

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116312号  
(P5116312)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C07C 381/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 C 381/12	C S P
<b>G03F 7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G 03 F 7/004	503 A
<b>C07C 309/65</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 C 309/65	
<b>C07C 311/03</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 C 311/03	
<b>C07D 285/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 D 285/00	

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-25961 (P2007-25961)  
 (22) 出願日 平成19年2月5日 (2007.2.5)  
 (65) 公開番号 特開2008-189602 (P2008-189602A)  
 (43) 公開日 平成20年8月21日 (2008.8.21)  
 審査請求日 平成22年1月26日 (2010.1.26)

(73) 特許権者 000222691  
 東洋合成工業株式会社  
 千葉県市川市上妙典 1603番地  
 (74) 代理人 100101236  
 弁理士 栗原 浩之  
 (74) 代理人 100128532  
 弁理士 村中 克年  
 (72) 発明者 早川 正道  
 千葉県印旛郡印旛村若萩四丁目2番1 東  
 洋合成工業株式会社 感光材研究所内  
 審査官 太田 千香子

最終頁に続く

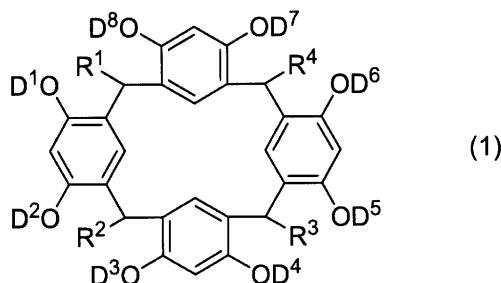
(54) 【発明の名称】スルホニウム塩

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(1)で表されることを特徴とするスルホニウム塩。

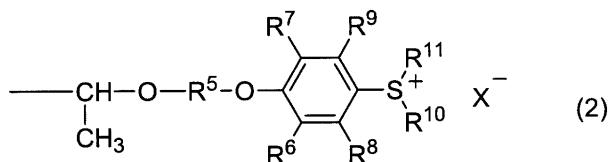
## 【化 1】



10

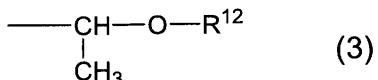
(式(1)において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は炭素数2～9のアルキル基を表す。D<sup>1</sup>～D<sup>8</sup>は互いに独立で、少なくとも1個は下記式(2)で表される基であり、残りは水素原子、下記式(3)で表される基又は下記式(4)で表される基である。)

## 【化2】



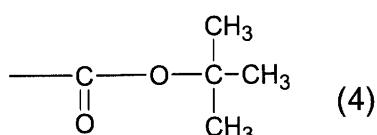
(式(2)において、R<sup>5</sup>は直鎖もしくは分岐の炭素数2～8の2価のアルキレン基であり、R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>はそれぞれ独立にフェニル基、メチルフェニル基又はt-ブチルフェニル基である。X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。) 10

## 【化3】



(式(3)において、R<sup>12</sup>は直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1～20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6～30の芳香族基を表す。)

## 【化4】



20

## 【請求項2】

前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、下記式(5)で表される陰イオンであることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

## 【化5】



30

(式(5)において、k、m及びnはそれぞれ独立に0以上の整数を表わす。mが0の場合、kは1～8の整数、nは2k+1であり、式(5)はパーフルオロアルキルスルホネートイオンである。nが0の場合、kは1～15の整数、mは1以上の整数であり、式(5)はアルキルスルホネートイオン、ベンゼンスルホネートイオン又はアルキルベンゼンスルホネートイオンである。m及びnがそれぞれ独立に1以上の整数の場合、kは1～10の整数であり、式(5)はフッ素置換ベンゼンスルホネートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオン又はフッ素置換アルキルスルホネートイオンである。)

## 【請求項3】

前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、下記式(6)で表されるビス(パーフルオロアルキルスルホン)イミドイオンであることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。 40

## 【化6】

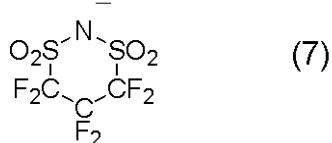


(式中、pは1～8の整数を表す。)

## 【請求項4】

前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、下記式(7)で表される陰イオンであることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

## 【化7】



## 【請求項5】

前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>であることを特徴とする請求項1に記載のスルホニウム塩。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ディープUV、電子線、X線又はEUV（極端紫外線）等の活性放射線の照射により容易に分解して酸を発生する光酸発生剤、特に化学增幅型フォトレジスト材料用光酸発生剤として有用なスルホニウム塩に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体デバイス、例えば、DRAM等に代表される高集積回路素子では、一層の高密度化、高集積化、あるいは高速化の要望が高い。それに伴い、各種電子デバイス製造分野では、ハーフミクロンオーダーの微細加工技術の確立、例えば、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術開発に対する要求がますます厳しくなっている。フォトリソグラフィー技術において、パターンの微細化を図る手段の一つとして、フォトレジストのパターン形成の際に使用する活性放射線（露光光）の波長を短くする方法がある。ここで、縮小投影露光装置の解像度（R）はレイリーの式  $R = k \cdot \lambda / NA$ （λは露光光の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセスファクター。）で表されるため、レジストのパターン形成の際に使用する活性放射線（露光光）の波長λを短波長化することにより解像度を向上させることができる。

20

## 【0003】

短波長に適したフォトレジストとして、化学增幅型のものが提案されている（特許文献1等参照）。化学增幅型フォトレジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から露光光の照射によりプロトン酸が発生し、このプロトン酸が露光後の加熱処理によりレジスト樹脂等のポリマーと酸触媒反応を起こすことであり、現在開発されているフォトレジストの大半は、化学增幅型である。

30

## 【0004】

このような化学增幅型フォトレジスト用の光酸発生剤として、種々のスルホニウム塩が知られている。しかしながら、従来のスルホニウム塩系の光酸発生剤はフォトレジストの主成分である酸解離基（酸で解離・分解する基）を有するポリマーとの相溶性が悪い等の問題点がある。当然のことながら、その問題点に起因して、その光酸発生剤を含んでいるフォトレジストに活性放射線でパターン露光した場合、得られるパターン形状が所望の形状にならない等悪影響を及ぼすという問題が生じる。

40

## 【0005】

## 【特許文献1】米国特許第4491628号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、このような事情に鑑み、酸発生剤とフォトレジストの主成分である酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題点を伴うことがなく、光酸発生剤としての機能を有するスルホニウム塩を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

