0231] 感放射線性樹脂組成物を用いた評価（ＫｒＦ露光）の結果を下表にまとめて示す。

[0232]

[表3]

表3

	酸発生剤	感度評価E_{th}（mJ／cm^2）	F成分強度（cps）
実施例3－1	PAG－1	10.5	＜10
実施例3－2	PAG－2	13.1	＜10
比較例3－1	PAG－4	11.0	340
実施例4－1	PAG－1	6.03	＜10
実施例4－2	PAG－2	7.37	＜10
比較例4－1	PAG－4	6.25	330

[0233] 表２および３に示した結果より、以下のことが言える。

（ｉ）一般式（ＡＧ１）に該当する酸発生剤（ＰＡＧ－１、ＰＡＧ－２、ＰＡＧ－５からＰＡＧ－１４）を含む感放射線性樹脂組成物の感度は、従来の酸発生剤（ＰＡＧ－３、ＰＡＧ－４）を含む感放射線性樹脂組成物の感度と同程度であった。これは、ＰＡＧ－１、ＰＡＧ－２、ＰＡＧ－５からＰＡＧ－１４、が電子求引的なフルオロスルホニル構造を有することによって発生酸の酸強度が十分に強くなっているためと考えられる。

（ｉｉ）一般式（ＡＧ１）に該当する酸発生剤を含む感放射線性樹脂組成物を用いて、アルカリ水溶液による現像プロセスを含むリソグラフィープロセスを行った場合、基板へのフッ素原子含有成分の残留を抑えることができた。これは、ＰＡＧ－１、ＰＡＧ－２、ＰＡＧ－５からＰＡＧ－１４から発生した酸がアルカリ成分により加水分解されたことによるものと考えられる。

（ｉｉｉ）ＰＡＧ－１、ＰＡＧ－２、ＰＡＧ－５からＰＡＧ－１４を含む実施例２－１～１２、３－１、３－２、４－１、４－２の感放射線性樹脂組成物は、高感度化のために酸発生剤がフッ素原子を含むにもかかわらず、アルカリ現像処理後の基板へのフッ素原子の残留が抑えられた。これは従来のトレードオフを脱却するものである。

（ｉｖ）表３に示されるように、ＫｒＦ露光（波長２４８ｎｍ）においても一般式（ＡＧ１）に該当する酸発生剤（ＰＡＧ－１、ＰＡＧ－２）を含む感放射線性樹脂組成物の感度は、従来の酸発生剤（ＰＡＧ－４）を含む感放射線性樹脂組成物の感度と同程度であった。この結果より、一般式（ＡＧ１）

で表される化合物（酸発生剤）はＫｒＦレジストにも利用可能である。また、ＫｒＦ感度とＥＵＶ感度は相間があるため（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｖｏｌｕｍｅ　３７，　Ｎｕｍｂｅｒ　１　（２０２４）　８９－９３）本発明はＥＵＶレジスト用途にも期待できる。

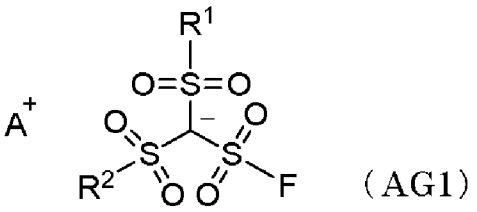
[0234] ちなみに、本明細書においては、第２実施形態の感放射線性樹脂組成物の実施例は記載していない。しかし、前述の、酸発生剤から発生した酸がアルカリ現像液により分解することによりフッ素含有成分の残留を抑えることができる、というメカニズムや、このメカニズムを支持する結果（上記＜評価：アルカリ加水分解性＞参照）などを考慮すると、第２実施形態の感放射線性樹脂組成物においても、フッ素含有成分の残留を抑えることができると考えられる。

[0235] この出願は、２０２３年１１月３０日に出願された日本出願特願２０２３－２０２５７２号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤を含む、感放射線性樹脂組成物。

[化1]



（AG1）

一般式（ＡＧ１）中、

Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

Ａ[+]は、対カチオンである。

[請求項2] 請求項１に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

酸の作用により分解して現像液に対する溶解性が変化する樹脂を含む、感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 請求項１に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

酸の作用により高分子量化して現像液に対する溶解性が変化する成分を含む、感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

Ｒ[1]およびＲ[2]がともにフッ素原子である、感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

Ｒ[1]およびＲ[2]の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲである、感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～３のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

R^1およびR^2の少なくとも一方が－ＯＲであり、Ｒが環状骨格を含む、感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項１～３のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物であって、

