(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6112018号
(P6112018)
(45)発行日　平成29年4月12日(2017.4.12)　(24)登録日　平成29年3月24日(2017.3.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 20/38	(2006.01)	C08F	20/38	
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503A
G03F 7/038	(2006.01)	G03F	7/038	601
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601

請求項の数 35　(全 115 頁)

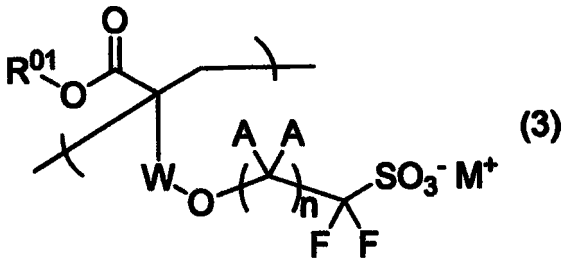
(21)出願番号　特願2013-555234(P2013-555234)
(86)(22)出願日　平成25年1月17日(2013.1.17)
(86)国際出願番号　PCT/JP2013/050843
(87)国際公開番号　WO2013/111667
(87)国際公開日　平成25年8月1日(2013.8.1)
審査請求日　平成27年10月19日(2015.10.19)
(31)優先権主張番号　特願2012-11132(P2012-11132)
(32)優先日　平成24年1月23日(2012.1.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地
(74)代理人　100152593
弁理士　楊井　清志
(72)発明者　森　和規
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内
(72)発明者　成塚　智
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内
(72)発明者　萩原　勇士
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】含フッ素スルホン酸塩類、含フッ素スルホン酸塩樹脂、レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

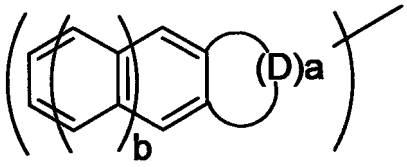
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（３）で表される繰り返し単位を有する含フッ素スルホン酸塩樹脂。
【化１】



(3)

（式中、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表し、ｎは１～１０の整数を表す。Ｗは２価の連結基、Ｒ０１は水素原子またはラクトン環基、環状エーテル基、２－ヒドロキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基（ＨＦＩＰ基）、２－アセトキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基、および下記式

【化２】



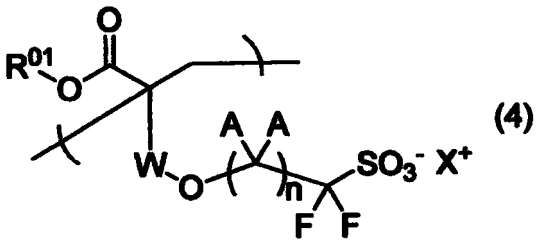
(23)

（式中、Ｄはそれぞれ独立に、メチレン基（－ＣＨ$_2$－）、メチン基（＝Ｃ－）、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基またはイミノ基を表し、Ｄを含む環部分は少なくとも１個の異原子を有し、ａは２～５の整数、ｂは０～２の整数を表す。）で表される基から選ばれた基、M^+は１価のカチオンを表す。）

【請求項２】

一般式（３）で表される繰り返し単位が、下記一般式（４）で表される繰り返し単位である請求項１に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

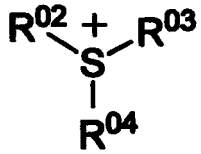
【化３】



(4)

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（３）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。X^+は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【化４】



(CA-a)

（式中、Ｒ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。）

【化５】

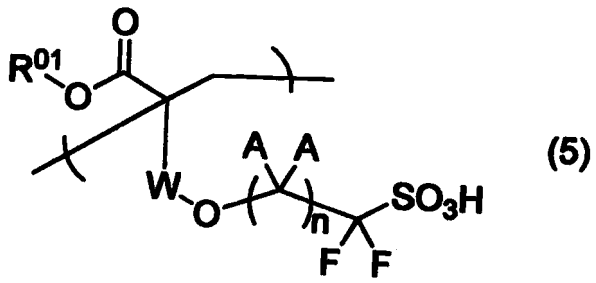
(CA-b)

（式中、Ｒ^{05}およびＲ^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ^{05}およびＲ^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。））

【請求項３】

下記一般式（５）で表される繰り返し単位を有する請求項１または２に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化６】



(5)

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ０１は前記一般式（３）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ０１とそれぞれ同義である。）

【請求項４】

さらに、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルに含まれる重合性二重結合が開裂して形成された繰り返し単位からなる群より選ばれた一種以上の繰り返し単位を有する請求項１～３の何れか1項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【請求項５】

オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルが、高エネルギー線の照射により酸を発生する部位を分子中に含む重合性化合物である請求項４に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【請求項６】

オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルが、酸触媒により分解して酸となる部位を分子中に含む重合性化合物である請求項４に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

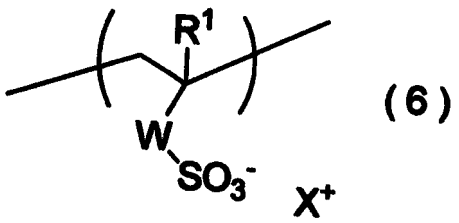
【請求項７】

オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルが、酸触媒により架橋剤と反応してアルカリ現像液に対する溶解性が低下する部位を分子中に含む重合性化合物である請求項４に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【請求項８】

さらに下記一般式（６）で表される繰り返し単位を有する請求項１～７のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化７】



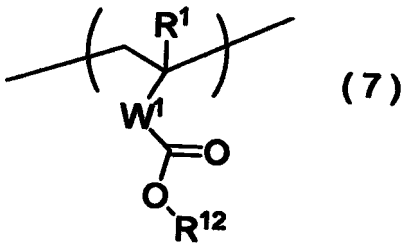
(6)

（式中、Ｒ[1]は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｗは２価の連結基を表し一般式（３）におけるＷと同義である。Ｘ[+]は、一般式（４）におけるＸ[+]と同義である。）

【請求項９】

さらに下記一般式（７）で表される繰り返し単位を有する請求項１～８のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化８】



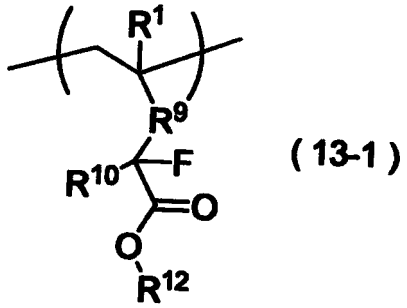
(7)

（式中、Ｒ[1]は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｗ[1]は２価の連結基を表す。Ｒ[12]は、酸不安定性基を表す。）

【請求項１０】

さらに下記の一般式（１３－１）で表される繰り返し単位を有する請求項１～９のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化９】



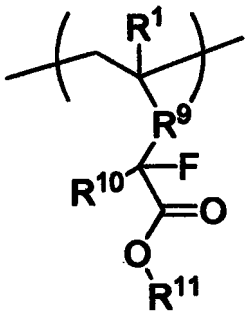
(13-1)

（式中、Ｒ[1]は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｒ[10]は水素原子、フッ素原子または含フッ素アルキル基、Ｒ[9]は２価の連結基を表す。Ｒ[12]は、酸不安定性基を表す。）

【請求項１１】

さらに下記の一般式（１３）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１０のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１０】



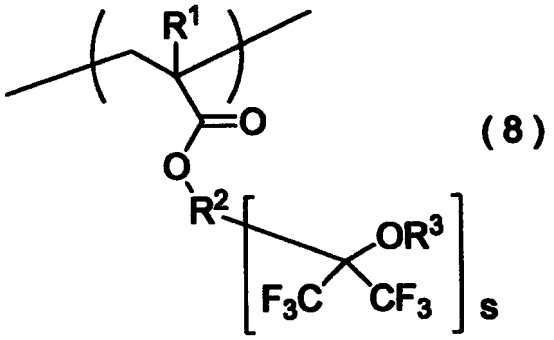
(13)

（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^9は２価の連結基を表す。R^{10}は、水素原子、フッ素原子または含フッ素アルキル基を表す。R^{11}は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、R^{11}の一部にフッ素原子、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。）

【請求項１２】

さらに下記一般式（８）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１１のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１１】



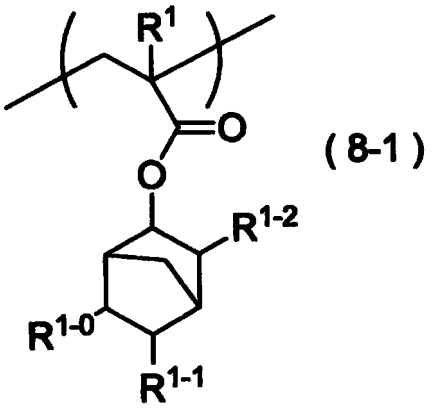
(8)

（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^2は置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基、または、それらが複数連結された有機基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。R^3は水素原子、置換または非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。また、ｓは１～２の整数を表す。）

【請求項１３】

さらに下記一般式（８－１）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１２のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１２】



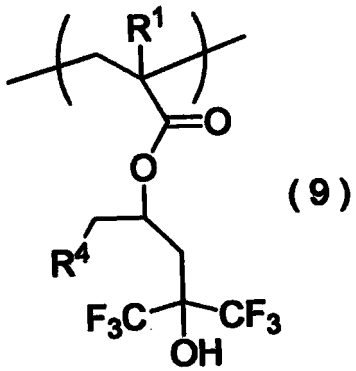
(8-1)

（式中、Ｒ^{1}は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｒ$^{1-0}$、Ｒ$^{1-1}$、Ｒ$^{1-2}$のうち、いずれか１つが$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$－基であり、残り２つは水素原子である。）

【請求項１４】

さらに下記一般式（９）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１３のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１３】



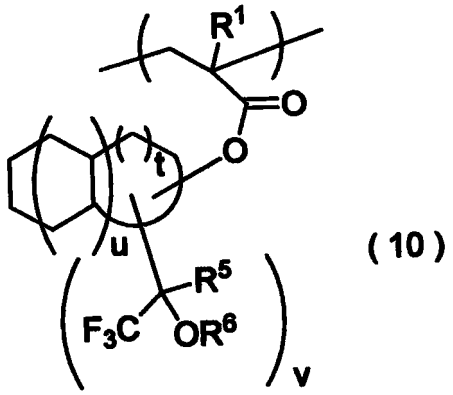
(9)

（式中、Ｒ^{1}は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｒ^{4}は、水素原子または炭素数１～４のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。）

【請求項１５】

さらに下記一般式（１０）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１４のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１４】



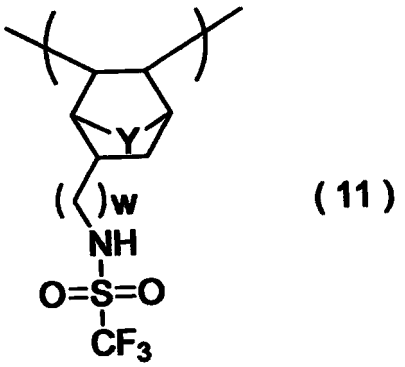
(10)

（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^5はメチル基またはトリフルオロメチル基を表し、R^6は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基を含む基であって、R^6はフッ素原子、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。ｕは０～２の整数を表し、ｔ、ｖは１～８の整数を表し、ｖ≦ｔ＋２を満たす。ｖが２～８の場合、R^5およびR^6はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

【請求項１６】

さらに下記一般式（１１）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１５のいずれかの１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１５】



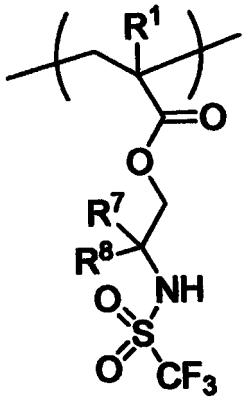
(11)

（式中、Ｙは－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－の何れかを表す。ｗは２～６の整数を表す。）

【請求項１７】

さらに下記一般式（１２）で表される繰り返し単位を有する請求項１～１６のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【化１６】



(12)

（式中、Ｒ[1]は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｒ[7]およびＲ[8]はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、Ｒ[7]およびＲ[8]の一部にフッ素原子、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。）

【請求項１８】

請求項１～１７のいずれか１項に記載の含フッ素スルホン酸塩樹脂と溶剤を少なくとも含むレジスト組成物。

【請求項１９】

レジスト組成物が、さらに酸不安定基を有する樹脂を含む請求項１８に記載のレジスト組成物。

【請求項２０】

レジスト組成物が、さらに架橋剤を含む請求項１８に記載のレジスト組成物。

【請求項２１】

レジスト組成物が、さらに架橋基を有する樹脂を含む請求項２０に記載のレジスト組成物。

【請求項２２】

さらに放射線の照射により酸を発生する化合物を含む請求項１８～２１のいずれか１項に記載のレジスト組成物。

【請求項２３】

請求項１８～２２のいずれか１項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長３００ｎｍ以下の高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項２４】

露光する工程が、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザーを用い、レジスト組成物を塗布した基板と投影レンズの間に水、または空気の屈折率より高い屈折率を有する水以外の液体を挿入する液浸リソグラフィー法であることを特徴とする請求項２３に記載のパターン形成方法。

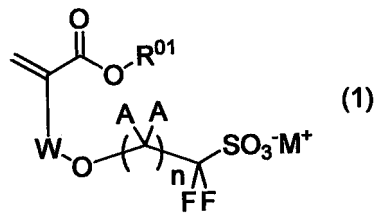
【請求項２５】

露光する工程が、波長１０～１４ｎｍの軟Ｘ線（ＥＵＶ光）を用いることを特徴とする請求項２３のパターン形成方法。

【請求項２６】

下記一般式（１）で表されるアニオンを有する重合性含フッ素スルホン酸または重合性含フッ素スルホン酸塩。

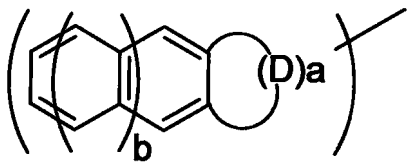
【化１７】



(1)

（式中、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表し、ｎは１～１０の整数を表す。Ｗは２価の連結基、Ｒ０１は水素原子またはラクトン環基、環状エーテル基、２－ヒドロキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基（ＨＦＩＰ基）、２－アセトキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基、および下記式

【化１８】



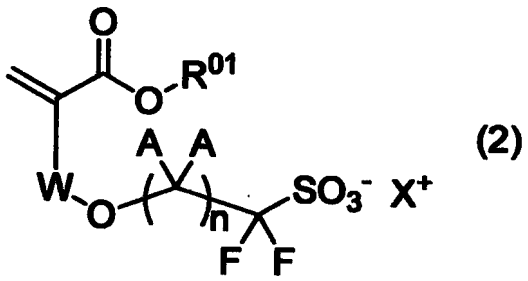
(23)

（式中、Ｄはそれぞれ独立に、メチレン基（－ＣＨ２－）、メチン基（＝Ｃ－）、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基またはイミノ基を表し、Ｄを含む環部分は少なくとも１個の異原子を有し、ａは２～５の整数、ｂは０～２の整数を表す。）で表される基から選ばれた基、Ｍ＋は１価のカチオンを表す。）

【請求項２７】

下記一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩である請求項２６に記載の重合性含フッ素スルホン酸塩。

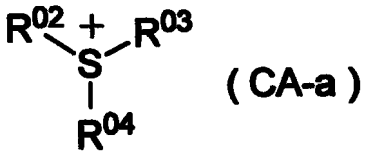
【化１９】



(2)

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ０１は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ０１とそれぞれ同義である。Ｘ＋は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【化２０】



(CA-a)

（式中、Ｒ０２、Ｒ０３およびＲ０４は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか

、またはＲ０２、Ｒ０３およびＲ０４のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。）

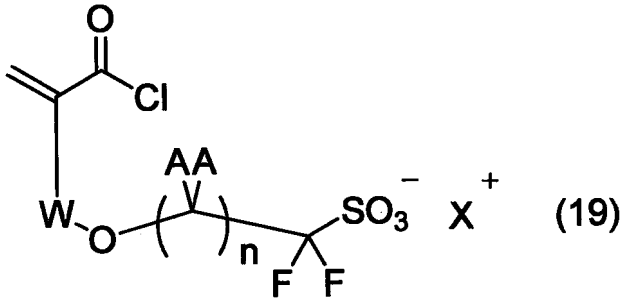
【化２１】

（式中、Ｒ０５およびＲ０６は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ０５およびＲ０６が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。）

【請求項２８】

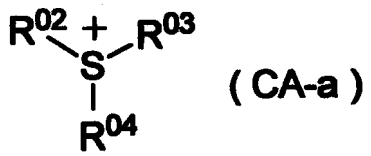
下記一般式（１９）

【化２２】



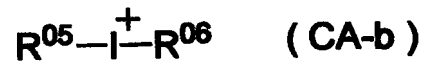
（式中、Ｗは２価の連結基を表し、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは１～１０の整数を表し、Ｘ＋は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【化２３】



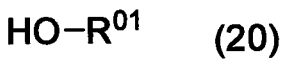
（式中、Ｒ０２、Ｒ０３およびＲ０４は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ０２、Ｒ０３およびＲ０４のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。）

【化２４】

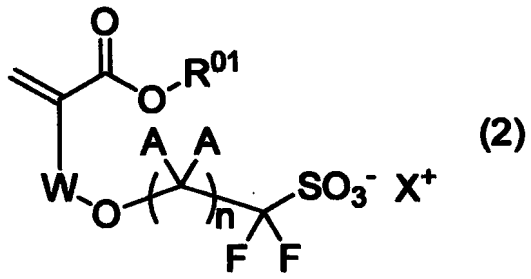


（式中、Ｒ０５およびＲ０６は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、または

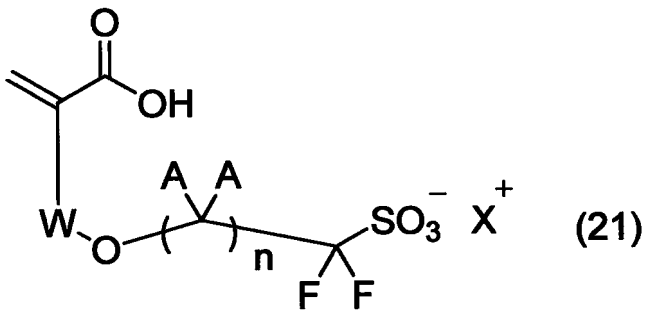
R^{05}およびR^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。））
で表わされる酸クロライド誘導体と、下記一般式（２０）
【化２５】



（式中、R^{01}は１価の有機基を表す。）
で表わされるアルコール体とを反応させることを特徴とする、一般式（２）
【化２６】

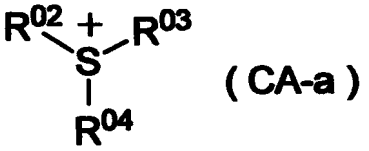


（式中、Ａ、ｎ、Ｗ、R^{01}、及びX^+は前記一般式（１９）及び（２０）におけるＡ、ｎ、Ｗ、R^{01}、及びX^+とそれぞれ同義である。）
で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の製造方法。
【請求項２９】
一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体のＷがメチレンである、請求項２８に記載の製造方法。
【請求項３０】
一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体のｎが１であり、Ａが水素である、請求項２８または２９に記載の製造方法。
【請求項３１】
一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体のX^+がトリフェニルスルホニウムである、請求項２８乃至３０の何れかに記載の製造方法。
【請求項３２】
下記一般式（２１）
【化２７】