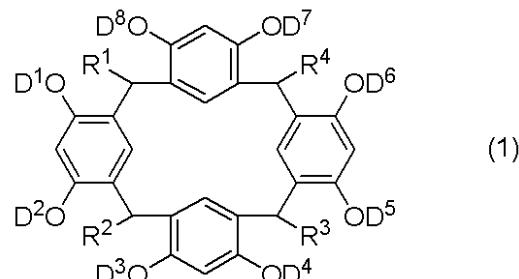
## 【0007】

50

前記課題を解決するための本発明の第1の態様は、下記式(1)で表されることを特徴とするスルホニウム塩にある。

【0008】

【化1】

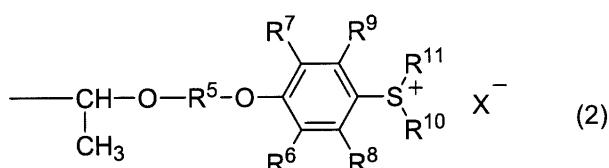


10

(式(1)において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は炭素数2～9のアルキル基を表す。D<sup>1</sup>～D<sup>8</sup>は互いに独立で、少なくとも1個は下記式(2)で表される基であり、残りは水素原子、下記式(3)で表される基又は下記式(4)で表される基である。)

【0009】

【化2】

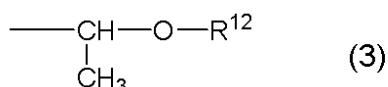


20

(式(2)において、R<sup>5</sup>は直鎖もしくは分岐の炭素数2～8の2価のアルキレン基であり、R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>はそれぞれ独立にフェニル基、メチルフェニル基又はt-ブチルフェニル基である。X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。)

【0010】

【化3】

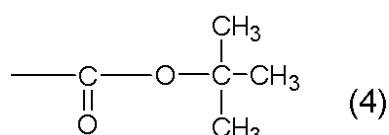


30

(式(3)において、R<sup>12</sup>は直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1～20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6～30の芳香族基を表す。)

【0011】

【化4】



【0012】

40

本発明の第2の態様は、前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、下記式(5)で表される陰イオンであることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

【0013】

【化5】



(式(5)において、k、m及びnはそれぞれ独立に0以上の整数を表わす。mが0の場合、kは1～8の整数、nは2k+1であり、式(5)はパーフルオロアルキルスルホネ

50

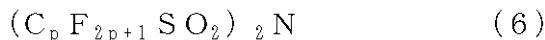
トイオンである。nが0の場合、kは1～15の整数、mは1以上の整数であり、式(5)はアルキルスルホネートイオン、ベンゼンスルホネートイオン又はアルキルベンゼンスルホネートイオンである。m及びnがそれぞれ独立に1以上の整数の場合、kは1～10の整数であり、式(5)はフッ素置換ベンゼンスルホネートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオン又はフッ素置換アルキルスルホネートイオンである。)

## 【0014】

本発明の第3の態様は、前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、下記式(6)で表されるビス(パーカルオロアルキルスルホン)イミドイオンであることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

## 【0015】

## 【化6】



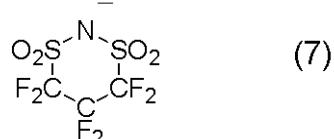
(式中、pは1～8の整数を表す。)

## 【0016】

本発明の第4の態様は、前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、下記式(7)で表される陰イオンであることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

## 【0017】

## 【化7】



## 【0018】

本発明の第5の態様は、前記X<sup>-</sup>で表される陰イオンが、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>であることを特徴とする第1の態様に記載のスルホニウム塩にある。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、光酸発生剤としての機能を有する構造と酸解離基とを有するスルホニウム塩を提供することができる。このスルホニウム塩は、溶媒に溶解させることにより酸発生剤を含有させずに単独で化学增幅型の感光性組成物とすることができるため、酸発生剤と酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題点を伴うことがなく、良好な形状のパターンを得ることができるという効果を奏する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のスルホニウム塩は、上記式(1)で表される化合物である。式(1)において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は炭素数2～9のアルキル基を表す。特に好ましい有機基として、エチル基、n-ブチル基及びn-ヘキシル基が挙げられる。また、D<sup>1</sup>～D<sup>8</sup>は互いに独立で、少なくとも1個は上記式(2)で表される基であり、残りは水素原子、上記式(3)で表される基又は上記式(4)で表される基である。式(2)で表される基は、活性放射線の露光により酸を発生する光酸発生剤としての機能を有する構造と、この酸発生剤から発生した酸で解離しうる基(酸解離基)とを有するため、式(1)で表されるスルホニウム塩は、有機溶媒に溶解させることにより化学增幅型の感光性組成物とすることができる。式(1)で表されるスルホニウム塩は、式(3)で表される基や式(4)で表される基が導入されていなくてもよいが、式(3)で表される基や式(4)で表される基を導入することによ

10

20

30

40

50

り、溶解度を調整することができる。式(3)で表される基や式(4)で表される基を導入する割合は、式(1)で表されるスルホニウム塩に対してそれぞれ1~3当量程度が好ましい。

#### 【0021】

そして、上記式(2)で表される基において、R<sup>5</sup>は直鎖もしくは分岐の炭素数2~9の2価の有機基で、R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は直鎖もしくは分岐の炭素数1~3の有機基である。また、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>はそれぞれ独立に有機基である。この有機基の例として、直鎖、分岐もしくは脂環式の構造のアルキル基が挙げられる。また有機基の例として、炭素環式アリール基や複素環式アリール基が挙げられる。好ましい有機基は炭素環式アリール基であり、特に好ましい有機基はフェニル基、メチルフェニル基及びt-ブチルフェニル基である。10 上記の炭素環式アリール基や複素環式アリール基は、炭素数1~30の置換基としては、炭素数1~30の有機基又はアルコキシ基が好ましい。置換基である炭素数1~30の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t-アミル基、デカニル基、ドデカニル基及びヘキサデカニル基等のアルキル基や、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、シクロドデカニル基及びシクロヘキサデカニル基及びアダマンチル基等の脂環式アルキル基や、フェニル基及びナフチル基等のアリール基が挙げられる。また、置換基である炭素数1~30のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t-アミロキシ基、n-ヘキシロキシ基、n-オクチルオキシ基及びn-ドデカンオキシ基及び1-アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0022】

また、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は、互いに結合して環を形成してもよく、この場合には、上記炭素骨格を含む2価の有機基：-R<sup>10</sup>-R<sup>11</sup>-となる。このような2価の有機基としては、例えばR<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>が飽和炭素骨格を有してつながった炭素数3~9の脂環式アルキル基が挙げられる。その脂環式アルキル基のうち好適なものの例としてテトラメチレン基及びペンタメチレン基等のポリメチレン基等が挙げられる。一般に、2価の有機基-R<sup>10</sup>-R<sup>11</sup>-がSとともに形成する環は、好ましくは4員環~8員環、より好ましくは5員環~6員環を構成するとよい。20

#### 【0023】

また、式(3)のR<sup>12</sup>は、直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1~20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6~30の芳香族基を表す。これらのアルキル基及び芳香族基のうち好ましいものは、脂環式アルキル基及び炭素環式アリール基であり、特に好ましいものとして、シクロヘキシル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基及びジフェニルメチル基が挙げられる。上記の炭素環式アリール基は、炭素数1~24の置換基を有するものであってもよい。炭素数1~24の置換基としては、炭素数1~24の有機基又はアルコキシ基が好ましい。置換基である炭素数1~24の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t-アミル基、デカニル基、ドデカニル基及びヘキサデカニル基等のアルキル基や、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、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基及びアダマンチル基等の脂環式アルキル基や、フェニル基及びナフチル基などのアリール基が挙げられる。また、置換基である炭素数1~24のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t-アミロキシ基、n-ヘキシロキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ドデカンオキシ基及び1-アダマンチルオキシ基等が挙げられる。40