A^+がスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである、感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１～３のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成することと、

前記膜に放射線を照射することと、

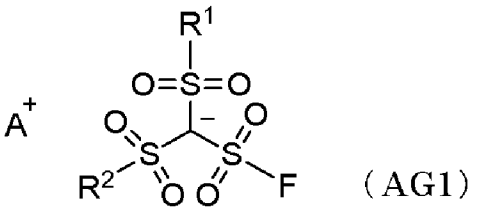
放射線が照射された前記膜を現像することと、

を含む、パターン形成方法。

[請求項9] 請求項８に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項10] 以下一般式（ＡＧ１）で表される酸発生剤。

[化2]



（AG1）

一般式（ＡＧ１）中、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

A^+は、対カチオンである。

[請求項11] 請求項１０に記載の酸発生剤であって、

R^1およびR^2がともにフッ素原子である、酸発生剤。

[請求項12] 請求項１０または１１に記載の酸発生剤であって、

R^1およびR^2の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲである、

酸発生剤。

[請求項13] 請求項１０に記載の酸発生剤であって、

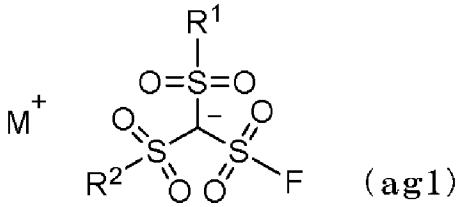
R^1およびR^2の少なくとも一方が－ＯＲであり、Ｒが環状骨格を含む、酸発生剤。

[請求項14] 請求項１０または１１に記載の酸発生剤であって、

A^+がスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである、酸発生剤。

[請求項15] 以下一般式（ａｇ１）で表される化合物と、一般式$A_1^+X^-$（A_1^+はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであり、X^-はハライドイオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、水酸化物イオンまたはカルボキシレートイオンである）で表される化合物とを反応させることにより、以下一般式（ＡＧ１－１）で表される化合物を製造する、化合物の製造方法。

[化3]



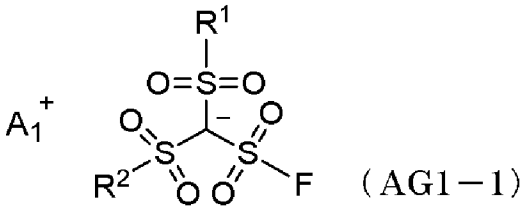
（ag1）

一般式（ａｇ１）中、

M^+は、金属カチオンであり、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

[化4]



（AG1－1）

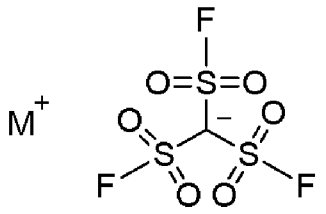
一般式（ＡＧ１－１）中、

A_1^+の定義は前述のとおりであり、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

[請求項16] 以下一般式（Ｍ－ＦＳＭ）で表される化合物と、Ｒ－ＯＨで表され、Ｒは１価の有機基である化合物とを反応させて、以下一般式（ａｇ１）で表される化合物を得る工程を含む、化合物の製造方法。

[化5]

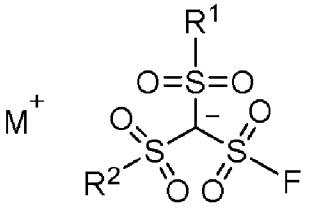


（M－FSM）

一般式（Ｍ－ＦＳＭ）中、

M^+は、金属カチオンである。

[化6]



（ag1）

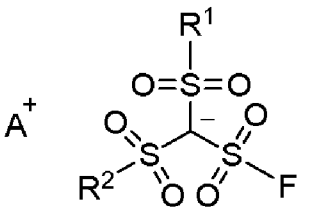
一般式（ａｇ１）中、

M^+は、金属カチオンであり、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、ただしR^1およびR^2の少なくとも一方は－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基である。

[請求項17] 以下一般式（ＡＧ１）で表される化合物。

[化7]



（AG1）

一般式（ＡＧ１）中、

R^1およびR^2は、それぞれ独立にフッ素原子または－ＯＲであり、Ｒは１価の有機基であり、

A^+は、対カチオンである。

[請求項18] 請求項１７に記載の化合物であって、

R^1およびR^2がともにフッ素原子である、化合物。

[請求項19] 請求項１７または１８に記載の化合物であって、

R^1およびR^2の一方がフッ素原子であり、他方が－ＯＲである、化合物。

[請求項20] 請求項１７に記載の化合物であって、

R^1およびR^2の少なくとも一方が－ＯＲであり、Ｒが環状骨格を含む、化合物。

[請求項21] 請求項１７または１８に記載の化合物であって、

A^+がスルホニウムカチオンおよびヨードニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくともいずれかのカチオンである、化合物。