（式中、Ｗは２価の連結基を表し、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは１～１０の整数を表し、X^+は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【化２８】



（ＣＡ-ａ）

（式中、Ｒ０２、Ｒ０３およびＲ０４は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ０２、Ｒ０３およびＲ０４のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。）

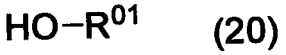
【化２９】

（ＣＡ-ｂ）

（式中、Ｒ０５およびＲ０６は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ０５およびＲ０６が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は単素数２以上を採る。））

で表わされるカルボン酸誘導体と、下記一般式（２０）

【化３０】

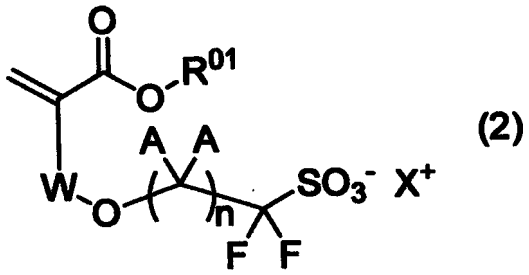


（20）

（式中、Ｒ０１は１価の有機基を表す。）

で表わされるアルコール体とを反応させることを特徴とする、一般式（２）

【化３１】



（2）

（式中、Ａ、ｎ、Ｗ、Ｒ０１、及びＸ＋は前記一般式（２１）及び（２０）におけるＡ、ｎ、Ｗ、Ｒ０１、及びＸ＋とそれぞれ同義である。）

で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の製造方法。

【請求項３３】

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体のＷがメチレンである、請求項３２に記載の製造方法。

【請求項３４】

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体のｎが１であり、Ａが水素である、請求項３２または３３に記載の製造方法。

【請求項３５】

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体のＸ$^{+}$がトリフェニルスルホニウムである、請求項３２乃至３４の何れかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アニオン構造を有する新規な重合性含フッ素スルホン酸塩類、含フッ素スルホン酸塩樹脂、レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。特に高エネルギー線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適なレジスト組成物、その組成物に使用する新規含フッ素スルホン酸塩樹脂、この含フッ素スルホン酸塩樹脂の合成に使用される新規含フッ素スルホン酸塩類に関する。
【発明の背景】
【０００２】
半導体の製造工程をなすリソグラフィーのパターン形成において使用されるレジスト組成物は、一般的な要求としての高感度、良好な基板密着性、エッチング耐性などの特性に加えて、パターン微細化に対応して照射する高エネルギー線が短波長化するに伴い、長波長照射で求められていた時より、焦点深度余裕（以下、「ＤＯＦ」という。）が広く、パターンのラインエッジラフネス（以下、「ＬＥＲ」という。）が低く、かつ、解像度に優れるというより厳しいレジスト特性が求められるようになってきている。
【０００３】
このような短波長露光に適したレジストとして、「化学増幅型レジスト組成物」が使用されている。これは、高エネルギー線の照射（以下、「露光」という。）により酸を形成する光酸発生剤（以下、「光酸発生剤」という。）を含有し、露光により発生した酸を触媒とする反応により、露光部と非露光部との現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成させるパターン形成材料である。
【０００４】
このようなパターン形成材料では、微細化が進み極端紫外線（ＥＵＶ）の実用化が近づくにつれ、レジストの均一性がますます問題視されるようになっている。これまでレジストは一般に、酸の作用によって現像液への溶解性が変化するレジスト樹脂と溶媒、そして酸を発生する光酸発生剤（添加剤としての）からなっていた。しかしながらさらなる微細化を目指したとき、このような構成ではレジスト樹脂と光酸発生剤の分散の均一性が不十分であった。そこで最近では光酸発生機能を有する単量体を従来のレジスト樹脂原料の単量体と共重合させたレジスト樹脂を製造し、レジスト樹脂中に光酸発生機能を組み込むことが報告された（特許文献１～７）。例えば、特許文献６、７には、α位にフッ素原子を有するスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩構造を側鎖に有するメタクリル酸エステルを用いて重合または共重合された樹脂を含むレジスト組成物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平９－３２５４９７号公報
【特許文献２】国際公開２００６／１２１０９６号パンフレット
【特許文献３】特開２００６－１７８３１７号公報
【特許文献４】特開２００７－１９７７１８号公報
【特許文献５】特開２００８－１３３４４８号公報
【特許文献６】特開２００９－７３２７号公報
【特許文献７】特開２０１０－９５６４３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
高エネルギー線、例えば、ＡｒＦエキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザーなどを光

源とする波長３００ｎｍ以下の短波長の紫外線や電子線を用いたパターン形成方法において、微細化が進むにつれ、レジスト組成の均一性が十分でないために、パターン形成後にラフネスが発生したりして、結果としてパターン自体をうまく描くことができないといった欠陥が生じることがある。

【０００７】

これに対しては、上述したような光酸発生機能を有する単量体を用いてレジスト樹脂を合成し、レジスト樹脂中に光酸発生機能を組み込むことでレジスト組成の高い均一性を達成している。

【０００８】

ところが、光酸発生機能を発現する部位は一般にスルホニウム塩のようなイオン構造をとることが多く、レジスト樹脂を合成する際の重合溶媒やレジスト樹脂を溶解させる際のレジスト溶媒に対する溶解度が低い。そのため場合によってはレジスト樹脂の合成（重合）が困難となったり、合成したレジスト樹脂がレジスト溶媒に溶けなかったりといった問題が生じやすい。そのため光酸発生機能を有する単量体の使用量を制限したり、溶媒への溶解性が高い単量体を共重合相手に選定する等の工夫を余儀なくされる場合が多い。

【０００９】

光酸発生機能を発現する部位の含有量が少ないと、酸を触媒とする反応の起こる場所が少なく溶解性の変化が不十分となって、フォトマスク通りのパターンが形成されず、欠陥を生じる恐れがある。

【００１０】

そこで、本発明は、酸発生機能を組み込んだ単量体またはレジスト樹脂の、重合溶媒またはレジスト溶媒への溶解性を高めることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた。その結果、レジスト樹脂を合成するために使用する単量体一分子中に、「光酸発生機能を有する部位」と「溶媒への溶解性を向上させる部位」の両部位を存在させれば、この単量体自身が溶媒に溶けやすくなり、レジスト樹脂の製造（重合）が容易になり、さらには製造されたレジスト樹脂がレジスト溶媒に溶解しやすくなるという発想を得た。さらにかかる「溶解性を向上させる基」はレジストを形成した後、シリコンウェハーや反射防止膜、トップコートといったレジストと接触する物質との密着性を向上させる「密着性基」として、あるいは場合によってはネガ型レジストにおける「架橋基」としても機能することが期待されるという発想を得た。

【００１２】

かかる発想に基づき具体的な樹脂を探索すると共に、かかる重合体を得るのに適する特定の構造を有する単量体を各種合成し、得られた樹脂についてレジスト特性を測定・観察したところ、単一の繰り返し単位に溶解性基と含フッ素スルホン酸塩を持たせることができ、それ自体の各種溶媒への溶解性を向上させられることが判明した。また、発明の形態によっては、スルホン酸オニウム塩酸発生剤としてだけでなく、レジストの基板への密着性を向上でき、または架橋基含有樹脂としての機能を有することが判明した。その結果、この樹脂を含むレジスト組成物は感度、解像度およびマスクパターンの再現性に一段と優れ、かつ、ＬＥＲの小さいパターンを形成できることが見出された。

【００１３】

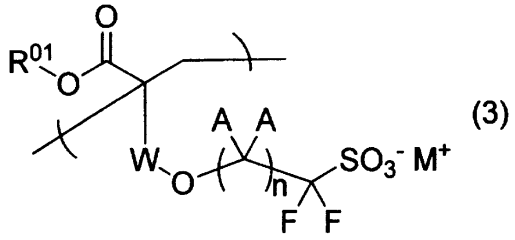
すなわち、本願発明は下記の通りである。

【００１４】

［発明１］下記一般式（３）で表される繰り返し単位を有する含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００１５】

【化１】



(3)

【００１６】

（式中、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表し、ｎは１～１０の整数を表す。Ｗは２価の連結基、R^{01}は水素原子または１価の有機基、M^{+}は１価のカチオンを表す。）

【００１７】

［発明２］１価の有機基R^{01}が、炭素数１～５０の有機基であって、下記（ａ）～（ｇ）の何れかの基を含む基である発明１の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００１８】

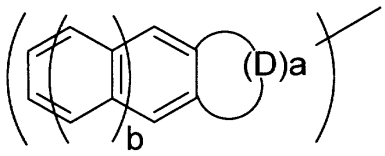
（ａ）エーテル結合（－Ｏ－）またはカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）を含む炭素環を有する脂環式基（環炭素に結合する任意の水素原子は、ヒドロキシ基またはアセトキシ基で置換していてもよい）（ｂ）１個以上の水素原子がヒドロキシ基で置換された芳香環を有する基（ｃ）フルオロアルコール基（ｄ）エーテル結合（－Ｏ－）、チオエーテル結合（－Ｓ－）、イミノ基（－ＮＨ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）またはチオカルボニル基（－Ｃ（＝Ｓ）－）を含む環と芳香環が縮合した環を有する基（ｅ）炭素数１～３のアルキル基（ｆ）ヒドロキシ基とフッ素原子またはトリフルオロメチル基が同一の環炭素に結合した脂環式基（ｇ）任意の水素原子がシアノ基含有基、ヒドロキシ基またはアセトキシ基で置換した脂環式基

【００１９】

［発明３］１価の有機基R^{01}が、ラクトン環基、環状エーテル基、２－ヒドロキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基（ＨＦＩＰ基）、２－アセトキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基、および下記式で表される基から選ばれた基を含む、発明１または２の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００２０】

【化２】



(23)

【００２１】

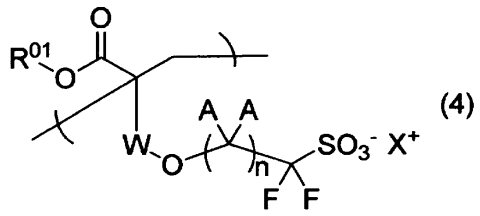
（式中、Ｄはそれぞれ独立に、メチレン基（－CH_2－）、メチン基（＝Ｃ－）、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基またはイミノ基を表し、Ｄを含む環部分は少なくとも１個の異原子を有し、ａは２～５の整数、ｂは０～２の整数を表す。）

【００２２】

［発明４］一般式（３）で表される繰り返し単位が、下記一般式（４）で表される繰り返し単位である発明１～３の何れかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００２３】

【化３】

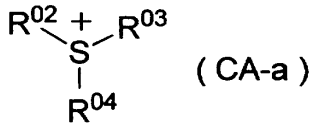


【００２４】

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（３）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。Ｘ$^{+}$は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【００２５】

【化４】

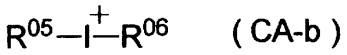


【００２６】

（式中、Ｒ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）

【００２７】

【化５】



【００２８】

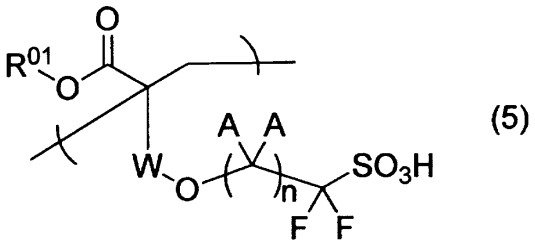
（式中、Ｒ^{05}およびＲ^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ^{05}およびＲ^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）

【００２９】

［発明５］下記一般式（５）で表される繰り返し単位を有する発明１～３の何れかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００３０】

【化６】



【００３１】

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（３）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。）

【００３２】

［発明６］さらに、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルに含まれる重合性二重結合が開裂して形成された繰り返し単位からなる群より選ばれた一種以上の繰り返し単位を有する発明１～５の何れかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００３３】

［発明７］オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルが、高エネルギー線の照射により酸を発生する部位を分子中に含む重合性化合物である発明６の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００３４】

［発明８］オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルが、酸触媒により分解して酸となる部位を分子中に含む重合性化合物である発明６の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００３５】

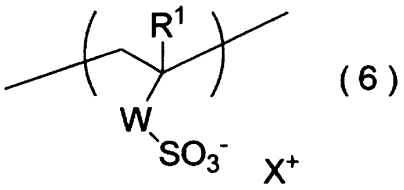
［発明９］オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルが、酸触媒により架橋剤と反応してアルカリ現像液に対する溶解性が低下する部位を分子中に含む重合性化合物である発明６の含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００３６】

［発明１０］さらに下記一般式（６）で表される繰り返し単位を有する発明１～９のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００３７】

【化７】



(6)

【００３８】

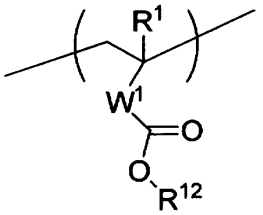
（式中、Ｒ^{1}は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｗは２価の連結基を表し一般式（３）におけるＷと同義である。Ｘ$^{+}$は、一般式（４）におけるＸ$^{+}$と同義である。）

【００３９】

［発明１１］さらに下記一般式（７）で表される繰り返し単位を有する発明１～１０のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００４０】

【化８】



(7)

【００４１】

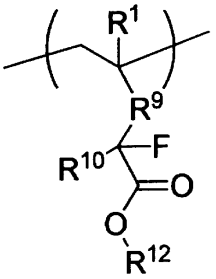
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。W^1は２価の連結基を表す。R^{12}は、酸不安定性基を表す。）

【００４２】

［発明１２］さらに下記の一般式（１３－１）で表される繰り返し単位を有する発明１～１１のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００４３】

【化９】



(13-1)

【００４４】

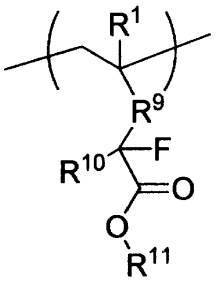
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^{10}は水素原子、フッ素原子または含フッ素アルキル基、R^9は２価の連結基を表す。R^{12}は、酸不安定性基を表す。）

【００４５】

［発明１３］さらに下記の一般式（１３）で表される繰り返し単位を有する発明１～１２のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００４６】

【化１０】



(13)

【００４７】

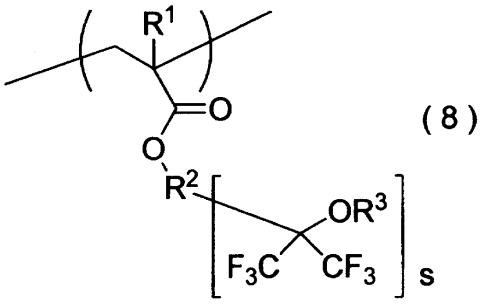
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^9は２価の連結基を表す。R^{10}は、水素原子、フッ素原子または含フッ素アルキル基を表す。R^{11}は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、R^{11}の一部にフッ素原子、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。）

【００４８】

［発明１４］さらに下記一般式（８）で表される繰り返し単位を有する発明１～１３のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００４９】

【化１１】



(8)

【００５０】

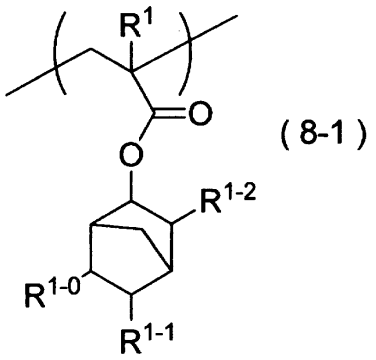
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^2は置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基、または、それらが複数連結された有機基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。R^3は水素原子、置換または非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。また、ｓは１～２の整数を表す。）

【００５１】

［発明１５］さらに下記一般式（８－１）で表される繰り返し単位を有する発明１～１４のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

【００５２】

【化１２】



(8-1)

【００５３】

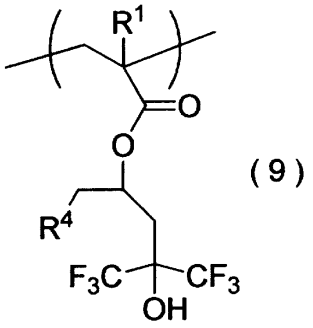
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^{1-0}、R^{1-1}、R^{1-2}のうち、いずれか１つが$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$－基であり、残り２つは水素原子である。）

【００５４】

［発明１６］さらに下記一般式（９）で表される繰り返し単位を有する発明１～１５のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。

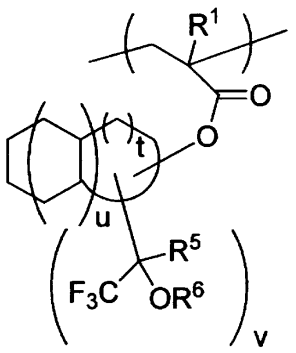
【００５５】

【化１３】



(9)

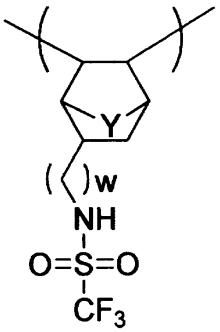
【００５６】
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^4は、水素原子または炭素数１～４のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。）
【００５７】
［発明１７］さらに下記一般式（１０）で表される繰り返し単位を有する発明１～１６のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。
【００５８】
【化１４】



(10)

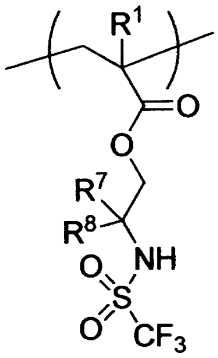
【００５９】
（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^5はメチル基またはトリフルオロメチル基を表し、R^6は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基を含む基であって、R^6はフッ素原子、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。ｕは０～２の整数を表し、ｔ、ｖは１～８の整数を表し、ｖ≦ｔ＋２を満たす。ｖが２～８の場合、R^5およびR^6はそれぞれ同一でも異なってもよい。）
【００６０】
［発明１８］さらに下記一般式（１１）で表される繰り返し単位を有する発明１～１７のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。
【００６１】

【化１５】



(11)

【００６２】
（式中、Ｙは－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－の何れかを表す。ｗは２～６の整数を表す。）
【００６３】
［発明１９］さらに下記一般式（１２）で表される繰り返し単位を有する発明１～１８のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂。
【００６４】
【化１６】



(12)

【００６５】
（式中、Ｒ^{1}は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｒ^{7}およびＲ^{8}はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、Ｒ^{7}およびＲ^{8}の一部にフッ素原子、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。）
【００６６】
［発明２０］発明１～１９のいずれかの含フッ素スルホン酸塩樹脂と溶剤を少なくとも含むレジスト組成物。
【００６７】
［発明２１］レジスト組成物が、さらに酸不安定基を有する樹脂を含む発明２０のレジスト組成物。
【００６８】
［発明２２］レジスト組成物が、さらに架橋剤を含む発明２０のレジスト組成物。
【００６９】
［発明２３］レジスト組成物が、さらに架橋基を有する樹脂を含む発明２２のレジスト組成物。
【００７０】
［発明２４］さらに放射線の照射により酸を発生する化合物を含む発明２０～２３のレジスト組成物。
【００７１】
［発明２５］発明２０～２４のいずれかのレジスト組成物を基板上に塗布する工程と、加