#### 【0024】

10

20

30

40

50

式(2)中、 $X^-$ で表される陰イオンは、特に限定されず、従来から光酸発生剤に用いられている陰イオンでよい。 $X^-$ としては、例えば上記式(5)で表される陰イオン、上記式(6)で表される陰イオン及び上記式(7)で表される陰イオン(シクロ1,3-パーカルオロプロパンジスルホンイミドイオン)が挙げられる。また、その他の $X^-$ で表される陰イオンとしては、例えば $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、及び $\text{I}^-$ 等のハロゲン化物イオンや、 $\text{BF}_4^-$ (テトラフルオロボレートイオン)、 $\text{AsF}_6^-$ (ヘキサフルオロアルセネートイオン)、 $\text{SbF}_6^-$ (ヘキサフルオロアンチモネートイオン)及び $\text{PF}_6^-$ (ヘキサフルオロホスフエートイオン)等のフッ素化物イオン等の無機陰イオンが挙げられる。

#### 【0025】

式(5)において、 $k$ 、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。 $m$ が0の場合には、 $k$ は1~8の整数、 $n$ は $2k+1$ であり、式(5)はパーカルオロアルキルスルホネートイオンである。好適なパーカルオロアルキルスルホネートイオンの例として、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (トリフルオロメタンスルホネートイオン)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (ノナフルオロブタノスルホネートイオン)及び $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ (ヘプタデカフルオロオクタンスルホネートイオン)等が挙げられる。

#### 【0026】

また、式(5)において、 $n$ が0の場合には、 $k$ は1~15の整数、 $m$ は1以上の整数であり、式(5)はアルキルスルホネートイオン、ベンゼンスルホネートイオン又はアルキルベンゼンスルホネートイオンである。アルキルスルホネートイオンの場合には、 $m$ は $2k+1$ で示される。好適なアルキルスルホネートイオンの例として、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ (メタンスルホネートイオン)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (エタンスルホネートイオン)及び $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_3^-$ (1-ノナンスルホネートイオン)等や、橋架け環式アルキルスルホネートイオン、例えば、10-カンファースルホネートイオン等が挙げられる。また、好適なアルキルベンゼンスルホネートイオンの例として、4-メチルベンゼンスルホネートイオンや2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートイオン等が挙げられる。

#### 【0027】

さらに、式(5)において、 $m$ 及び $n$ がそれぞれ独立に1以上の整数の場合には、 $k$ は1~10の整数であり、式(5)はフッ素置換ベンゼンスルホネートイオン、フッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオン又はフッ素置換アルキルスルホネートイオンである。好適なフッ素置換ベンゼンスルホネートイオンの例として、2-フルオロベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、2,4-ジフルオロベンゼンスルホネートイオン及びペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等が挙げられる。また、好適なフッ素置換アルキルベンゼンスルホネートイオンの例として、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートイオン、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートイオン、2,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートイオン及び3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートイオン等が挙げられる。さらに、好適なフッ素置換アルキルスルホネートの例として、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネートイオンが挙げられる。

#### 【0028】

一方、式(6)で表される陰イオンは、ビス(パーカルオロアルキルスルホン)イミドイオンであり、式中、 $p$ は1~8の整数である。好適なビス(パーカルオロアルキルスルホン)イミドイオンの例として、ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミドイオン及びビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミドイオン等が挙げられる。

#### 【0029】

以上説明した本発明のスルホニウム塩は、活性放射線(例えば、ディープUV、電子線、X線、EUV)の照射により効率よく酸を発生する光酸発生剤としての機能を有する構造と、この酸発生剤から発生した酸で解離・分解する基とを有するため、式(1)で表されるスルホニウム塩は、有機溶媒に溶解させることにより容易に化学增幅型の感光性組成物とすることができる。したがって、酸発生剤とフォトレジストの主成分である酸解離基を有するポリマーとの相溶性が悪いという問題を生じずに、良好な形状のパターンを得る

10

20

30

40

50

ことができるという効果を奏する。

【0030】

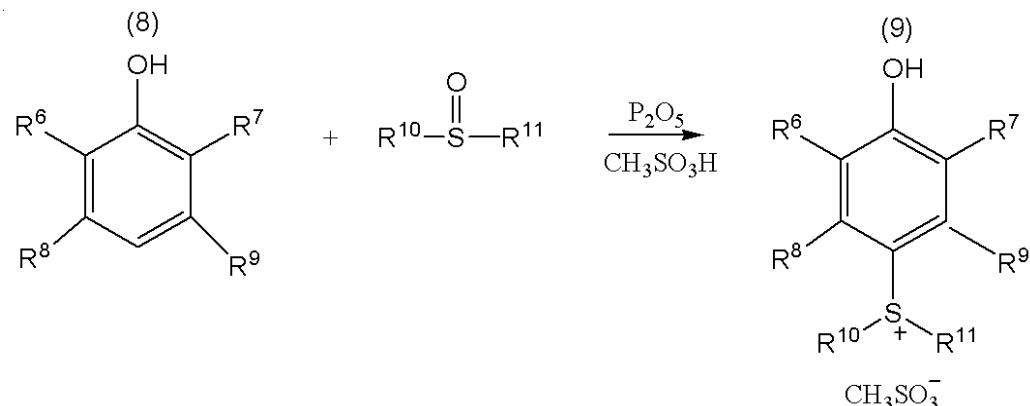
本発明のスルホニウム塩の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記式( A )で表されるフェノール化合物と下記式( 12 )で表される化合物とを反応させることにより製造することができる。以下に製造方法の一例を示す。

【0031】

まず、下記反応式に示すように、メタンスルホン酸(  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  )中で、五酸化ニリン(  $\text{P}_2\text{O}_5$  )を触媒として、式( 8 )で表される化合物にジアルキルスルホキシドを反応させ、式( 9 )で表される化合物( メタンスルホン酸塩 )を得る。なお、ジアルキルスルホキシドは、ジアルキルスルフィドを過酸化水素で酸化することにより容易に得ることができる。また、触媒である五酸化ニリンは、式( 8 )で表される化合物 1 モルに対して、0.1～3.0 モル、好ましくは 0.5～1.5 モル用いる。メタンスルホン酸は、式( 8 )で表される化合物 1 モルに対して、1～10 モル、好ましくは 4～6 モル用いる。反応温度は、通常 0～50℃、好ましくは 10～30℃ であり、反応時間は、通常 1～15 時間、好ましくは 3～8 時間である。反応終了後、水を添加することにより反応を停止させる。