[請求項22] 請求項１７または１８に記載の化合物に放射線を照射して、酸を発生させる、酸発生方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/041628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; ***C07C 309/80***(2006.01)i; ***C07C 381/12***(2006.01)i; ***C08F 220/12***(2006.01)i; ***C09K 3/00***(2006.01)i; ***G03F 7/039***(2006.01)i
FI: G03F7/004 503A; C07C309/80; C07C381/12; C08F220/12; C09K3/00 K; G03F7/039 601

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)

G03F7/004; C07C309/80; C07C381/12; C08F220/12; C09K3/00; 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 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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	JP 10-226658 A (VALLEE, Alain) 25 August 1998 (1998-08-25) claims 1-27, paragraphs [0066]-[0101]	1-5, 7-12, 14-15, 17-19, 21-22
Y		1-6, 8-9
X	WO 2016/031961 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 March 2016 (2016-03-03) claim 1, paragraphs [0021], [0046]-[0071]	10-11, 17-18
Y		1-4, 8-9
X	WO 2021/005508 A1 (SCE FRANCE) 14 January 2021 (2021-01-14) claim 1, paragraphs [0119]-[0141]	10-11, 17-18
Y		1-4, 8-9

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
31 January 2025	**10 February 2025**
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

International application No.
PCT/JP2024/041628

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAGUPOL'SKII, Yu. L. et al. Bis(fluorosulfonyl)(phenoxysulfonyl)methane and oxosulfonium ylides from it. Zhurnal Organicheskoi Khimii. 1991, 27(3), 492-498 p. 493	10, 12-13, 17, 19-20
Y		1-3, 5-6, 8-9
A	JP 2007-327983 A (JSR CORPORATION) 20 December 2007 (2007-12-20) entire text	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/041628

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 10-226658 A	25 August 1998	US 6008265 A claims 1-26, colmuns 17-24 EP 834492 A2	
WO 2016/031961 A1	03 March 2016	US 2017/0256820 A1 claim 1, paragraphs [0046], [0071]-[0103] EP 3187487 A1 KR 10-2017-0046698 A CN 106715389 A	
WO 2021/005508 A1	14 January 2021	FR 3098516 A1	
JP 2007-327983 A	20 December 2007	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/041628

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/004(2006.01)i; C07C 309/80(2006.01)i; C07C 381/12(2006.01)i; C08F 220/12(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i
FI: G03F7/004 503A; C07C309/80; C07C381/12; C08F220/12; C09K3/00 K; G03F7/039 601

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））

G03F7/004; C07C309/80; C07C381/12; C08F220/12; C09K3/00; 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	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５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	JP 10-226658 A (アラン・ヴァレー) 25.08.1998 (1998-08-25) [請求項1]-[請求項27], [0066]-[0101]	1-5, 7-12, 14-15, 17-19, 21-22
Y		1-6, 8-9
X	WO 2016/031961 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 03.03.2016 (2016-03-03) [請求項1], [0021], [0046]-[0071]	10-11, 17-18
Y		1-4, 8-9
X	WO 2021/005508 A1 (SCE FRANCE) 14.01.2021 (2021-01-14) Claim 1, [00119]-[00141]	10-11, 17-18
Y		1-4, 8-9

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
"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	国際調査報告の発送日
31.01.2025	10.02.2025

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）
中村　博之 2C 3709
電話番号 03-3581-1101 内線 3261

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	YAGUPOL'SKII, Yu. L. et al., "Bis(fluorosulfonyl)(phenoxysulfonyl)methane and oxosulfonium ylides from it", Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1991, 27(3), 492-498 493頁	10, 12-13, 17, 19-20
Y		1-3, 5-6, 8-9
A	JP 2007-327983 A (ＪＳＲ株式会社) 20.12.2007 (2007-12-20) 全文	1-22

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/JP2024/041628

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 10-226658 A	25.08.1998	US 6008265 A Claims 1-26, Colmuns 17-24 EP 834492 A2	
WO 2016/031961 A1	03.03.2016	US 2017/0256820 A1 Claim 1, [0046], [0071]-[0103] EP 3187487 A1 KR 10-2017-0046698 A CN 106715389 A	
WO 2021/005508 A1	14.01.2021	FR 3098516 A1	
JP 2007-327983 A	20.12.2007	（ファミリーなし）	