熱処理後フォトマスクを介して波長３００ｎｍ以下の高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【００７２】

［発明２６］露光する工程が、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザーを用い、レジスト組成物を塗布した基板と投影レンズの間に水、または空気の屈折率より高い屈折率を有する水以外の液体を挿入する液浸リソグラフィー法であることを特徴とする発明２５のパターン形成方法。

【００７３】

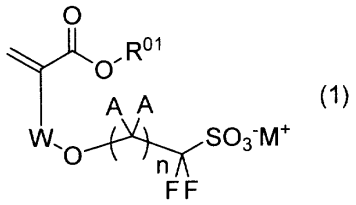
［発明２７］露光する工程が、波長１０～１４ｎｍの軟Ｘ線（ＥＵＶ光）を用いることを特徴とする発明２５のパターン形成方法。

【００７４】

［発明２８］下記一般式（１）で表されるアニオンを有する重合性含フッ素スルホン酸または重合性含フッ素スルホン酸塩。

【００７５】

【化１７】



(1)

【００７６】

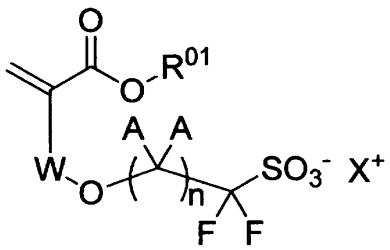
（式中、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表し、ｎは１～１０の整数を表す。Ｗは２価の連結基、R^{01}は水素原子または１価の有機基、M^{+}は１価のカチオンを表す。）

【００７７】

［発明２９］下記一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩である発明２８の重合性含フッ素スルホン酸塩。

【００７８】

【化１８】



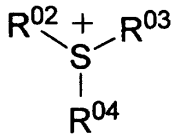
(2)

【００７９】

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびR^{01}は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、ＷおよびR^{01}とそれぞれ同義である。X^{+}は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

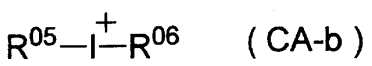
【００８０】

【化１９】



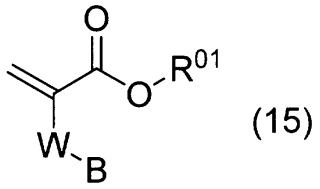
(CA-a)

【００８１】
（式中、R^{02}、R^{03}およびR^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはR^{02}、R^{03}およびR^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）
【００８２】
【化２０】



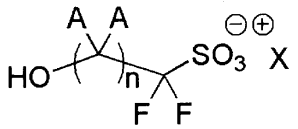
（CA-b）

【００８３】
（式中、R^{05}およびR^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはR^{05}およびR^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）
【００８４】
[発明３０]
下記一般式（１５）
【化２１】



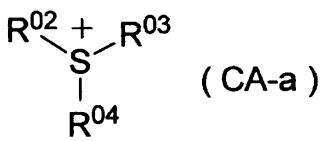
(15)

（式中、Wは２価の連結基、R^{01}は水素原子または１価の有機基を表す。Ｂはハロゲン原子または脱離基を表す。）
で表されるアクリル酸誘導体と、下記一般式（１６）で表されるヒドロキシアルカンスルホン酸オニウム塩
【化２２】



(16)

（式中、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは１～１０の整数を表し、X^{+}は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。
【化２３】

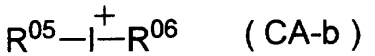


（CA-a）

（式中、R^{02}、R^{03}およびR^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、また

はR^{02}、R^{03}およびR^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）

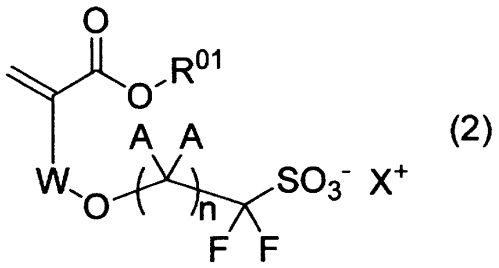
【化２４】



（式中、R^{05}およびR^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはR^{05}およびR^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。））

とを、塩基触媒の存在下、縮合反応を行うことを特徴とする、一般式（２）

【化２５】



（式中、Ａ、ｎ、Ｗ、R^{01}、及びX^{+}は前記一般式（１５）及び（１６）におけるＡ、ｎ、Ｗ、R^{01}、及びX^{+}とそれぞれ同義である。）

で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の製造方法。

【００８５】

[発明３１]

一般式（１５）で表されるアクリル酸誘導体のＷがメチレンである、発明３０に記載の製造方法。

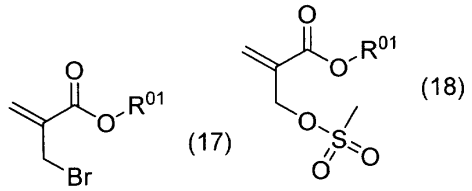
【００８６】

[発明３２]

一般式（１５）で表されるアクリル酸誘導体が下記の一般式（１７）または一般式（１８）である、発明３０または３１に記載の製造方法。

【００８７】

【化２６】



【００８８】

（式中、R^{01}は前記一般式（２）におけるR^{01}と同義である。）

【００８９】

[発明３３]

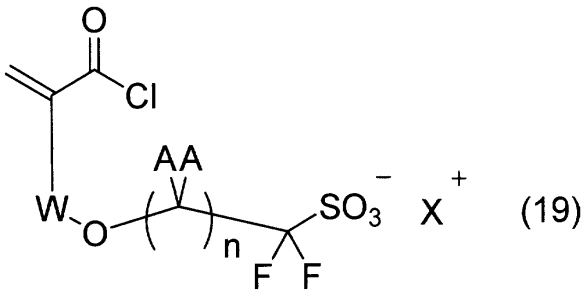
一般式（１６）で表されるヒドロキシアルカンスルホン酸オニウム塩のｎが１であり、Ａが水素である、発明３０乃至３２の何れかに記載の製造方法。

【００９０】

[発明３４]

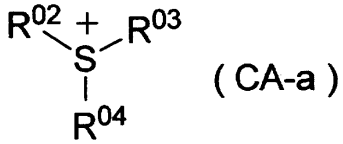
一般式（１６）で表されるヒドロキシアルカンスルホン酸オニウム塩のX^{+}がトリフェニルスルホニウムである、発明３０乃至３３の何れかに記載の製造方法。

【００９１】
［発明３５］
下記一般式（１９）
【化２７】



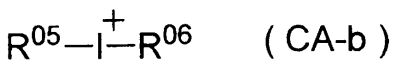
（19）

（式中、Ｗは２価の連結基を表し、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは１～１０の整数を表し、X^+は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。
【化２８】



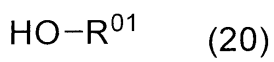
（CA-a）

（式中、R^{02}、R^{03}およびR^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはR^{02}、R^{03}およびR^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）
【化２９】



（CA-b）

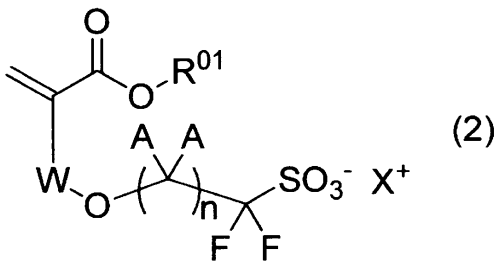
（式中、R^{05}およびR^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはR^{05}およびR^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。））
で表わされる酸クロライド誘導体と、下記一般式（２０）
【化３０】



（20）

（式中、R^{01}は１価の有機基を表す。）
で表わされるアルコール体とを反応させることを特徴とする、一般式（２）

【化３１】



(2)

（式中、Ａ、ｎ、Ｗ、R^{01}、及びX^+は前記一般式（１９）及び（２０）におけるＡ、ｎ、Ｗ、R^{01}、及びX^+とそれぞれ同義である。）
で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の製造方法。

【００９２】

[発明３６]

一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体のＷがメチレンである、発明３５に記載の製造方法。

【００９３】

[発明３７]

一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体のｎが１であり、Ａが水素である、発明３５または３６に記載の製造方法。

【００９４】

[発明３８]

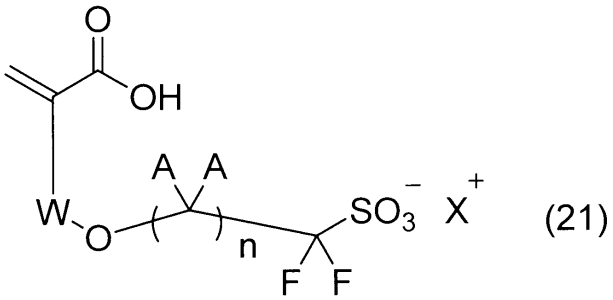
一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体のX^+がトリフェニルスルホニウムである、発明３５乃至３７の何れかに記載の製造方法。

【００９５】

[発明３９]

下記一般式（２１）

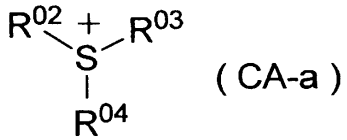
【化３２】



(21)

（式中、Ｗは２価の連結基を表し、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは１～１０の整数を表し、X^+は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。

【化３３】

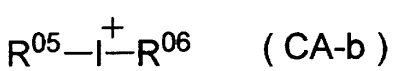


(CA-a)

（式中、R^{02}、R^{03}およびR^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、また

はR^{02}、R^{03}およびR^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）

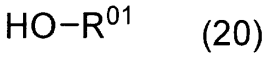
【化３４】



（式中、R^{05}およびR^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはR^{05}およびR^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。））

で表わされるカルボン酸誘導体と、下記一般式（２０）

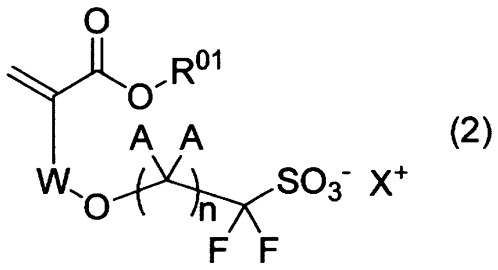
【化３５】



（式中、R^{01}は１価の有機基を表す。）

で表わされるアルコール体とを反応させることを特徴とする、一般式（２）

【化３６】



（式中、A、n、W、R^{01}、及びX^+は前記一般式（２１）及び（２０）におけるA、n、W、R^{01}、及びX^+とそれぞれ同義である。）

で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の製造方法。

【００９６】

[発明４０]

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体のWがメチレンである、発明３９に記載の製造方法。

【００９７】

[発明４１]

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体のｎが１であり、Aが水素である、発明３９または４０に記載の製造方法。

【００９８】

[発明４２]

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体のX^+がトリフェニルスルホニウムである、発明３９乃至４１の何れかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【００９９】

本発明の含フッ素スルホン酸塩樹脂は、均一性の高いレジスト組成物を与えることのできる所謂「高分子型」のスルホン酸オニウム塩酸発生剤でありながら、溶剤への溶解性が高いという効果を奏する。それにより、従来、十分な量の酸発生剤をレジスト組成物に含有させられないことから欠陥の原因となっていた「光酸発生機能を有する部位」の不足を抑えることができ、結果として、高感度、高解像度、マスクパターンの高い再現性、およ

び、ＬＥＲが小さいことなどの点で良好なパターンを形成できるという顕著な効果がもたらされた。

【０１００】

一方、「溶媒への溶解性を向上させる基」を有する場合、シリコンウェハーなどの基板への密着性を向上させるという効果を示し、さらに、架橋基を有する場合、ネガ型のベース樹脂として使用することができることがある。

【０１０１】

さらに、本発明の含フッ素スルホン酸塩樹脂を合成するための単量体は重合溶媒への溶解性が高く、重合組成の範囲を広くすることができると共に、得られる共重合体の繰り返し単位組成を精密に調節することが可能となった。

【０１０２】

その結果、導入する「溶媒への溶解性を向上させる基」または「光酸発生機能を有する部位」を種々組み合わせることによって、発生するスルホン酸の酸性度の強さ、溶解性、酸分解温度等の諸特性を任意に調節することができる。

【発明を実施するための形態】

【０１０３】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

【０１０４】

本明細書の「発明を実施するための形態」の欄において、「［」および「］」、または、「＜」および「＞」で表示する事項は、単なる記号であって、それ自体には意味を有しない。

【０１０５】

本明細書において、露光により現像液に対する溶解性が変化する樹脂をベース樹脂という。露光部の現像液に対する溶解性が高まるレジストをポジ型レジストといい、溶解性が低くなるレジストをネガ型レジストという。化学増幅型のポジ型レジスト、ポジ型レジスト組成物を化学増幅ポジ型レジスト、化学増幅ポジ型レジスト組成物といい、化学増幅型のネガ型レジスト、ネガ型レジスト組成物を化学増幅ネガ型レジスト、化学増幅ネガ型レジスト組成物という。

【０１０６】

本明細書において、アルキル基またはアルキレン基は、別途説明のある場合を除く、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルキレン基をいうものとする。

【０１０７】

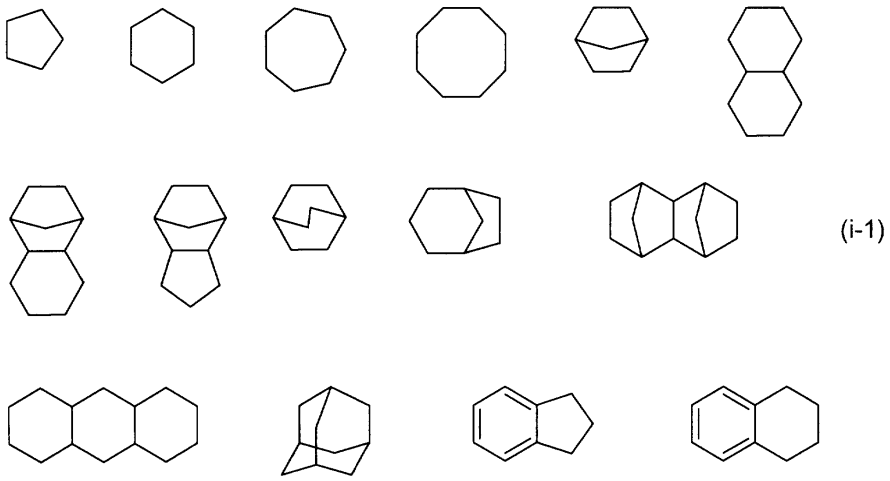
本明細書において、「低級アルキル基」とは、鎖状の場合炭素数１～４をいい、環状化合物の場合、炭素数３～７であるアルキル基をいう。

【０１０８】

本明細書において、脂環とは、単環または多環の脂肪族炭化水素またはこの脂肪族炭化水素の炭素原子が酸素原子、硫黄原子、カルボニル基またはイミノ基で置換された基であって、少なくとも次の構造（炭素原子が酸素原子、硫黄原子、カルボニル基またはイミノ基で置換されていてもよい）を含むものとし、非芳香族性の二重結合を含んでもよい。

【０１０９】

【化３７】

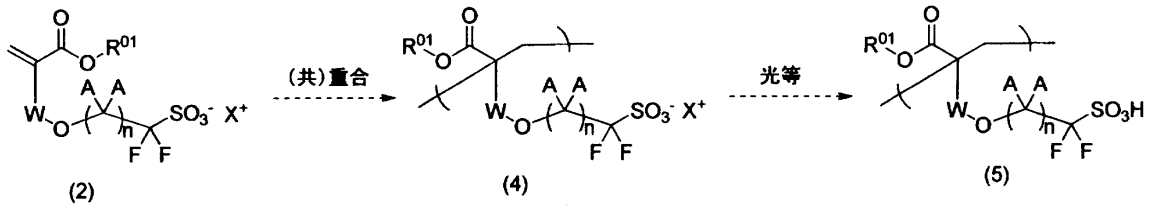


【０１１０】
本明細書において、高エネルギー線とは、レジスト組成物に作用して酸を発生させる電磁波または粒子線をいい、一般的に近紫外線（波長３８０～２００ｎｍ）、真空紫外線（遠紫外線、ＶＵＶ，波長２００～１０ｎｍ）、極端紫外線（ＥＵＶ、波長１０ｎｍ以下）、軟Ｘ線、Ｘ線またはγ線などに分類される電磁波、または電子線などの粒子線である。これらの電磁波の名称は便宜的なものであり、例えば、波長１０～１４ｎｍをＥＵＶ光または軟Ｘ線などと呼ぶ場合がある。

【０１１１】
本明細書において、「塩」というときは、別途注釈のない限り、カチオンが「H^+」である場合を包含する。

【０１１２】
本発明に係る物質の関係をスキーム（１）に表す。

【０１１３】
【化３８】



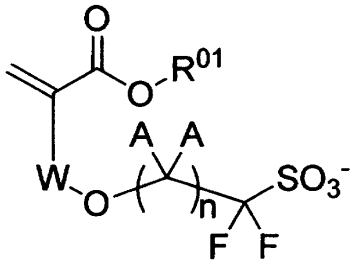
スキーム(1)

【０１１４】
一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を単独重合または共重合することにより、一般式（４）で表される繰り返し単位を有するスルホン酸塩樹脂が得られ、このスルホン酸塩樹脂は高エネルギー線、熱等の作用により一般式（５）で表される繰り返し単位を有する樹脂に変換される。生成した含フッ素スルホン酸は酸触媒として機能する。一般式（２）、（４）および（５）については、後に説明する。

【０１１５】
［重合性含フッ素スルホン酸および重合性含フッ素スルホン酸塩］　本発明の一般式（１）で表されるアニオンを有する重合性含フッ素スルホン酸または重合性含フッ素スルホン酸塩について述べる。

【０１１６】

【化３９】

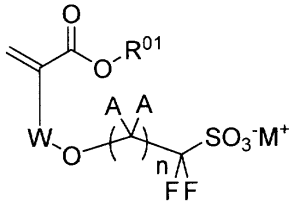


(1)

【０１１７】

一般式（１）で表されるアニオンを有する重合性含フッ素スルホン酸または重合性含フッ素スルホン酸塩は、一般式（１－１）

【化４０】



(1-1)

で表される重合性含フッ素スルホン酸または重合性含フッ素スルホン酸塩であることができる。M^+は１価のカチオンを表す。一般式（１－１）において、M^+は、プロトン、およびリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等の金属カチオン、またはアンモニウムイオン類、スルホニウムイオン類、ヨードニウムイオン類、ホスホニウムイオン類等のオニウムイオン類を表す。

【０１１８】

一般式（１）および一般式（１－１）において、Ａはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。ｎは１～１０の整数を表し、１～６の整数が好ましい。Ｗは２価の連結基を表す。R^{01}は水素原子または１価の有機基を表す。