【0032】

【化8】

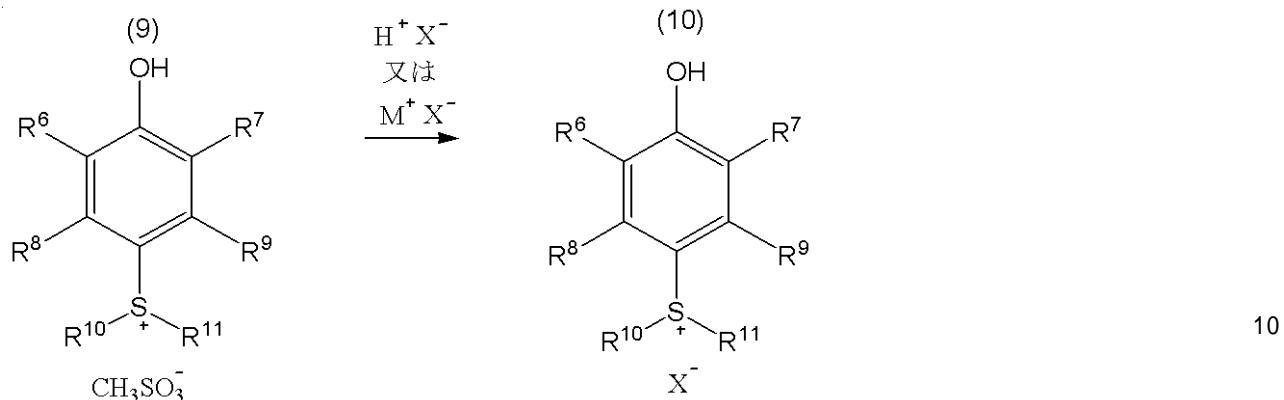


【0033】

次に、下記反応式に示すように、式( 9 )で表される化合物の  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  を  $X^-$  で塩交換する。なお、下記反応式中、 $M^+$  は一価の金属イオンを表す。具体的には、式( 9 )で表される化合物の水溶液に、 $X^-$ 、例えば、上記式( 5 )、式( 6 )又は式( 7 )を含む各種酸  $H^+X^-$  あるいは塩  $M^+X^-$  を、式( 8 )で表される化合物 1 モルに対して 1～2 モル、好ましくは 1.05～1.2 モルを加える。反応溶媒としては、塩素系溶媒、例えばジクロロメタンやクロロホルム等を用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常 10～50℃、好ましくは 20～30℃ である。反応終了後、水層を分離し、更に有機層を水で洗浄する。洗浄終了後、適当な溶媒で結晶化させることにより、式( 9 )で表される化合物を得ることができる。なお、式( 8 )で表される化合物を生成した後反応溶液にヨウ化カリウムを加え、式( 9 )で表される化合物をヨウ素イオンに塩交換することにより固体として取り出し、精製後、精製物について  $X^-$  で塩交換してもよく、また精製物について、スルホン酸エステルを用いてヨウ素イオンを塩交換してもよい。

【0034】

## 【化9】



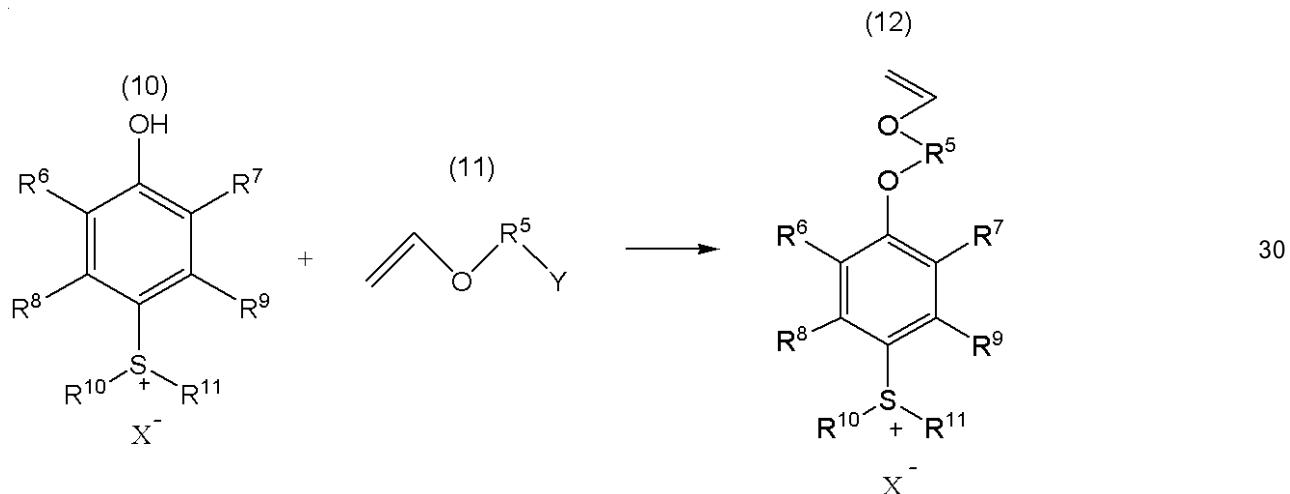
## 【0035】

その後、下記反応式に示すように、式(10)で表される化合物と式(11)で表される化合物とを用いて脱ハロゲン化水素反応を行わせることにより、式(12)で表される化合物を得ることができる。なお、下記反応式中YはCl及びBr等のハロゲン原子を表す。具体的には、例えば、極性溶媒中で炭酸カリウム( $\text{K}_2\text{O}_3$ )等の塩基性触媒の存在下で式(10)で表される化合物と式(11)で表される化合物とを反応させる。反応温度は通常60~90とする。反応終了後、溶媒を留去することにより、式(12)で表される化合物を得ることができる。なお、式(8)~式(11)の化合物は、市販されているものを用いることもできる。

20

## 【0036】

## 【化10】



## 【0037】

この式(12)で表される化合物と、下記式(A)で表されるフェノール化合物とを有機溶媒中において酸性触媒下で反応させると、式(A)で表されるフェノール化合物の-OHと式(12)で表される化合物の二重結合部位とが反応して、上記式(1)で表されるスルホニウム塩を製造することができる。酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸及びトリフルオロ酢酸等を用いることができる。有機溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、1,3ジオキソラン及び1,3ジオキサン等のエーテル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類を用いることができる。

40

## 【0038】

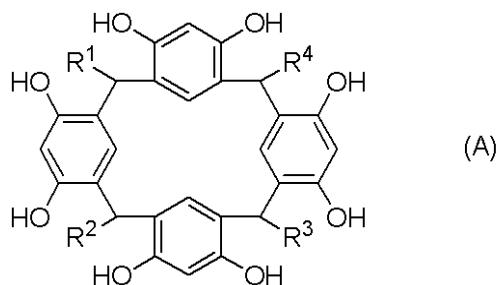
下記式(A)で表されるフェノール化合物は、4モルのレゾルシノールと4モルのアルデヒドとが環状に縮合した化合物である。この化合物は、その合成法についてA.G.Sverker Hobergの報告(J. Org. Chem., vol.45, 4498(1980))やY.Aoyama等の報告(J. Am. Chem. Soc., vol.111, 5397(1989))等に詳しく記載されているので、容易に合成するこ

50

とができる。また、特開2003-337412号公報に記載されている合成法を用いてもよい。以下に好ましい合成例を示す。レゾルシンとアルデヒドとを水あるいはメタノールやエタノールのようなアルコール溶媒、好ましくはアルコール溶媒、特に好ましくはメタノール溶媒中で、酸触媒、好ましくは塩酸触媒を用いて反応させる。レゾルシンとアルデヒドとのモル比は通常1:0.6~1.5が好ましい。反応後はゆっくり結晶を析出させる。例えば反応溶媒にメタノールを用いた場合は、反応後水を加え結晶を析出させるが、水を加えた後、加熱してから再びゆっくり冷却してゆっくり結晶を成長させ、更に水を加えて結晶を析出させる。必要により再結晶することもできる。これにより、式(A)で表されるフェノール化合物を得ることができる。また、下記式(a-1)~(a-15)に表されるフェノール化合物の具体例としては、下記式(a-1)~(a-15)に表されるフェノール化合物が挙げられる。

【0039】

【化11】



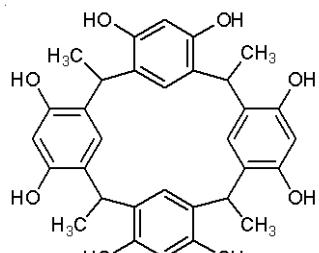
(式中の記号は、式(1)におけるものと同様である。)

【0040】

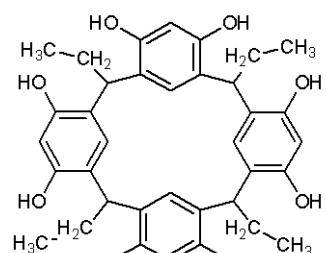
10

20

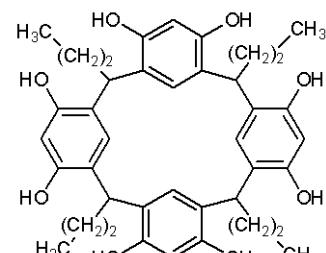
## 【化12】



(a-1)

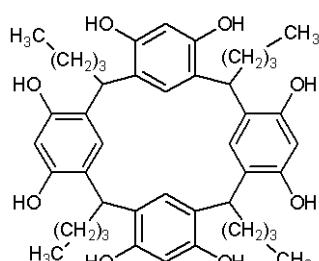


(a-2)

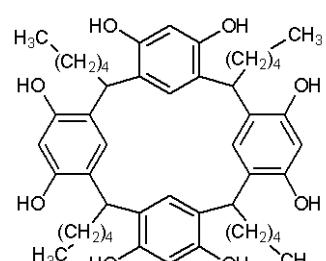


(a-3)

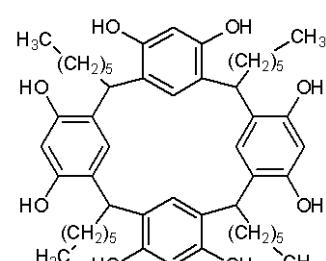
10



(a-4)

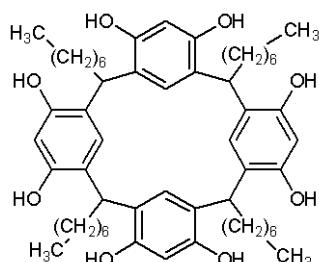


(a-5)

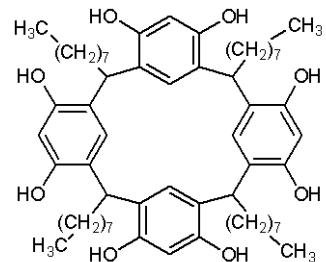


(a-6)

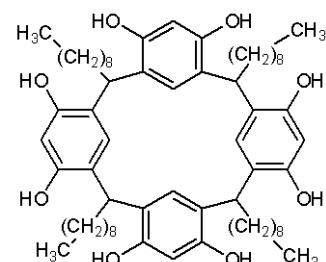
20



(a-7)

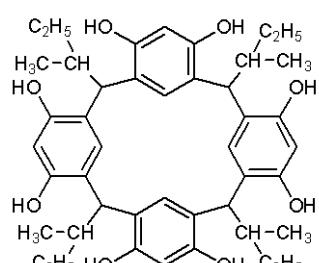


(a-8)

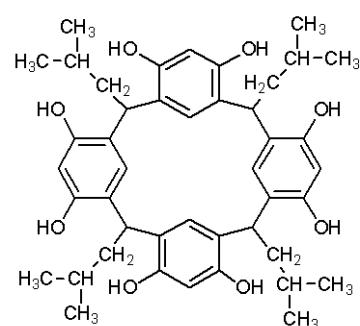


(a-9)

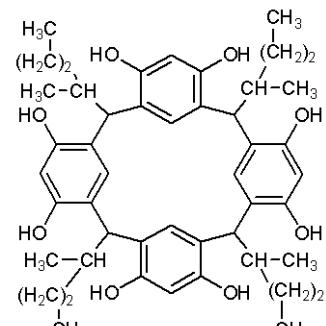
30



(a-10)



(a-11)

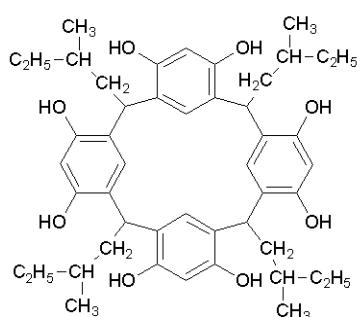


(a-12)

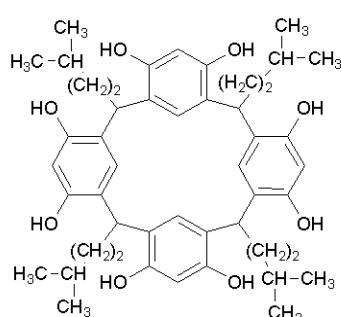
40

## 【0041】

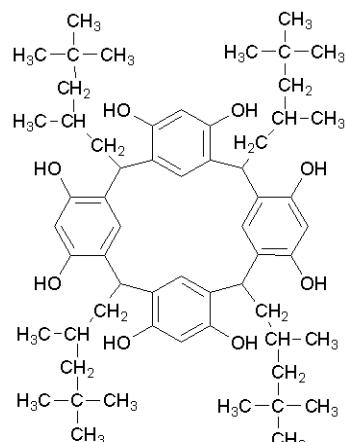
## 【化13】



(a-13)



(a-14)



(a-15)