【０１１９】

一般式（１）および一般式（１－１）において、－（CA_2）$_n$－で表される構造としては、炭素数１～１０の直鎖のアルキレン基であって、任意の水素原子がフッ素原子で置換したアルキレン基であってよく、そのうち、－（CH_2）$_p$－（CF_2）$_q$－で表される構造が好ましい。ここで、ｐは０～１０の整数、ｑは０～８の整数であり、ｐは１～６の整数、ｑは０～５の整数が好ましく、ｐは１～４の整数、ｑは０または１であるのがより好ましい。

【０１２０】

ポリマーの側鎖に固定されたスルホン酸オニウム塩を有する樹脂は、化学増幅型の光酸発生剤として機能する部位が側鎖に固定されていることから、実質的に酸の拡散距離が制限されているのでＤＯＦが広く、ＬＥＲが小さいという特徴を示すが、酸部位と主鎖とを隔てる連結基の化学構造と側鎖の長さをこのように特定することで拡散の容易さと拡散距離を調節することができる。

【０１２１】

さらに、R^{01}が架橋部位を有する場合、化学増幅型の光酸発生剤として機能する部位と架橋部位の両方が同一の繰り返し単位にあって、両者がポリマー鎖の側鎖に固定されていることから、より一層拡散距離を精密に制御することができる。

【０１２２】

＜連結基Ｗ＞　連結基Ｗの主骨格を構成する基は、非置換または置換メチレン基、非置換または置換の２価の脂環式炭化水素基、２価の芳香族基、非置換または置換の２価のヘテロ環基などの連結基、または、これらの連結基、エーテル結合（－Ｏ－）、チオエーテ

ル結合（－Ｓ－）、カルボニル基、エステル結合、オキシカルボニル基、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合などの連結基からなる群から選ばれた１種以上が相互に結合してなる２価の連結基であって、この２価の連結基内の炭素原子に結合する任意の数の水素原子はフッ素原子で置換していてもよく、連結基内で各炭素原子は置換基中の炭素原子を含めて環を形成してもよい。

【０１２３】

連結基Ｗの主骨格を構成する置換メチレン基は、次の一般式（１４）で表される。

【０１２４】

【化４１】

$$-CR^{21}R^{22}- \qquad (14)$$

【０１２５】

ここで、置換メチレン基のR^{21}、R^{22} で表される１価の基は、特に限定されないが、水素原子、ハロゲン原子もしくはヒドロキシ基または置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の脂環式炭化水素基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基および置換もしくは非置換の縮合多環式芳香族基から選ばれた炭素数１～３０（環を含む場合は、３～３０）の１価の基であって、これらの１価の基はフッ素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素－炭素二重結合を有することができる。R^{21}、R^{22}は同一でも異なっていてもよい。また、R^{21}、R^{22}は、分子内の原子とともに組み合わされて環を形成してもよく、この環は脂環であることが好ましい。R^{21}、R^{22}で表される１価の有機基として次のものが具体的に挙げられる。

【０１２６】

R^{21}、R^{22}における非環式の非置換のアルキル基としては、炭素数１～３０であり、炭素数１～１２が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１－メチルブチル基、１，１－ジメチルブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｉ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｉ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基等を挙げることができ、低級アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基などが特に好ましいものとして挙げることができる。

【０１２７】

R^{21}、R^{22}における非環式の置換アルキル基としては、アルキル基が有する水素原子の１個以上を炭素数１～４個のアルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等により置換されたものが挙げられ、フッ素原子で置換されたフルオロアルキル基が好ましく、具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ｎ－ヘプタフルオロプロピル基、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基などの低級フルオロアルキル基を挙げることができる。

【０１２８】

R^{21}、R^{22}における脂環式炭化水素基あるいはそれらが結合する炭素原子を含めて形成する脂環式炭化水素基としては、単環でも、多環でもよい。具体的には、員数３以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は３～３０個が好ましく、特に炭素数３～２５個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

【０１２９】

単環式基としては員数３～１２のものが好ましく、員数３～７のものがさらに好ましい

。例えば、好ましいものとしてシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル基を挙げることができる。また、多環式基としては、員数７～１５のアダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基等を挙げることができる。これらの有機基の環炭素または連結基の水素原子の１個または２個以上がそれぞれ独立に前記の炭素数１～３０のアルキル基もしくは置換アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基またはそれらに含まれる１個または２個以上の水素原子がフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換した単環式基を挙げることができる。

【０１３０】

ここで、炭素数１～３０のアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基よりなる群から選択されたアルキル基である。また、置換アルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基を挙げることができる。

【０１３１】

R^{21}、R^{22}におけるアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。

【０１３２】

R^{21}、R^{22}における置換もしくは非置換のアリール基としては、炭素数６～３０のものである。単環式基としては員数３～１２のものが好ましく、員数３～６のものがさらに好ましい。例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、ｐ－ヒドロキシフェニル基、ｐ－メトキシフェニル基、メシチル基、ｏ－クメニル基、２，３－キシリル基、２，４－キシリル基、２，５－キシリル基、２，６－キシリル基、３，４－キシリル基、３，５－キシリル基、ｏ－フルオロフェニル基、ｍ－フルオロフェニル基、ｐ－フルオロフェニル基、ｏ－トリフルオロメチルフェニル基、ｍ－トリフルオロメチルフェニル基、ｐ－トリフルオロメチルフェニル基、２，３－ビストリフルオロメチルフェニル基、２，４－ビストリフルオロメチルフェニル基、２，５－ビストリフルオロメチルフェニル基、２，６－ビストリフルオロメチルフェニル基、３，４－ビストリフルオロメチルフェニル基、３，５－ビストリフルオロメチルフェニル基、ｐ－クロロフェニル基、ｐ－ブロモフェニル基、ｐ－ヨードフェニル基等を挙げることができる。

【０１３３】

置換もしくは非置換の炭素数３～３０の縮合多環式芳香族基としては、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランセン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピラントレン、オヴァレン等から一個の水素原子が除いて得られる１価の有機基を挙げることができ、これらの１個または２個以上の水素原子がフッ素原子、炭素数１～４のアルキル基または含フッ素アルキル基で置換したものを好ましいものとして挙げることができる。

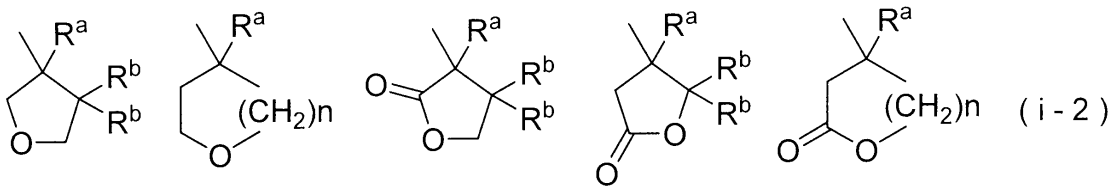
【０１３４】

員数３～２５の単環式または多環式のヘテロ環基としては、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ピラニル基、ピロリル基、チアントレニル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラ

ヒドロチオフラニル基、３－テトラヒドロチオフェン－１，１－ジオキシド基等およびこれらの環を構成する原子の１個または２個以上の水素原子がアルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基で置換したヘテロ環基を挙げることができる。また、単環式または多環式のエーテル環、ラクトン環を有するものが好ましく、次の一般式（ｉ－２）に例示する。

【０１３５】

【化４２】



（ｉ-２）

【０１３６】

一般式（ｉ－２）中、R^a 、R^bは各々独立に、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基を表す。ｎは、２～４の整数を表す。

【０１３７】

連結基Ｗの主骨格を構成する２価の脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数３以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は３～３０個が好ましく、特に炭素数３～２５個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

【０１３８】

単環式基としては環炭素数３～１２のものが好ましく、員数３～７のものがさらに好ましい。例えば、好ましいものとしてシクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、シクロドデカニレン基、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシレン基を挙げることができる。また、多環式基としては、員数７～１５のアダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカリンの２価の残基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、セドロールの２価の残基を挙げることができる。脂環式炭化水素基はスピロ環であってもよく、その際、炭素数３～６のスピロ環が好ましい。また、環炭素または連結基の水素原子の１個または２個以上がそれぞれ独立に、炭素数１～３０のアルキル基もしくは置換アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基で置換したものを挙げることができる。

【０１３９】

ここで、具体的には置換基として次のものが挙げられる。炭素数１～３０のアルキル基としては低級アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基よりなる群から選択されたアルキル基である。また、置換アルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基を挙げることができる。

【０１４０】

連結基Ｗの主骨格を構成する２価の芳香族炭化水素基としては、炭素数３～３０の単環式基または縮合多環式芳香族基のものがある。単環式基としては員数３～１２のものが好ましく、員数３～６のものがさらに好ましい。例えば、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、トルエン、フェノール、アニソール、メシチレン、クメン、２，３－キシリレン、２，４－キシレン、２，５－キシレン、２，６－キシレン、３，４－キシレン、３，５－キシレン、フルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ｏ－ビストリフルオロメチルベンゼン、ｍ－ビストリフルオロメチルベンゼン、ｐ－ビストリフルオロメチルベンゼ

ン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン等から二個の水素原子を除いて得られる２価の基を挙げることができる。

【０１４１】

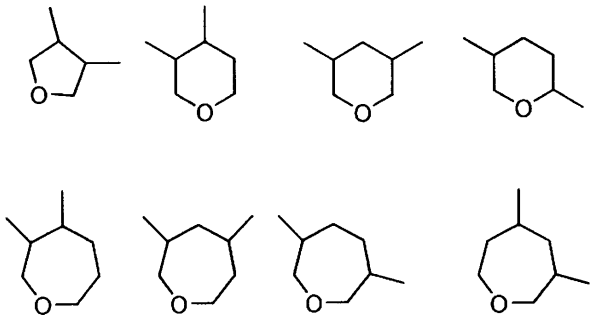
縮合多環式芳香族基としては、置換もしくは非置換であることができ、炭素数３～３０が好ましく、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランセン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピラントレン、オヴァレン等から二個の水素原子を除いて得られる２価の有機基を挙げることができ、これらの１個または２個以上の水素原子がフッ素原子、炭素数１～４のアルキル基または含フッ素アルキル基で置換したものであることができる。

【０１４２】

連結基Wの主骨格を構成する員数３～２５の単環式または多環式のヘテロ環基としては、芳香環であっても非芳香環であってもよく、例えば、ピリジン、フラン、チエニン、ピラニン、ピロリン、チアントレン、ピラゾン、イソチアゾン、イソオキサゾン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、テトラヒドロピラニン、テトラヒドロフラニン、テトラヒドロチオピラニン、テトラヒドロチオフラン等から二個の水素原子を除いて得られる２価の有機基およびこれらの環を構成する原子の１個または２個以上の水素原子がアルキル基（低級アルキル基が好ましい。）、脂環式炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基で置換したヘテロ環基を挙げることができる。これらのうち、単環または多環のエーテル環が好ましく、それらを次式（ｉ－３）に例示する。式中、開放末端の線分は未結合手を示す。

【０１４３】

【化４３】



（ｉ－３）

【０１４４】

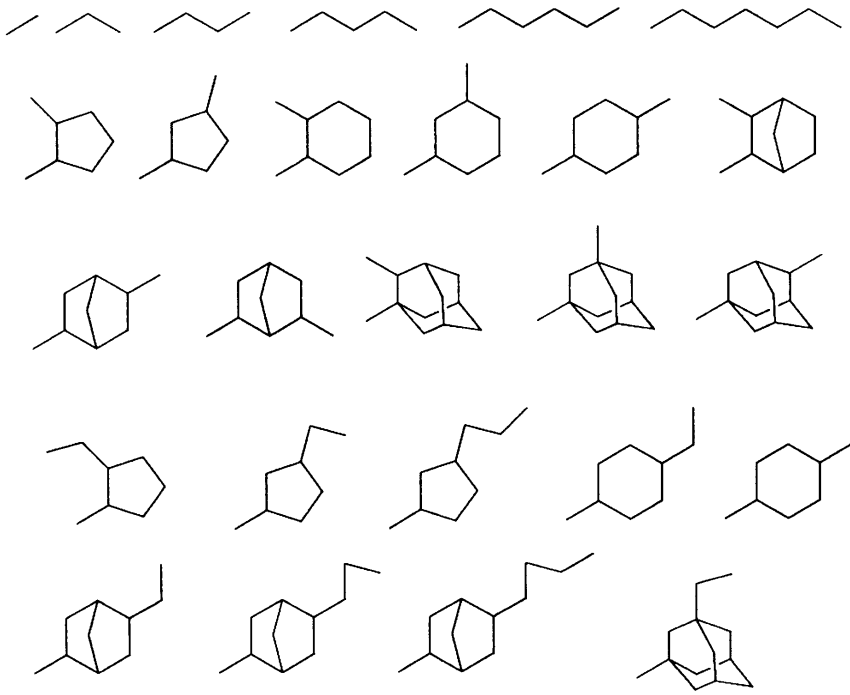
連結基Wとしては、前記した通り、上に一般式で説明しまたは具体的に例示した２価の基を組み合わせた２価の基であってもよい。

【０１４５】

連結基Wとしては、アルキレン基またはカルボニル基－Ｃ（＝Ｏ）－が好ましい。アルキレン基またはこれらの２価の基に含まれるアルキレン基は鎖状（分岐状を含む）もしくは環状またはこれらの混合であってよく、環状部分を除く主鎖の炭素数が１～５であるのがより好ましく、これらのアルキレン基の炭素数が１であるのがさらに好ましく、メチレン基であるのがさらにより好ましい。含まれる環状構造は、員数が３～１０であるのがより好ましく、これらのアルキレン基がシクロペンチレン、シクロヘキシレン、ノルボルニレンまたはアダマンチレンであるのがさらに好ましい。次に、Wを例示する。

【０１４６】

【化４４】



(ｉ－4)

【０１４７】
＜有機基Ｒ^{01}＞　一般式（１）で表されるアニオンは、エステル部位を持つことで重合性含フッ素スルホン酸塩の溶解度を高めることができるが、特定のＲ^{01}を選択することでさらに溶解性を向上させ、またはレジストとして使用した場合に基板への密着性を向上させたり、ネガ型レジストの架橋部位として機能させたりすることができる。
【０１４８】
Ｒ^{01}は、水素原子または１価の有機基である。１価の有機基Ｒ^{01}は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびこれらが組み合わされた有機基であり、炭素原子は、エーテル結合、カルボニル基、チオエーテル結合、チオカルボニル基、イミノ基で置換していてもよい。ここで、１価の有機基にかかる脂肪族炭化水素基は、鎖式の炭化水素基または環式の炭化水素基であってよく、１価の有機基に含まれる水素原子は、任意に置換していてもよく、置換基としては、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、シアノ基などが挙げられる。１価の有機基Ｒ^{01}は、炭素数１～５０の有機基であるのが好ましい。１価の有機基は下記（ａ）～（ｇ）の何れかの基、またはそれを含む基であるのが好ましい。
【０１４９】
（ａ）エーテル結合（－Ｏ－）またはカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）を含む炭素環を有する脂環式基（環炭素に結合する任意の水素原子は、ヒドロキシ基またはアセトキシ基で置換していてもよい）（ｂ）１個以上の水素原子がヒドロキシ基で置換された芳香環を有する基（ｃ）フルオロアルコール基（ｄ）エーテル結合（－Ｏ－）、チオエーテル結合（－Ｓ－）、イミノ基（－ＮＨ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）またはチオカルボニル基（－Ｃ（＝Ｓ）－）を含む環と芳香環が縮合した環を有する基（ｅ）炭素数１～３のアルキル基（ｆ）ヒドロキシ基とフッ素原子またはトリフルオロメチル基が同一の環炭素に結合した脂環式基（ｇ）任意の水素原子がシアノ基含有基、ヒドロキシ基またはアセトキシ基で置換した脂環式基　これらの（ａ）～（ｇ）の何れかの基を含む基は、一個以上の（ａ）～（ｇ）で表される基を含むことができる。　これらの（ａ）～（ｇ）で表される基は、Ｒ^{01}として直接ポリマー主鎖に結合しているエステル結合末端の酸素原子に結合してもよく、また、連結基を介して結合していてもよい。すなわち、連結基としては、単結合、直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン基、環状エーテル基、ラクトン環基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合またはこれらの連結した基を挙げることができる。

環状のアルキレン基、環状エーテル基、ラクトン環基としては、単環または多環であってよく、員数５～２０の単環または多環の環状基である。

【０１５０】

（ａ）で示される基としては、ラクトン環基、ラクタム基、環状ケトンまたは環状エーテル基であるのが好ましく、ラクトン基であるのがより好ましい。

【０１５１】

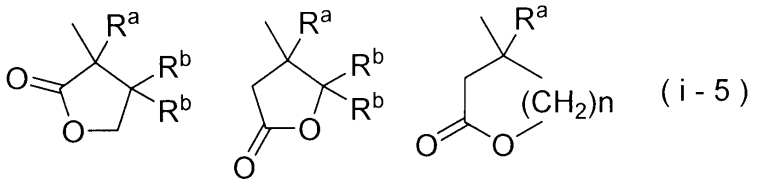
エーテル基（－Ｏ－）、カルボニル基はそれぞれ単独でも溶解性の向上に寄与するが、エステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－）として有用であり、環状エステルのラクトン環基、またはラクタム環基は、レジストの基板への密着性を向上させる密着性基として好ましく、ラクトン環基は特に好ましい。

【０１５２】

ラクトン基としては、　下記式（ｉ－５）、式（ｉ－６）で表されるラクトン基が挙げられる。

【０１５３】

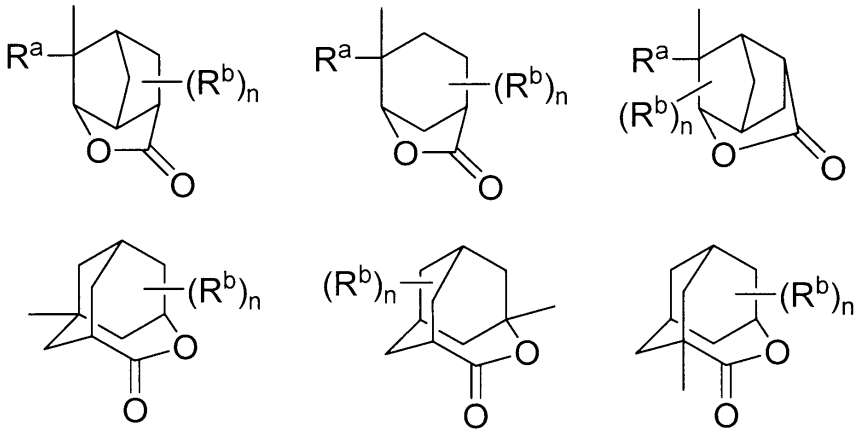
【化４５】



(i-5)

【０１５４】

【化４６】



(i-6)

【０１５５】

前記式中、Ｒ^{a}は炭素数１～４個のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。Ｒ^{b}は各々独立に、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基、ヒドロキシ基、カルボン酸基、アルキロキシカルボニル基、アルコキシ基などを表す。ｎは、１～４の整数を表す。

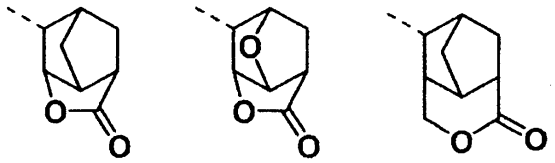
【０１５６】

これらの員数５～２０の単環式もしくは多環式ラクトン基としてはγ－ブチロラクロン、γ－バレロラクトン、アンゲリカラクトン、γ－ヘキサラクトン、γ－ヘプタラクトン、γ－オクタラクトン、γ－ノナラクトン、３－メチル－４－オクタノライド（ウイスキーラクトン）、γ－デカラクトン、γ－ウンデカラクトン、γ－ドデカラクトン、γ－ジャスモラクトン（７－デセノラクトン）、δ－ヘキサラクトン、４，６，６（４，４，６）－トリメチルテトラヒドロピラン－２－オン、δ－オクタラクトン、δ－ノナラクトン、δ－デカラクトン、δ－２－デセノラクトン、δ－ウンデカラクトン、δ－ドデカラク

トン、δ－トリデカラクトン、δ－テトラデカラクトン、ラクトスカトン、ε－デカラクトン、ε－ドデカラクトン、シクロヘキシルラクトン、ジャスミンラクトン、シスジャスモンラクトン、メチルγ－デカラクトンなどから水素原子が１個脱離した基あるいは下記のものが挙げられる。点線は結合位置を表す。

【０１５７】

【化４７】



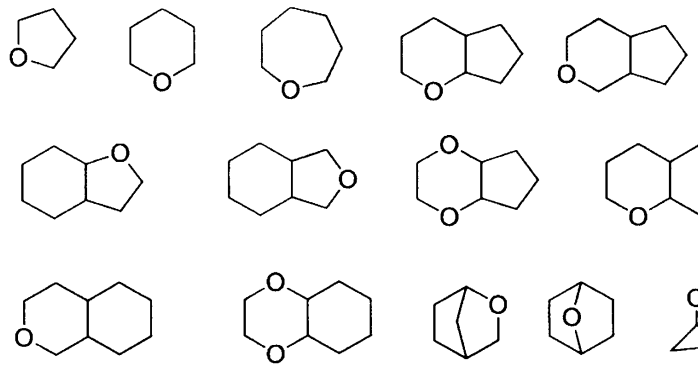
（ｉ－７）

【０１５８】

環状エーテル基としては、単環式または多環式のエーテル環であってよく、次に示す化合物から水素原子が１個脱離した基が挙げられる。結合手は任意の炭素原子に属してよい。

【０１５９】

【化４８】



（ｉ－８）

【０１６０】

（ｂ）１個以上の水素原子がヒドロキシ基で置換された芳香環を有する基は、員数５～２０の脂環が縮合した環を伴うことができる。芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどのベンゼンの縮合環を例示できる。脂環の員数は４～７であり、５または６が好ましい。脂環の炭素原子は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、ＮＨ基などで置換することができ、１個以上または１種以上のこれらの原子または基を含むことができる。この縮合した脂環としては、炭化水素環、ラクトン環、エーテル環、環状ケトンなどが挙げられる。置換するヒドロキシ基の数は任意であるが、１個であるのが好ましい。未結合手は、芳香環または脂環のいずれの炭素原子に属していてもよい。

【０１６１】

フェノール性ヒドロキシ基は、電子ビームや波長１０～１４ｎｍの軟Ｘ線（ＥＵＶ光）を用いるパターン形成方法（ＥＵＶ露光）において、電子ビーム及びＥＵＶ露光による増感効果があり、また架橋基としても作用するためネガ型レジスト組成物の架橋基として用いることができる。

【０１６２】

（ｃ）フルオロアルコール基は、少なくともヒドロキシ基とフッ素原子を有する基である。フルオロアルコール基は、炭素数が１～３０であって、鎖状または環状のアルキル基またはそれらが組み合わされたアルキル基において１個以上の水素原子がヒドロキシ基で置換し、かつ、１個以上の水素原子がフッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換した基である。フルオロアルコール基において、ヒドロキシ基がフッ素原子またはトリフルオロメチル基と近接するのが好ましく、２－ヒドロキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基（

ＨＦＩＰ基）として存在するのが特に好ましい。また、フッ素原子またはトリフルオロメチル基がヒドロキシ基とジェミナルに結合している脂環式基（ｆ）も好ましく、この脂環式基は、員数５～２０であり、員数５～７であるのが好ましく、炭化水素基、環状エーテルまたはラクトン環であってよく、脂環式基の水素原子はフッ素原子で置換していてもよい。フルオロアルコール基のヒドロキシ基は、アセトキシ基で置換して、２－アセトキシ－ヘキサフルオロイソプロピル基であってもよい。

【０１６３】

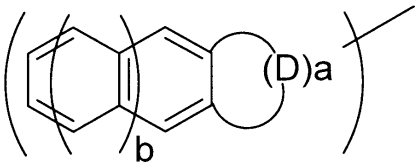
ヒドロキシ基は、架橋基として機能し、溶解性を向上させる効果があり、エステル結合による溶解性をさらに高めることができる。ヒドロキシ基はフッ素原子またはトリフルオロメチル基などの含フッ素基と同一の炭素原子に結合する場合には溶解性を高める効果が著しい。

【０１６４】

（ｄ）エーテル結合（－Ｏ－）、チオエーテル結合（－Ｓ－）、イミノ基（－ＮＨ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）またはチオカルボニル基（－Ｃ（＝Ｓ）－）を含む環と芳香環が縮合した環は、次の一般式（２３）で表されるものが好ましく、この基は溶解性の向上に寄与する。

【０１６５】

【化４９】



(23)

【０１６６】

式中、Ｄはそれぞれ独立に炭素原子、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基またはイミノ基を表す。ここで、炭素原子はメチレン基（－CH_2－）またはメチン基（＝ＣＨ－）である。Ｄを含む環部分には少なくとも１個の異原子（酸素、硫黄、窒素をいう。）を含む。ａは２～５の整数であり、３または４が好ましく、ｂは０～２の整数であり、１が好ましい。芳香環としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどのベンゼンの縮合環を例示できる。

【０１６７】

（ｅ）炭素数１～３のアルキル基としては、メチル基、エチル基などの炭素数１～３のアルキル基（異性体を含む）が挙げられる。

【０１６８】

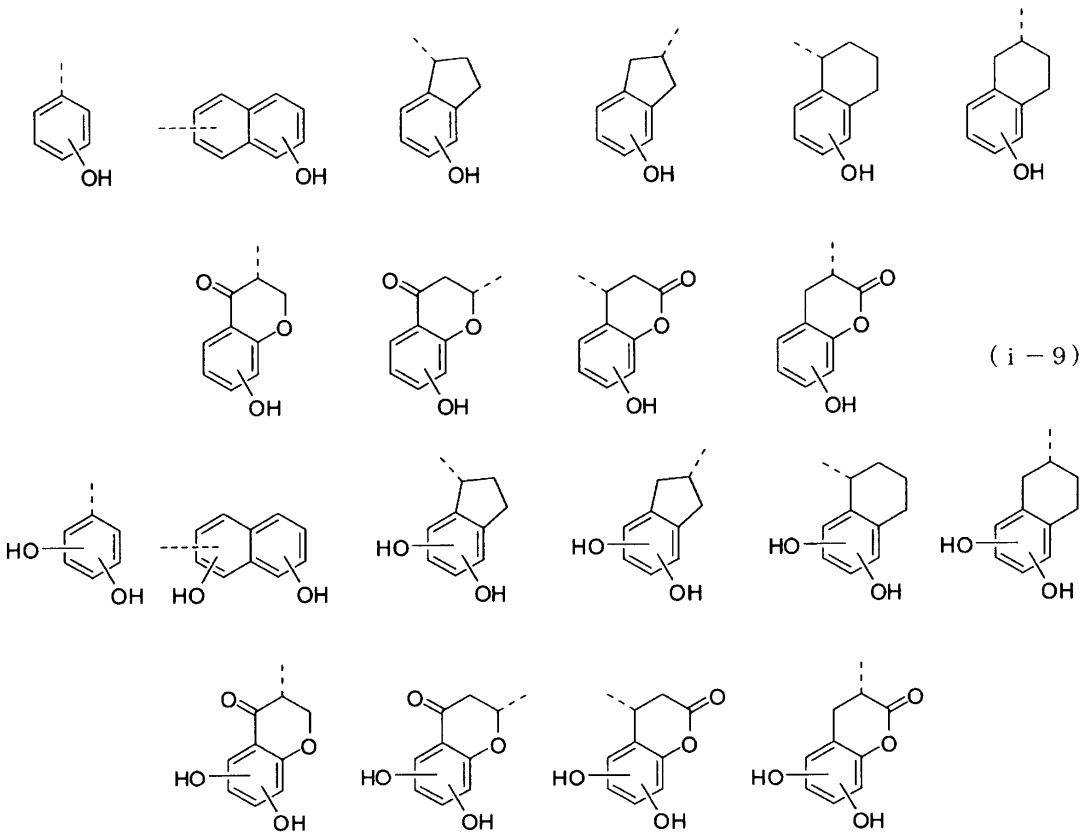
（ｇ）任意の水素がシアノ基、シアノ基含有基、ヒドロキシ基またはアセトキシ基で置換した脂環式基は溶解性の向上に寄与し、ここで、脂環式基としては、単環でも、多環でもよい。具体的には、員数３以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。単環式基としては員数３～１２のものが好ましく、員数３～７のものがさらに好ましい。例えば、好ましいものとしてシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、４－tert-ブチルシクロヘキシル基を挙げることができる。また、多環式基としては、員数７～１５のアダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基等を挙げることができる。シアノ基含有基としては、シアノアルキル基が例示でき、好ましい。炭素数１～３のアルキル基の水素原子がシアノ基で置換したものがより好ましく、具体的には、シアノメチル基、シアノエチル基などを挙げることができる。ここで挙げた、置換基を有しない脂環式基も１価の有機基R^{01}であることができる。