10

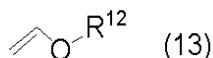
## 【0042】

また、式(3)で表される基は、上記式(A)で表されるフェノール化合物に下記式(13)で表されるビニルエーテルを、1,3-ジオキソラン及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶媒中において酸性触媒の存在下で付加反応させることにより導入することができる。酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸及びトリフルオロ酢酸等を用いることができる。

20

## 【0043】

## 【化14】



(R<sup>12</sup>は直鎖、環状もしくは分岐の炭素数1~20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6~30の芳香族基を表す。)

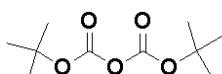
## 【0044】

また、式(4)で表される基は、下記式(14)で表されるジ-t-ブチルジカーボネートと上記式(A)で表されるフェノール化合物とを、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒中において塩基性触媒存在下で反応させることにより導入することができる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン及び4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。なお、上記式(12)で表される化合物と、必要に応じて上記式(13)で表される化合物や下記式(14)で表される化合物と、上記式(A)で表されるフェノール化合物とを反応させる順番は特に限定されず、また、同時に反応させてもよい。

30

## 【0045】

## 【化15】



(14)

40

## 【実施例】

## 【0046】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

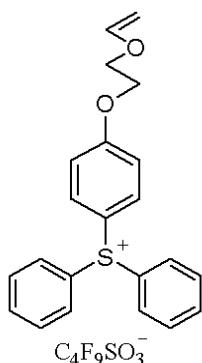
## 【0047】

(合成例1)

下記式で表される化合物(4-ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウムパーカルオロブタンスルホン酸塩)の合成:

## 【0048】

## 【化16】



## 【0049】

五酸化ニリン 1 . 55 g 及びジフェニルスルホキシド 4 . 28 g をメタンスルホン酸 20 . 3 g に溶解した後、フェノール 3 . 00 g を加えて室温で 15 時間攪拌した。30 以下の温度を保ちながら水を 65 g 滴下し、t - プチルメチルエーテル 22 g で 3 回水層を洗浄した後、メチルイソブチルケトン 22 g 及びパーカルオロブタンスルホン酸カリウム 7 . 87 g を加えて 2 時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除いた後、0 . 1 重量% アンモニア水溶液 22 g を加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄し、これを分離した水層の pH が 7 になるまで繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーカルオロブタンスルホン酸塩 10 . 0 g を得た。

## 【0050】

次に、4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーカルオロブタンスルホン酸塩 10 . 0 g、炭酸カリウム 3 . 45 g 及び N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン 0 . 2 g をジメチルスルホキシド 50 g に溶解した。その後クロロエチルビニルエーテルを 2 . 66 g 添加し 80 ℃ まで昇温した。15 時間攪拌し、反応液を 30 ℃ 以下に冷却した。濾過により固体分を取り除いた後、濾液に水を 25 g 加えた。ヘキサン 30 g を用いて水層を 3 回洗浄し、ジクロロメタン 40 g 及び水 50 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の pH が 7 になるまで純水で有機層の洗浄を繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、油状の物質 9 . 00 g を得た。この物質は、<sup>1</sup>H - NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から、4 - ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーカルオロブタンスルホン酸塩であることを確認した。

<sup>1</sup>H - NMR ( 400 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) 4 . 05 - 4 . 08 ( m , 3 H ) , 4 . 24 ( d , J = 7 . 4 , 2 . 4 Hz , 1 H ) , 4 . 31 - 4 . 33 ( m , 2 H ) , 6 . 49 ( dd , J = 14 . 4 , 7 . 4 Hz , 1 H ) , 7 . 24 ( d , J = 6 . 8 Hz , 2 H ) , 7 . 64 - 7 . 74 ( m , 12 H )

## 【0051】

## (合成例 2 )

下記式で表される化合物 ( 4 - ビニロキシエトキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニルジ ( 4 - t - プチルフェニル ) スルホニウム シクロ ( 1 , 3 - パーカルオロプロパンジスルホン ) イミド塩 ) の合成 :

## 【0052】

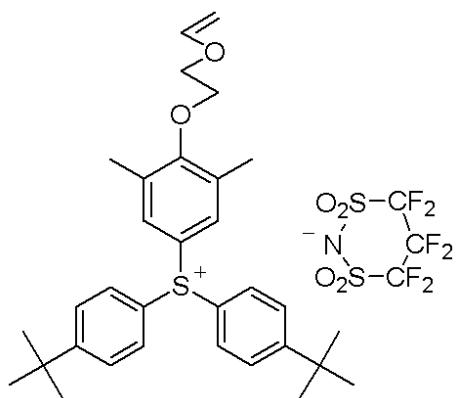
10

20

30

40

## 【化17】



10

## 【0053】

五酸化ニリン 3 . 10 g 及びビス(4 - t - ブチルフェニル)スルホキシド 13 . 3 g をメタンスルホン酸 40 . 5 g に溶解した後、2 , 6 - キシレノール 7 . 76 g を加えて室温で 15 時間攪拌した。30 以下の温度を保ちながら水 130 g を滴下し、t - ブチルメチルエーテル 45 g で3回水層を洗浄した後、メチルイソブチルケトン 45 g 及びシクロ 1 , 3 - パーフルオロプロパンジスルホンイミドカリウム塩 15 . 4 g を加えて2時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除いた後、0 . 1 重量% アンモニア水溶液 45 g を加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄し、これを分離した水層の pH が 7 になるまで繰り返した。ロー・タリーエバボレーターで溶剤を留去することにより、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム シクロ(1 , 3 - パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩 23 . 2 g を得た。

20

## 【0054】

この褐色油状の4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム シクロ(1 , 3 - パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩 16 . 0 g と炭酸カリウム 4 . 7 g 、N , N , N' , N' - テトラメチルエチレンジアミン 0 . 33 g とをジメチルスルホキシド 80 g に溶解した。その後クロロエチルビニルエーテルを 3 . 66 g 添加し 80 まで昇温した。15 時間攪拌し、反応液を 30 以下に冷却した。濾過により固体を取り除いた後、水を 40 g 加え、ヘキサン 30 g を用いて水層を3回洗浄した。ジクロロメタン 60 g 及び水 120 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の pH が 7 になるまで純水で有機層の洗浄を繰り返した。ロー・タリーエバボレーターで溶剤を留去することにより、油状の物質 14 . 4 g を得た。この物質は、<sup>1</sup>H - NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から 4 - ビニロキシエトキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニルジ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム シクロ(1 , 3 - パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩であることが確認された。  
<sup>1</sup>H - NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 1 . 35 (s, 18 H) , 2 . 36 (s, 6 H) , 4 . 02 - 4 . 08 (m, 3 H) , 4 . 12 - 4 . 14 (m, 2 H) , 4 . 25 (d, J = 14 . 3 , 6 . 1 Hz, 1 H) , 6 . 50 (dd, J = 14 . 3 , 6 . 6 Hz, 1 H) , 7 . 35 (s, 2 H) , 7 . 59 - 7 . 75 (m, 8 H)

30

## 【0055】

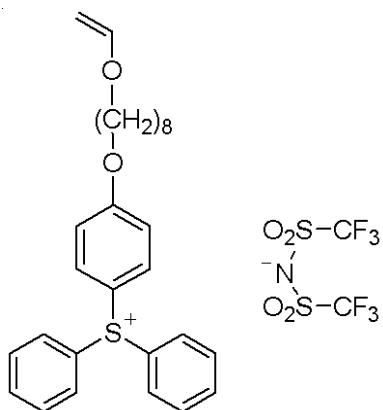
(合成例3)

下記式で表される化合物(4 - ビニロキシオクトキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロメタンスルホン)イミド塩)の合成：

## 【0056】

40

## 【化18】



## 【0057】

五酸化二リン 1 . 55 g とジフェニルスルホキシド 4 . 28 g とをメタンスルホン酸 20 . 3 g に溶解した後、フェノール 3 . 00 g を加えて室温で 15 時間攪拌した。30 以下の温度を保ちながら水を 65 g 滴下し、*t*-ブチルメチルエーテル 22 g で 3 回水層を洗浄した後、メチルイソブチルケトン 22 g 及びビス(パーフルオロメタンスルホンイミド)カリウム塩 7 . 43 g を加えて 2 時間攪拌した。攪拌を止め、分離した水層を取り除いた後、0 . 1 重量% アンモニア水溶液 22 g を加え攪拌した。次に有機層を純水で洗浄し、これを分離した水層の pH が 7 になるまで繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロメタンスルホン)イミド塩 11 . 0 g を得た。

## 【0058】

次に、8 - クロロ - 1 - オクタノール 1 . 23 g、炭酸ナトリウム 0 . 47 g、ジ- $\mu$ -クロロビス[ - シクロオクタジエンイリジウム(I)] 0 . 47 g 及び酢酸ビニル 1 . 31 g をトルエン 6 . 15 g に加え 100 度で 4 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒を留去し、溶媒としてヘキサンとジクロロメタンとの混合溶媒(ヘキサンとジクロロメタンとの体積比は 2 : 1 )を用いたカラムクロマトグラフィーで精製することにより、無色透明液体の 8 - クロロオクチルビニルエーテル 1 . 16 g を得た。

## 【0059】

得られた 4 - ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロメタンスルホン)イミド塩 2 . 60 g、炭酸カリウム 0 . 78 g 及び N , N , N' , N' - テトラメチルエチレンジアミン 0 . 05 g をジメチルスルホキシド 13 . 3 g に溶解した。その後 8 - クロロオクチルビニルエーテル 1 . 05 g を添加し 80 度まで昇温した。15 時間攪拌し、反応液を 30 度以下に冷却した。濾過により固形分を取り除いた後、水を 13 . 3 g 加え、ヘキサン 7 . 96 g を用いて水層を 3 回洗浄した。ジクロロメタン 10 . 6 g、水 10 g を加え攪拌し、ジクロロメタン層に目的物を抽出した。分離した水層の pH が 7 になるまで純水で有機層の洗浄を繰り返した。ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、褐色油状の物質 2 . 53 g を得た。この物質は、<sup>1</sup>H-NMR 及びイオンクロマトグラフィによる測定結果から、4 - ピニロキシオクトキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロメタンスルホン)イミド塩であることが確認された。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 1 . 36 - 1 . 47 (m, 8 H), 1 . 64 - 1 . 67 (m, 2 H), 1 . 78 - 1 . 83 (m, 2 H), 3 . 67 (t, J = 6 . 6 Hz, 2 H), 3 . 96 (dd, J = 6 . 8, 2 . 0 Hz, 1 H), 4 . 04 (t, J = 6 . 6 Hz, 2 H), 4 . 16 (dd, J = 14 . 4, 2 . 0 Hz, 1 H), 6 . 46 (dd, J = 14 . 4, 6 . 8 Hz, 1 H), 7 . 16 - 7 . 19 (m, 2 H), 7 . 65 - 7 . 76 (m, 12 H)

## 【0060】

(実施例 1) 下記式(15)で表されるスルホニウム塩の合成

10

20

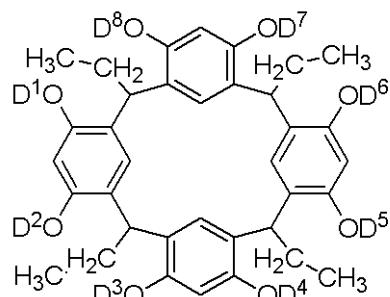
30

40

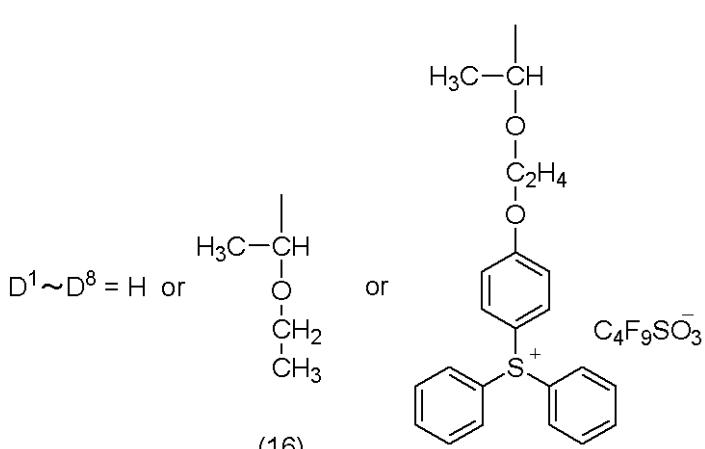
50

【0061】

【化19】



(15)



(16)

(17)

10

【0062】

窒素雰囲気下、上記式(a-2)で表されるフェノール化合物3.00gと合成例1で得られた4-ビニロキシエトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホン酸塩3.85gとを1,3-ジオキソラン90gに溶解し、共沸脱水をした。次いで、エチルビニルエーテル1.51gとトリフルオロ酢酸37μLを添加して、30で3時間搅拌後、40で1時間搅拌した。反応後、アンモニア水で中和し、減圧留去で溶媒を濃縮した。次いで、酢酸エチル30g及び純水30gを加えて分液水洗を行った。同様の操作を3回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、6.27gの粘性のある化合物を得た。<sup>1</sup>H-NMRの結果から、D<sup>1</sup>～D<sup>8</sup>がH、上記式(16)で表される基又は上記式(17)で表される基の何れかである上記式(15)で表されるスルホニウム塩が得られ、上記式(a-2)で表されるフェノール化合物に対して、上記式(17)で表される酸発生剤基が1.1当量、上記式(16)で表される基が3.9当量であることが確認された。