【０１６９】

以下に具体的にR^{01}として好ましい構造を例示する。

【０１７０】

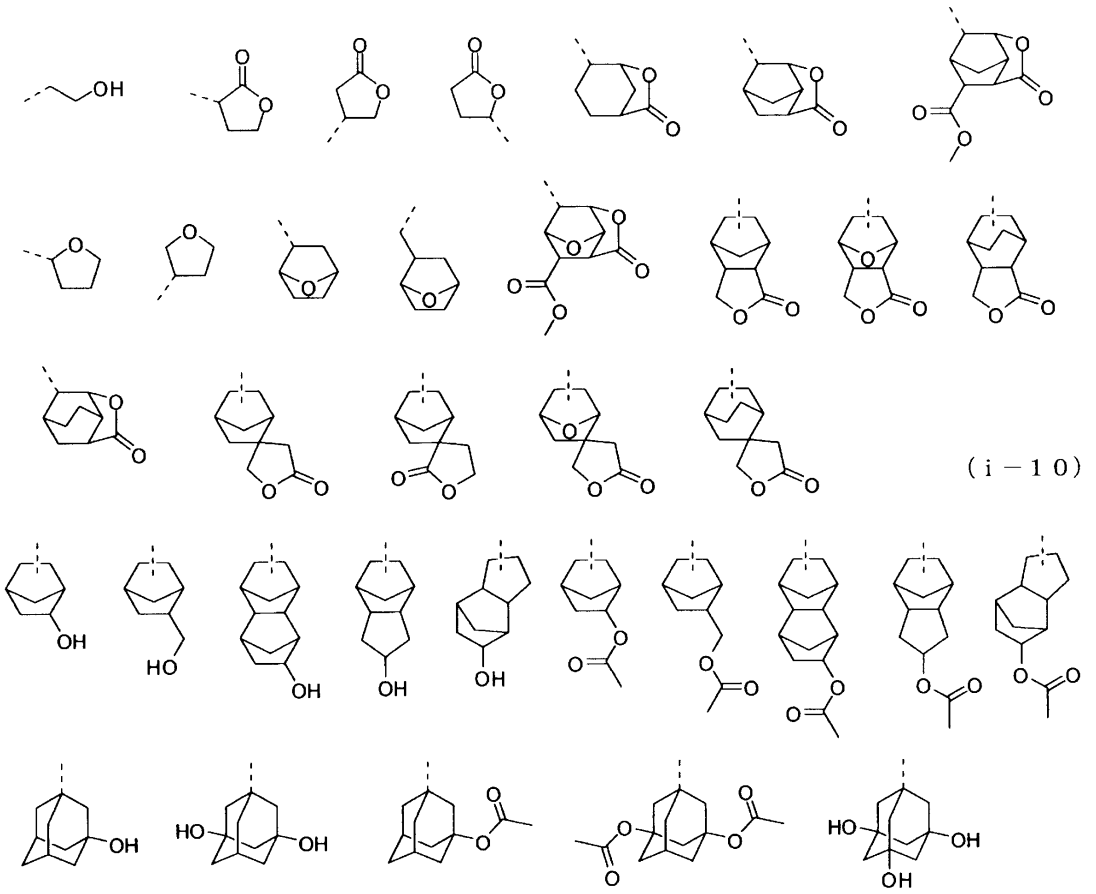
【化５０】



（ｉ－９）

【０１７１】

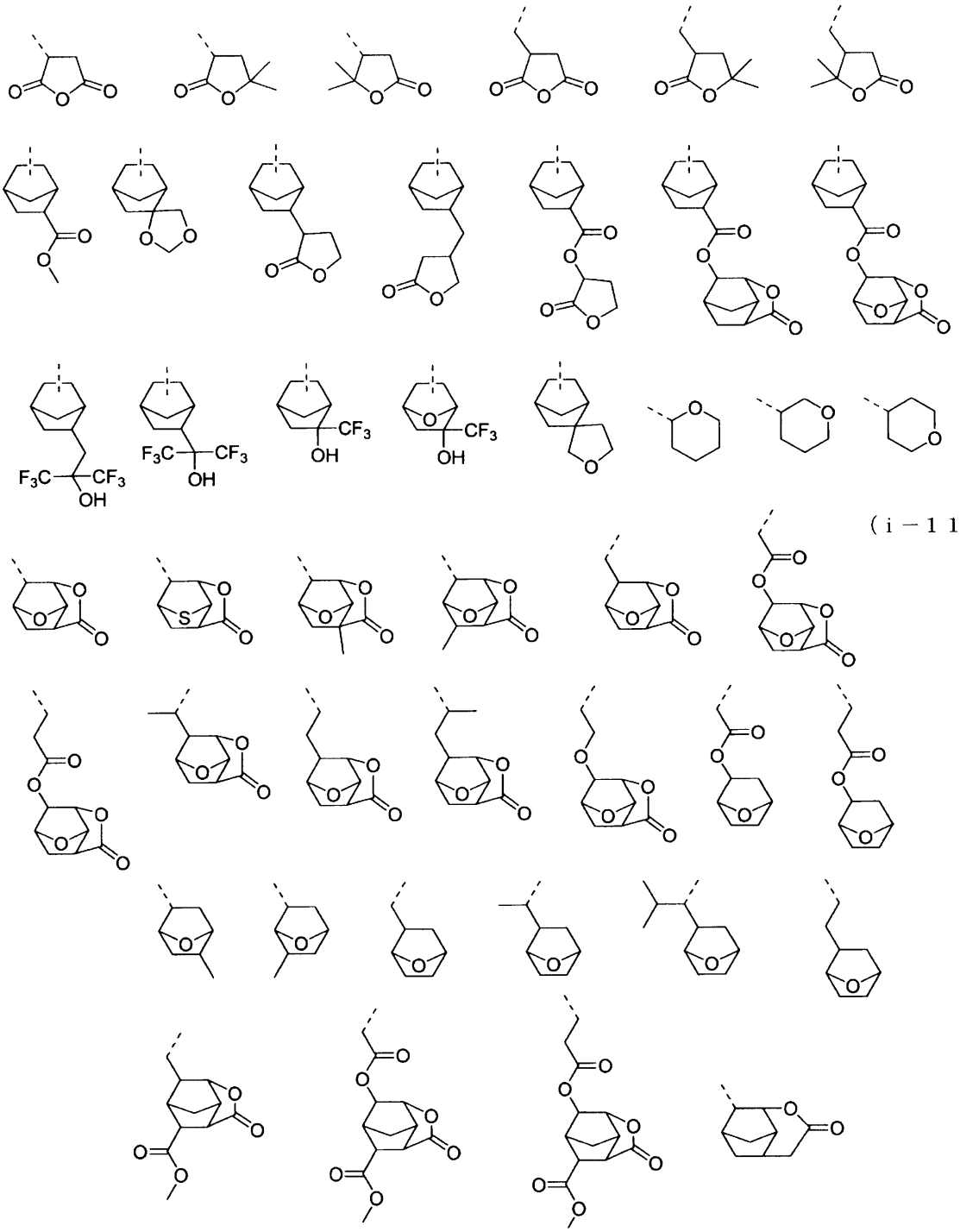
【化５１】



（ｉ－１０）

【０１７２】

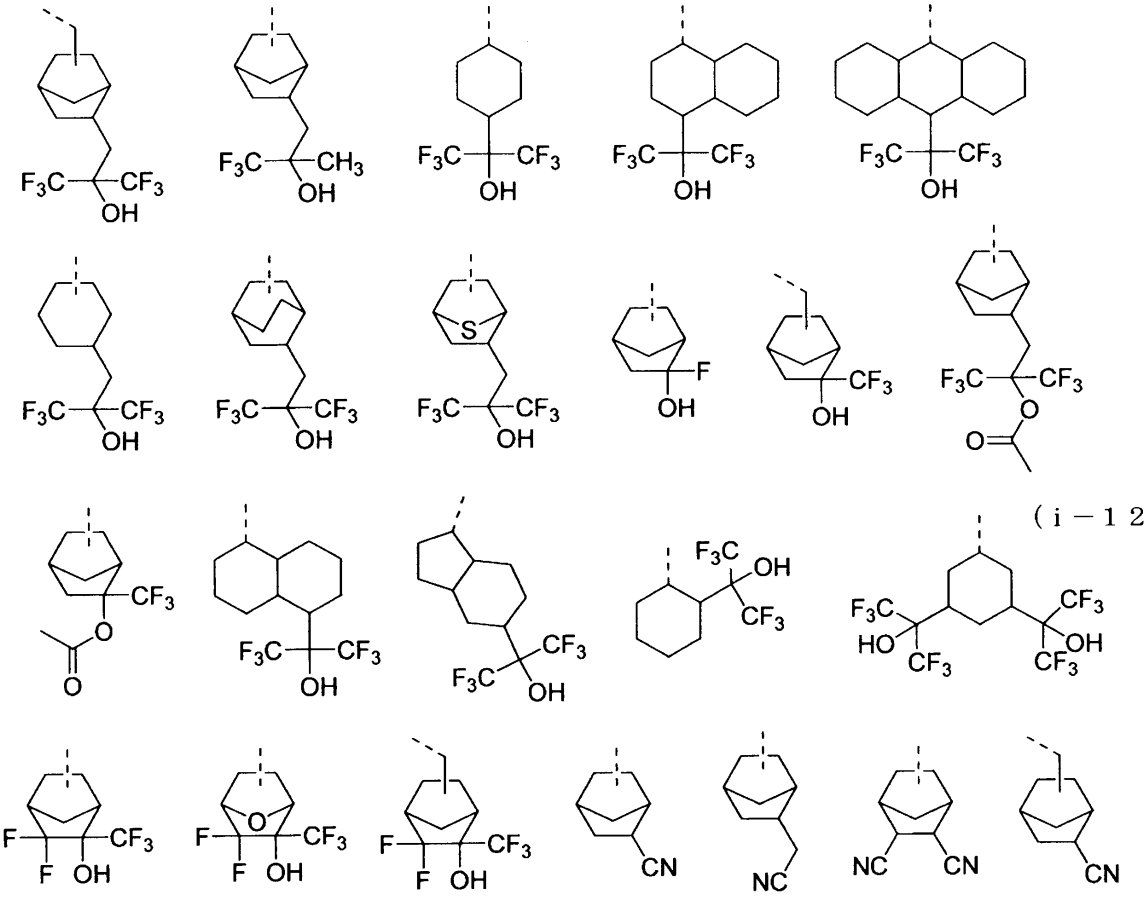
【化５２】



（ｉ－１１）

【０１７３】

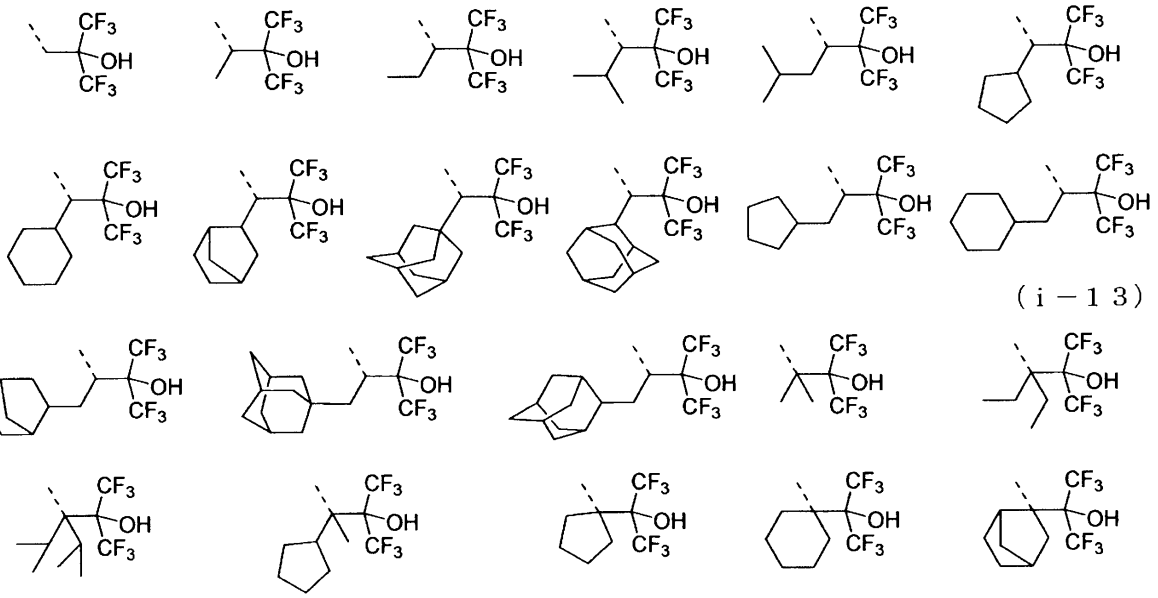
【化５３】



（ｉ－１２）

【０１７４】

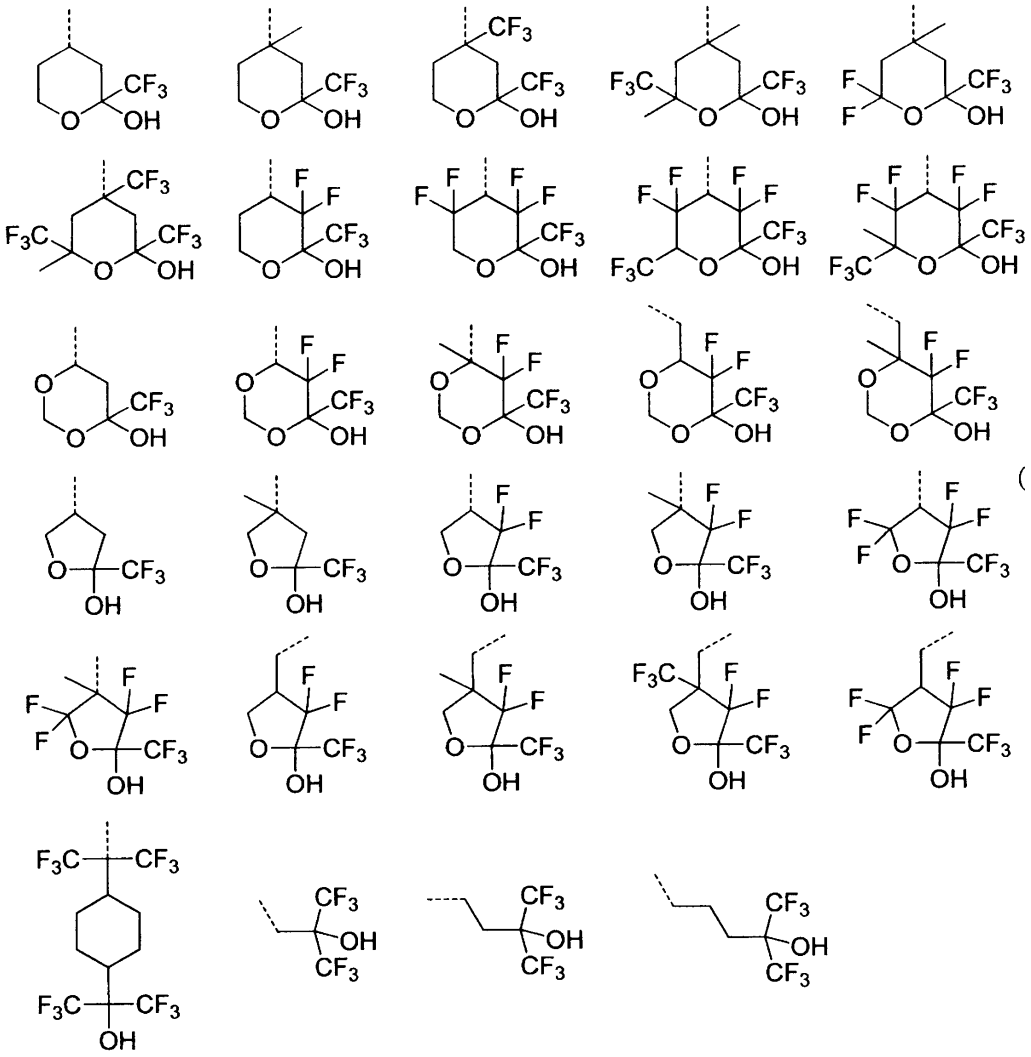
【化５４】



（ｉ－１３）

【０１７５】

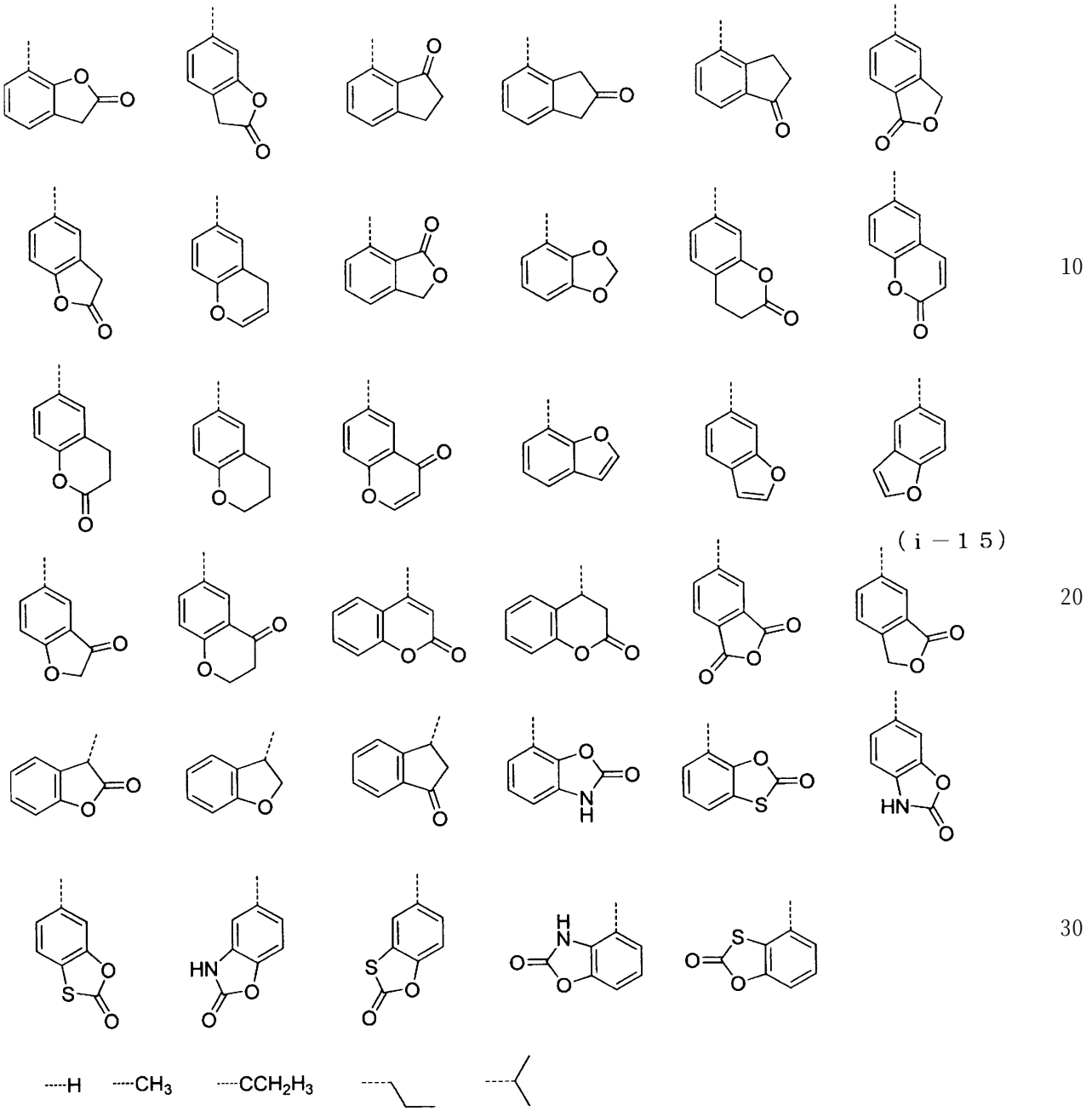
【化５５】



（ｉ－１４）

【０１７６】

【化５６】

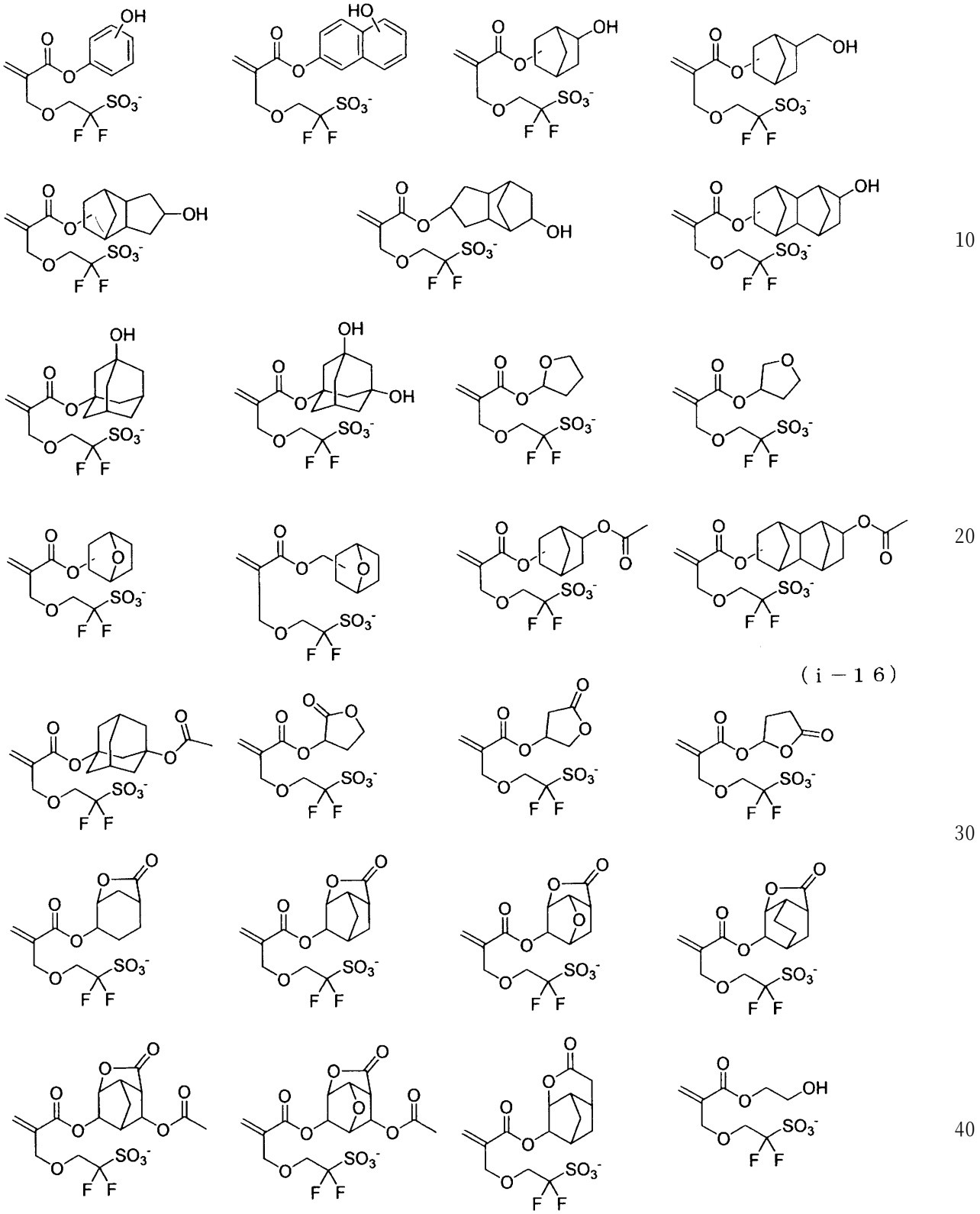


【０１７７】

＜一般式（１）で表されるアニオン＞　従って、一般式（１）で表されるアニオンは、より具体的には下記のように例示することができる。一般式（１－１）で表される含フッ素スルホン酸塩は、下記の各アニオンにカチオンM^+が結合したものであり、一般式（２）で表される含フッ素スルホン酸オニウム塩は、下記の各アニオンにカチオンX^+が結合した塩である。