20

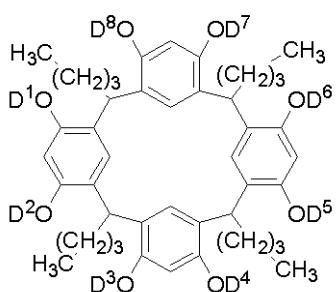
【0063】

30

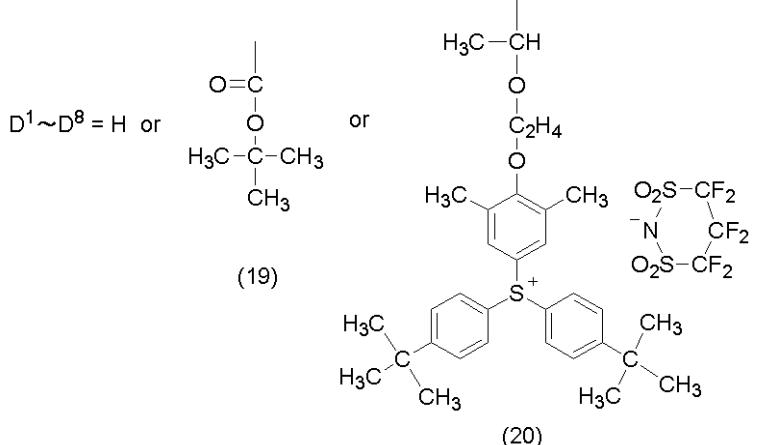
(実施例2)下記式(18)で表されるスルホニウム塩の合成

【0064】

【化20】



(18)



(19)

(20)

40

【0065】

窒素雰囲気下、上記式(a-4)で表されるフェノール化合物3.56gと合成例2で得た4-ビニロキシエトキシ-3,5-ジメチルフェニルジ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム シクロ(1,3-パーフルオロプロパンジスルホン)イミド塩5.08g

50

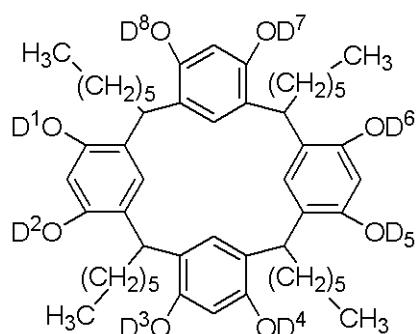
とを 1 , 3 - ジオキソラン 100 g に溶解し、共沸脱水で系中の水分を低減した。次いで、トリフルオロ酢酸 40  $\mu$  L を添加して、30 で 4 時間攪拌後、40 で 1 時間攪拌した。反応後、4 - ジメチルアミノピリジン 0.20 g を添加し、ジ - t - ブチルジカーボネート 2.73 g を加えて 30 で 12 時間攪拌した。反応後、アンモニア水で中和し、減圧留去で溶媒を濃縮した。次いで、ジクロロメタン 30 g 及び純水 30 g を加えて分液水洗を行った。同様の操作を 3 回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、8.18 g の粘性のある化合物を得た。<sup>1</sup>H - NMR の結果から、D<sup>1</sup> ~ D<sup>8</sup> が H、上記式 (19) で表される基及び上記式 (20) で表される基の何れかである上記式 (18) で表されるスルホニウム塩が得られ、上記式 (a - 4) で表されるフェノール化合物に対して、上記式 (20) で表される酸発生剤基が 1.2 当量、上記式 (19) で表される基が 2.2 当量であることが確認された。

## 【0066】

(実施例 3) 下記式 (21) で表されるスルホニウム塩の合成

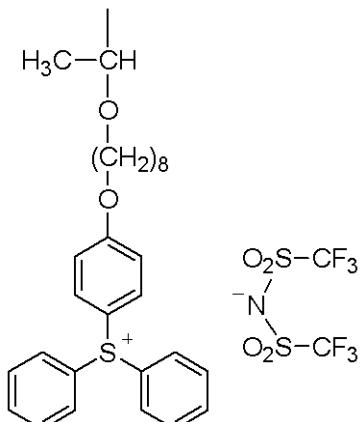
## 【0067】

## 【化 21】



(21)

D<sup>1</sup> ~ D<sup>8</sup> = H or



(22)

## 【0068】

窒素雰囲気下、上記式 (a - 6) で表されるフェノール化合物 4.12 g と合成例 3 で得られた 4 - ビニロキシオクトキシフェニルジフェニルスルホニウム ビス ( パーフルオロメタンスルホン ) イミド塩 7.13 g とを 1 , 3 - ジオキソラン 122 g に溶解し、共沸脱水をした。次いで、トリフルオロ酢酸 37  $\mu$  L を添加して、30 で 4 時間攪拌後、40 で 1 時間攪拌した。反応後、アンモニア水で中和し、減圧留去で溶媒を濃縮した。次いで、酢酸エチル 40 g と純水 40 g とを加えて分液水洗を行った。同様の操作を 3 回行い、有機層を減圧留去で溶媒を除いた。濃縮物を、シリカゲルでカラム精製を行い、8.33 g の粘性のある化合物を得た。<sup>1</sup>H - NMR の結果から、D<sup>1</sup> ~ D<sup>8</sup> が H 又は上記式 (22) で表される基である上記式 (21) で表されるスルホニウム塩が得られ、(a - 6) で表されるフェノール化合物に対して、上記式 (22) で表される酸発生剤基が 1.8 当量であることが確認された。

## 【0069】

(フォトレジストの調製と特性評価)

上記の実施例 1 ~ 3 で得たスルホニウム塩 100 重量部とトリエタノールアミン 3 重量部とをプロピレングリコールモノメチルアセテート 500 重量部に溶解し、フィルター ( PTFE フィルター ) でろ過した。この溶液を、スピナーを用いて、シリコンウエハ ( 直径 : 4 インチ ) に塗布し、120 で 90 秒間プレベークし、膜厚 300 nm のレジスト膜を得た。この膜に、キセノンランプ ( 波長 : 248 nm ) により露光し、次いで 100 で 60 秒間ポストベークを行った。その後、23 で現像液 ( 2.38 重量 % のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイドの水溶液 ) を用いて、ブレークスルータイム ( 一定 )

10

20

30

40

50

のエネルギーを照射した後、現像により残膜が皆無になる秒数)を測定した。

この結果、実施例1～3で得たスルホニウム塩のブレークスルータイムが、100mJではすべて1秒以下であった。このことから、実施例1～3で得られた感光性化合物は、キセノンランプによる露光で、本発明のスルホニウム塩から由来した構造部分から酸が発生し、この酸によりそのスルホニウム塩における式(2)で表される基、式(3)で表される基及び式(4)で表される基が分解し、現像液に対して難溶解性から可溶性になったことが判った。

#### 【0070】

##### (レジスト溶媒に対する溶解性)

実施例1～3のスルホニウム塩は、フェノール化合物を母体とし、任意に式(3)、式(4)の基を導入できるため、従来のスルホニウム塩よりもレジスト溶媒への溶解性が高いという特徴が挙げられる。実施例1～3のスルホニウム塩は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに20重量%以上溶解することが確認された。10

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-277219(JP,A)  
特開2008-191413(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 381/1  
Caplus(STN)  
REGISTRY(STN)