【０１７８】

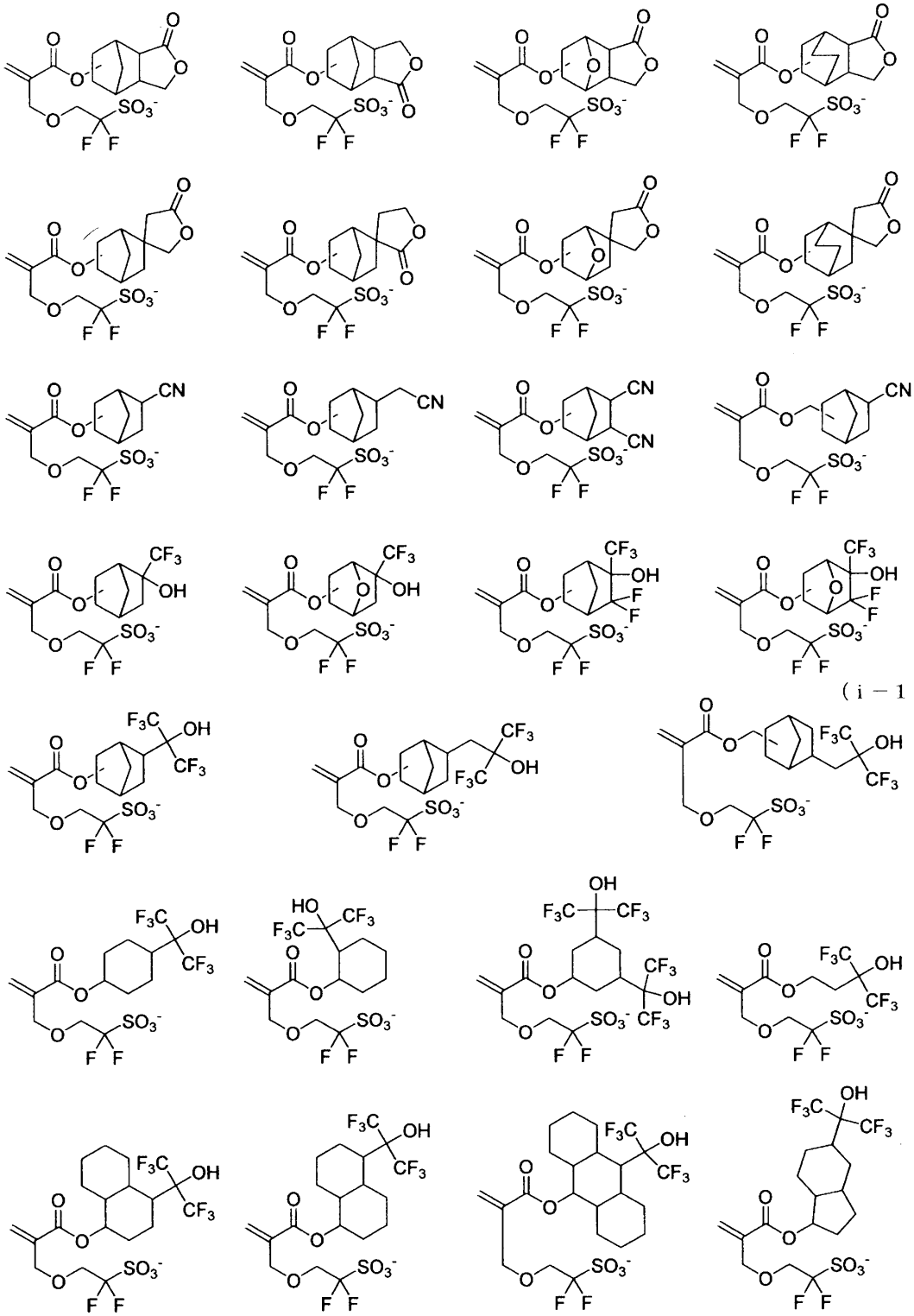
【化５７】



（ｉ－１６）

【０１７９】

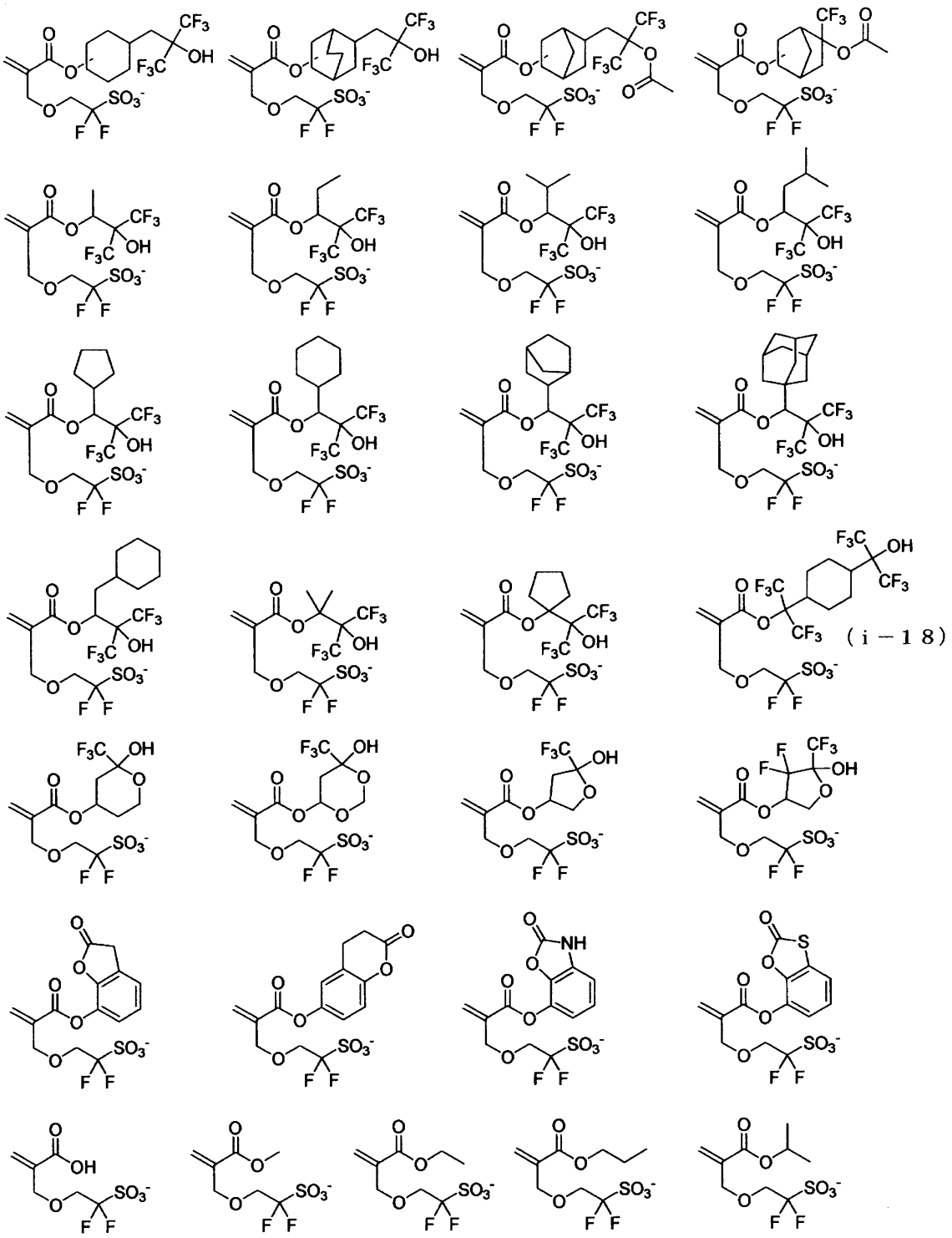
【化５８】



(i－17)

【０１８０】

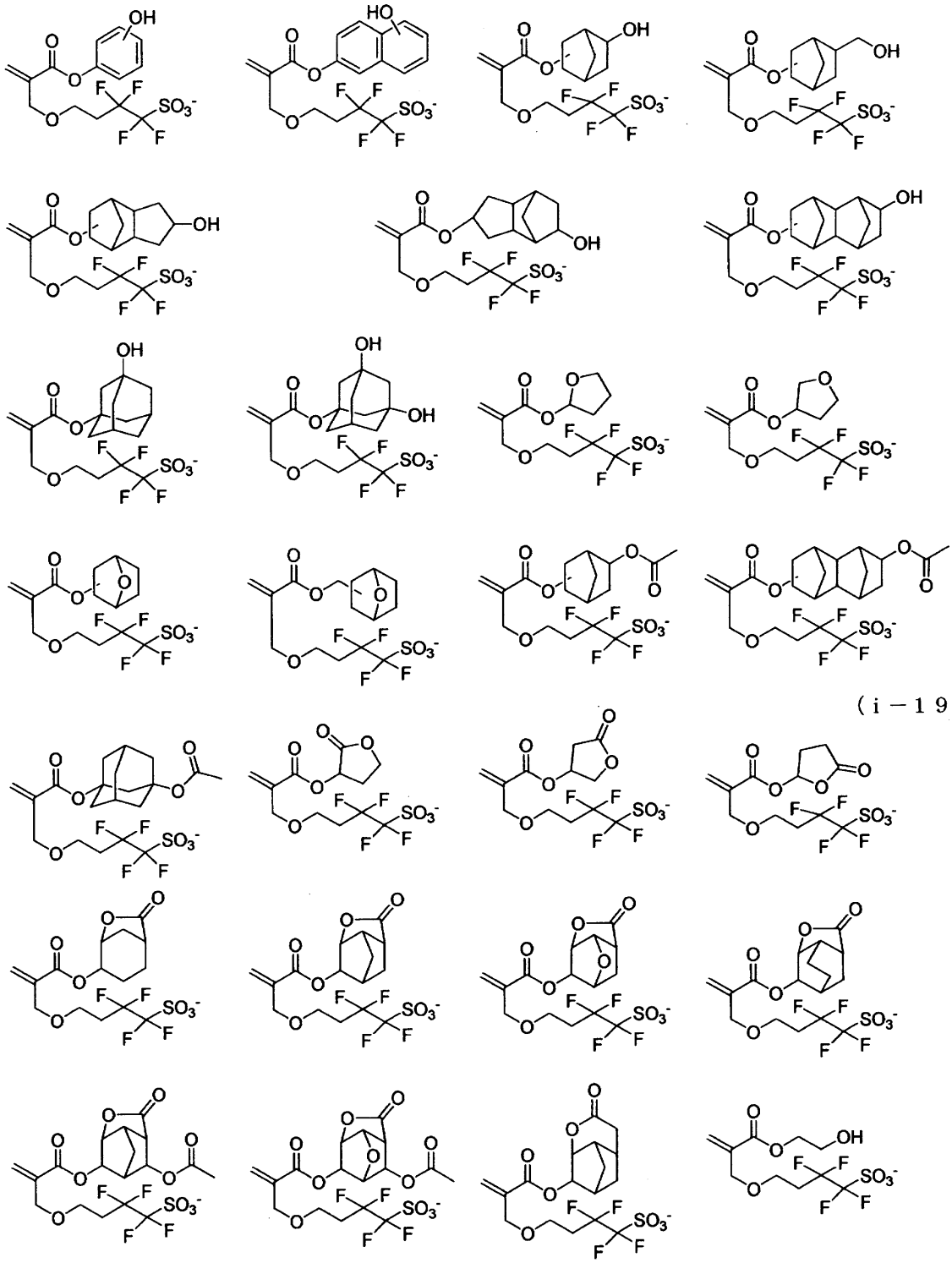
【化５９】



（ｉ－１８）

【０１８１】

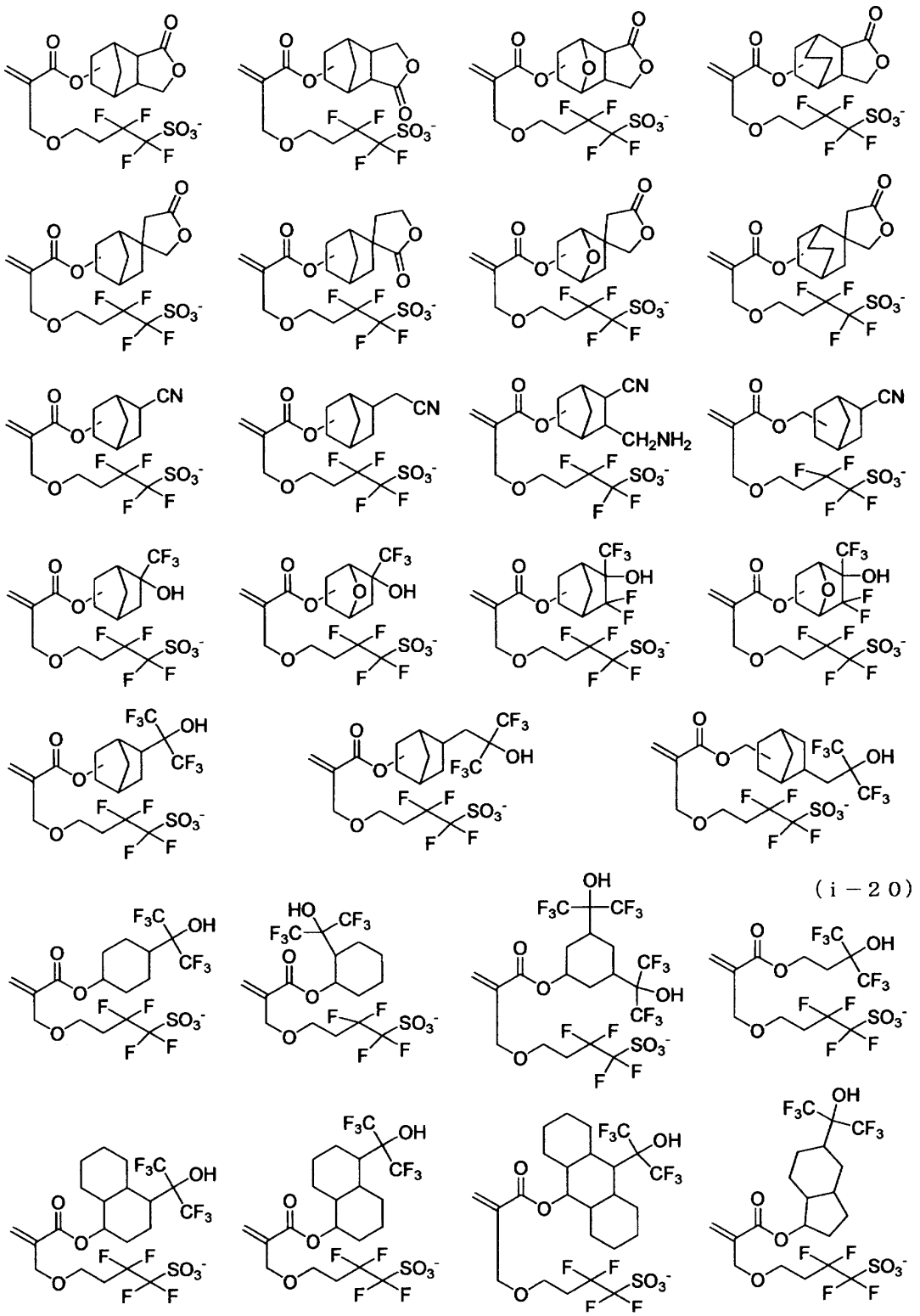
【化６０】



（ｉ－１９）

【０１８２】

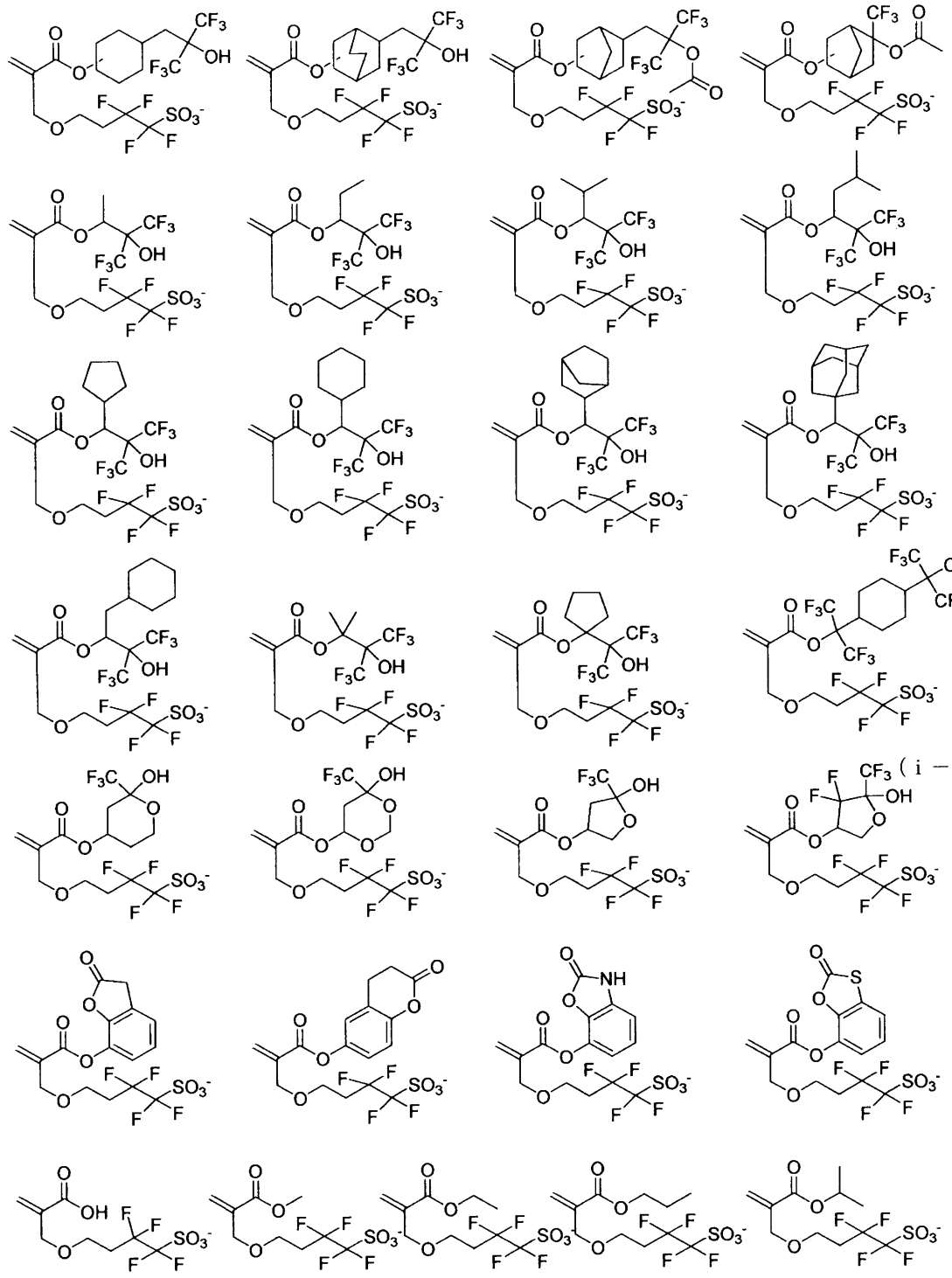
【化６１】



(i－２０)

【０１８３】

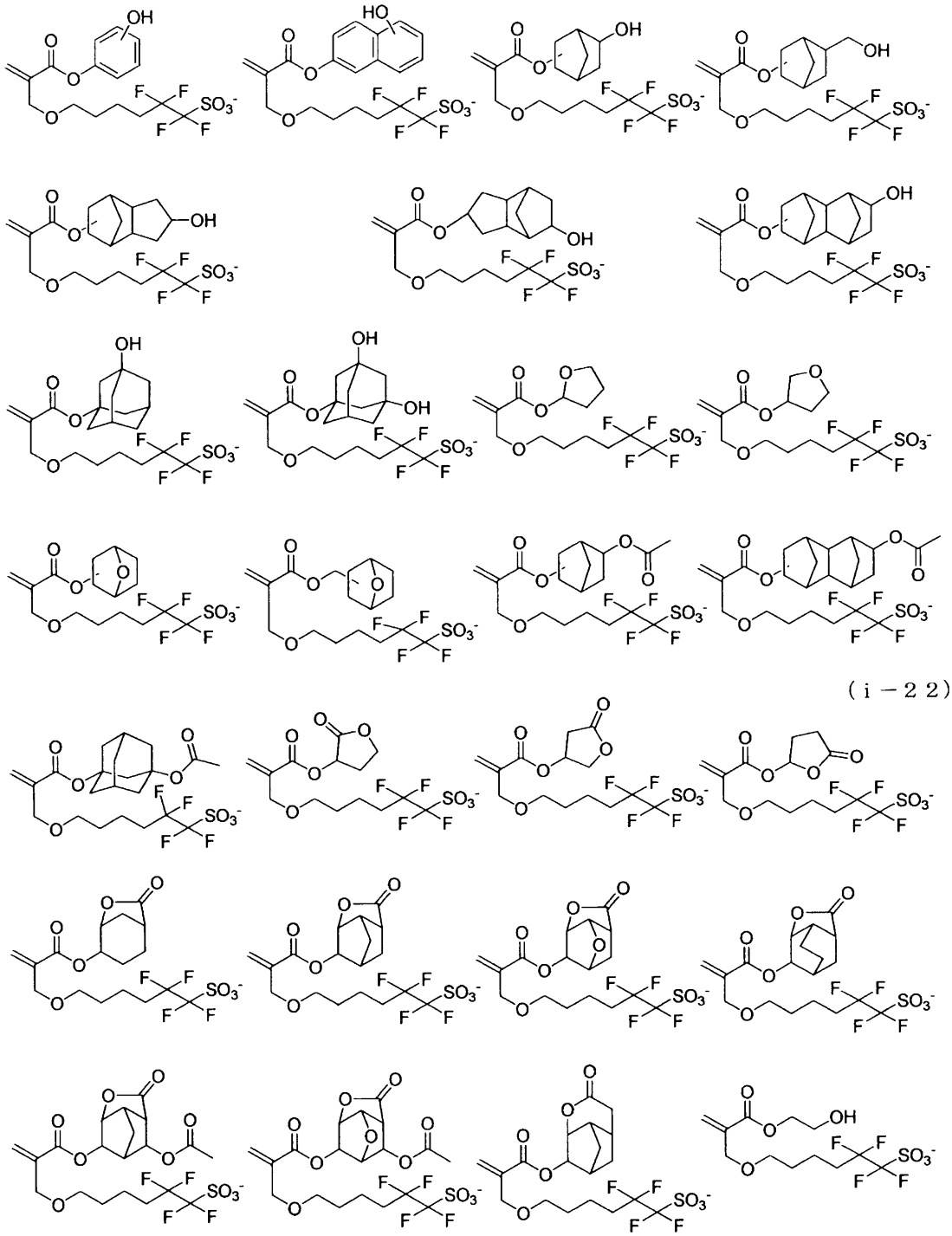
【化６２】



(i－２１)

【０１８４】

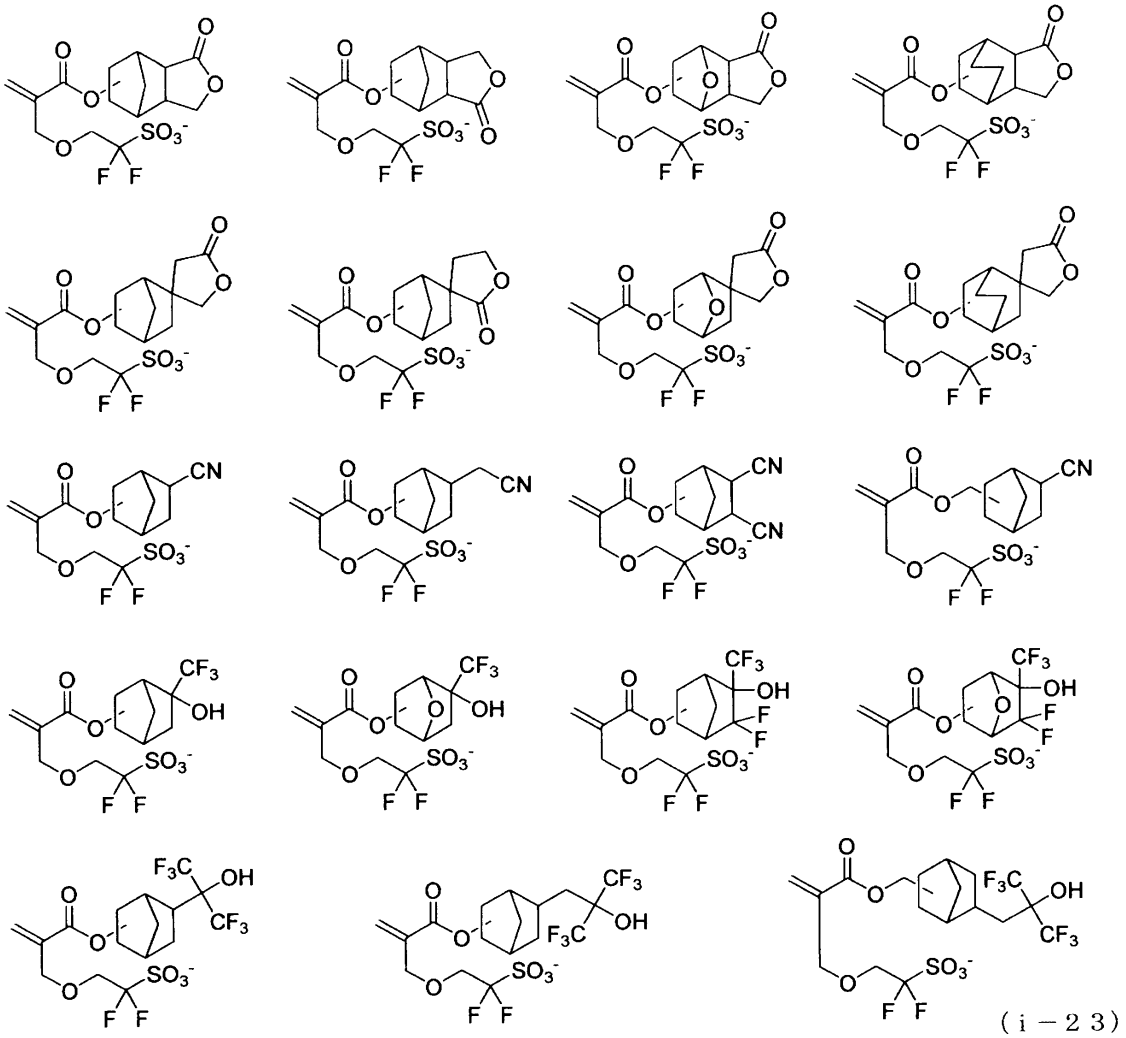
【化６３】



（ｉ－２２）

【０１８５】

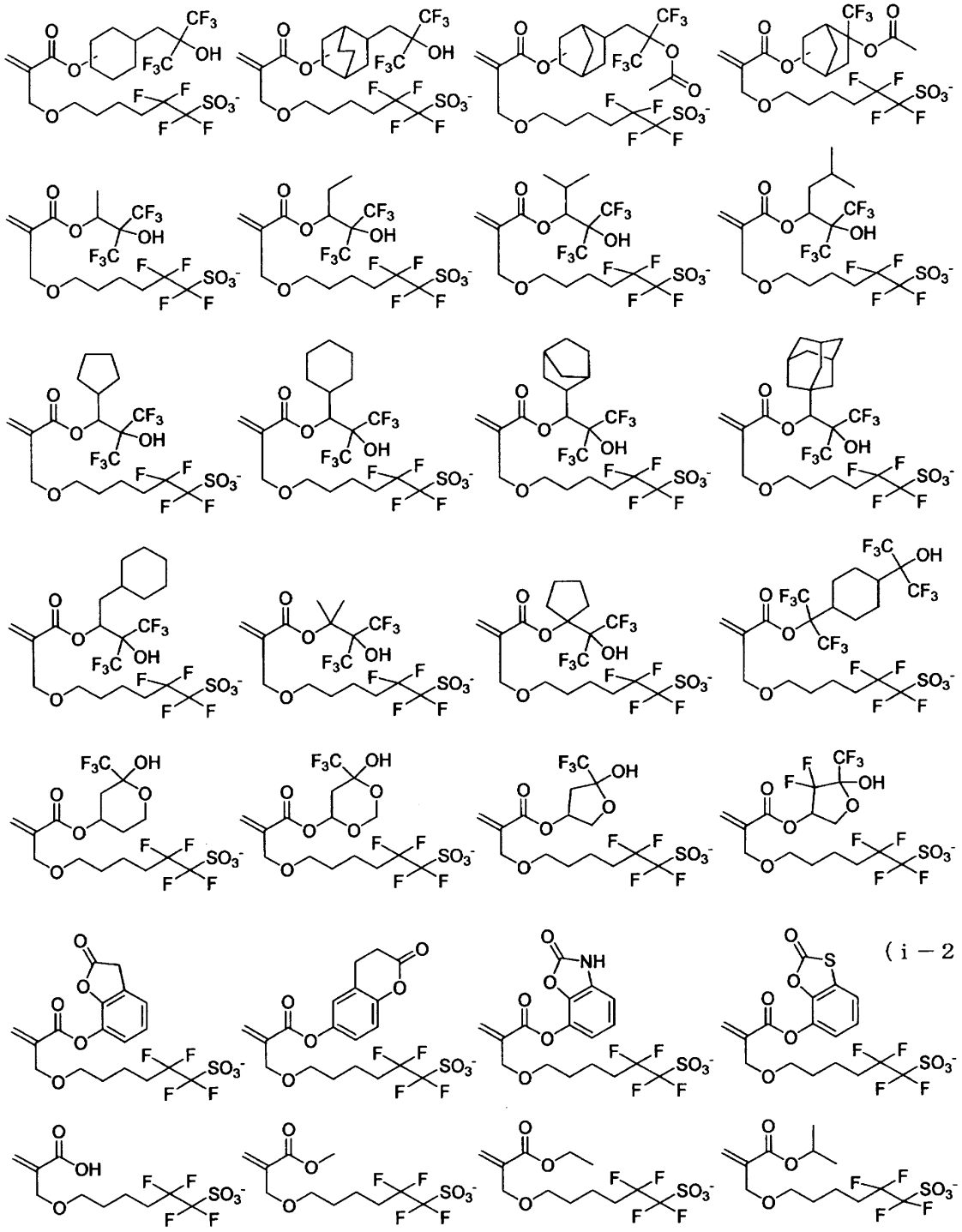
【化６４】



（ｉ－２３）

【０１８６】

【化６５】



（ｉ－２４）

【０１８７】

［重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩］　本発明の一般式（１）で表されるアニオンを有する重合性含フッ素スルホン酸塩として、下記一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩が好ましい例として挙げられる。

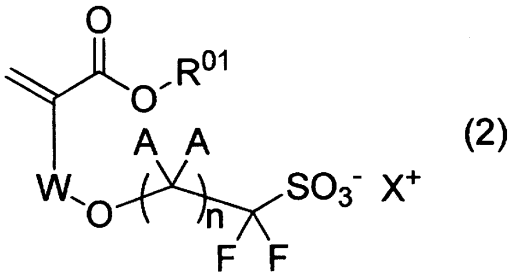
【０１８８】

この重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩は、単量体のままで、また、それを単独重合もしくは共重合して得られた樹脂が、エキシマレーザーやシンクロトロン放射で発生する近紫外線、遠紫外線、極端紫外線（ＥＵＶ）、軟Ｘ線、Ｘ線、γ線などの電磁波および電子線などの荷電粒子線などの高エネルギー線に感応して非常に酸強度の大きい含フッ素スルホン酸を発生する能力を有することから、重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩または

それから得られた樹脂が光酸発生剤として機能する。

【０１８９】

【化６６】



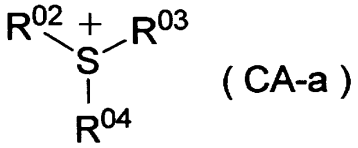
(2)

【０１９０】

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。Ｘ$^{+}$は、下記一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン、または下記一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを表す。）

【０１９１】

【化６７】



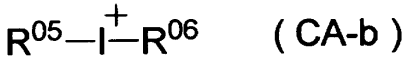
(CA-a)

【０１９２】

（式中、Ｒ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）

【０１９３】

【化６８】



(CA-b)

【０１９４】

（式中、Ｒ^{05}およびＲ^{06}は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、アルケニル基もしくはオキソアルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基、アラルキル基もしくはアリールオキソアルキル基を表すか、またはＲ^{05}およびＲ^{06}が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。但し、該アルケニル基は炭素数２以上を採る。）　ここでＸ$^{+}$の具体的構造を例示する。以下に一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオンおよび一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンについて詳述する。

【０１９５】

＜一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオン＞　一般式（ＣＡ－ａ）におけるＲ^{02}、Ｒ^{03}およびＲ^{04}としては具体的に以下のものが挙げられる。置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基としては、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であってよく、置換基を有してもよい。例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、シクロペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、４－メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、１－アダマンチル基、

２－アダマンチル基、ビシクロ［２．２．１］ヘプテン－２－イル基、１－アダマンタンメチル基、２－アダマンタンメチル基等が挙げられる。

【０１９６】

置換もしくは非置換のアルケニル基としては、炭素数２～２０の直鎖状、分岐状または環状構造を採り、置換基を有しても良い。例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【０１９７】

置換もしくは非置換の炭素数１～２０のオキソアルキル基としては、直鎖状、分岐状または環状のオキソアルキル基であってよく、置換基を有してもよい。例えば、２－オキソシクロペンチル基、２－オキソシクロヘキシル基、２－オキソプロピル基、２－オキソエチル基、２－シクロペンチル－２－オキソエチル基、２－シクロヘキシル－２－オキソエチル基、２－（４－メチルシクロヘキシル）－２－オキソエチル基等を挙げることができる。

【０１９８】

置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等やｐ－メトキシフェニル基、ｍ－メトキシフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、ｐ－エトキシフェニル基、ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル基、ｍ－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。

【０１９９】

置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアラルキル基としては、ベンジル基、１－フェニルエチル基、２－フェニルエチル基等が挙げられる。置換もしくは非置換の炭素数６～１８のアリールオキソアルキル基としては、２－フェニル－２－オキソエチル基、２－（１－ナフチル）－２－オキソエチル基、２－（２－ナフチル）－２－オキソエチル基等の２－アリール－２－オキソエチル基等が挙げられる。また、R^{02}、R^{03}およびR^{04}のうちのいずれか２つ以上が相互に結合して硫黄原子を介して環状構造を形成する場合には、２価の基として１，４－ブチレン、３－オキサ－１，５－ペンチレン等が挙げられる。さらには置換基としてアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等の重合可能な置換基を有するアリール基が挙げられ、具体的には４－（アクリロイルオキシ）フェニル基、４－（メタクリロイルオキシ）フェニル基、４－ビニルオキシフェニル基、４－ビニルフェニル基等が挙げられる。

【０２００】

より具体的に一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオンを示すと、トリフェニルスルホニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）スルホニウム、（３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）スルホニウム、（３，４－ジｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（３，４－ジｔｅｒｔ－ブチルフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（３，４－ジｔｅｒｔ－ブチルフェニル）スルホニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）スルホニウム、（３－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（３－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（３－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）スルホニウム、（３，４－ジｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（３，４－ジｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（３，４－ジｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）スルホニウム、ジフェニル（４－チオフェノキシフェニル）スルホニウム

、（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリス（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ビス（４－ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、トリス（４－ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、２－ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル（２－ナフチル）スルホニウム、（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、（４－メトキシフェニル）ジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、（２－オキソシクロヘキシル）シクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、２－オキソ－２－フェニルエチルチアシクロペンタニウム、ジフェニル　２－チエニルスルホニウム、４－ｎ－ブトキシナフチル－１－チアシクロペンタニウム、２－ｎ－ブトキシナフチル－１－チアシクロペンタニウム、４－メトキシナフチル－１－チアシクロペンタニウム、２－メトキシナフチル－１－チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）スルホニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、５－フェニルジベンゾチオフェニウム、５－（４－メチルフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－メトキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（３－メトキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（２－メトキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－フルオロフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－クロロフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－ヒドロキシ－３，５ジメチルフェニル）ジベンゾチオフェニウム、２－メトキシ－５－フェニルジベンゾチオフェニウム等が挙げられる。さらには、４－（メタクリロイルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム、４－（アクリロイルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム、４－（メタクリロイルオキシ）フェニルジメチルスルホニウム、４－（アクリロイルオキシ）フェニルジメチルスルホニウム等が挙げられる。これら重合可能なスルホニウムカチオンとしては、特開平４－２３０６４５号公報、特開２００５－８４３６５号公報等に記載されたものも使用できる。

【０２０１】

＜一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオン＞　R^{05}ならびにR^{06}の具体例は上述した一般式（ＣＡ－ａ）におけるR^{02}、R^{03}及びR^{04}と同じものを再び挙げることができる。

【０２０２】

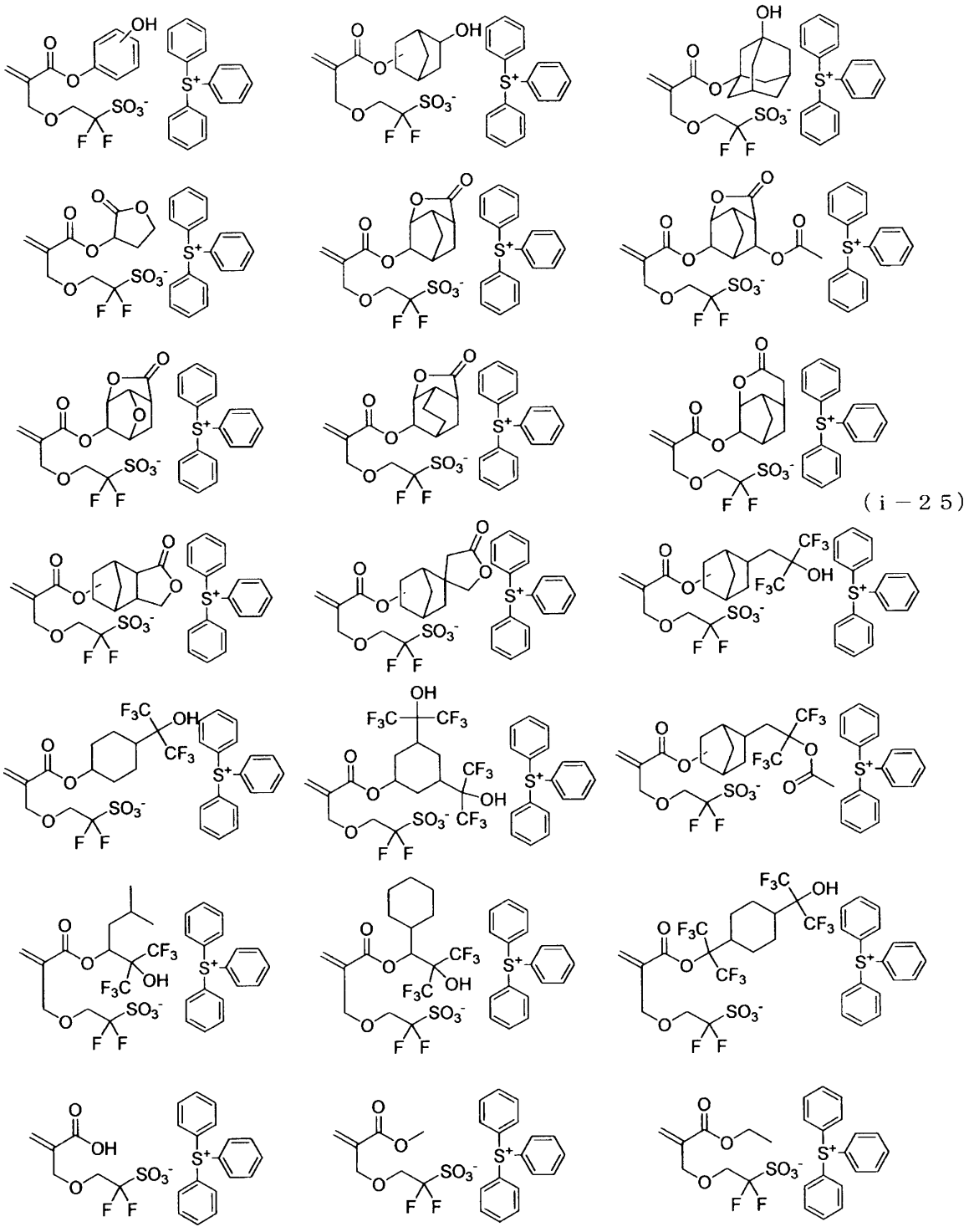
具体的なヨードニウムカチオンとしては、ビス（４－メチルフェニル）ヨードニウム、ビス（４－エチルフェニル）ヨードニウム、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム、ビス（４－（１，１－ジメチルプロピル）フェニル）ヨードニウム、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウム、（４－ｔｅｒｔ－ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、４－（アクリロイルオキシ）フェニルフェニルヨードニウム、４－（メタクリロイルオキシ）フェニルフェニルヨードニウム、５－フェニルジベンゾチオフェニウム、５－（４－メチルフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－メトキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム、５－（４－フルオロフェニル）ジベンゾチオフェニウム等が挙げられるが、中でもビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムが好ましく用いられる。

【０２０３】

ここで、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の具体例としては、先に具体的に例示した一般式（１）で表される構造を有する重合性含フッ素スルホン酸塩と、今回例示した一般式（ＣＡ－ａ）で表されるスルホニウムカチオンもしくは一般式（ＣＡ－ｂ）で表されるヨードニウムカチオンを組み合わせたものを例示することができる。その中でも、特に好ましいものとして、以下の構造が例示できる。

【０２０４】

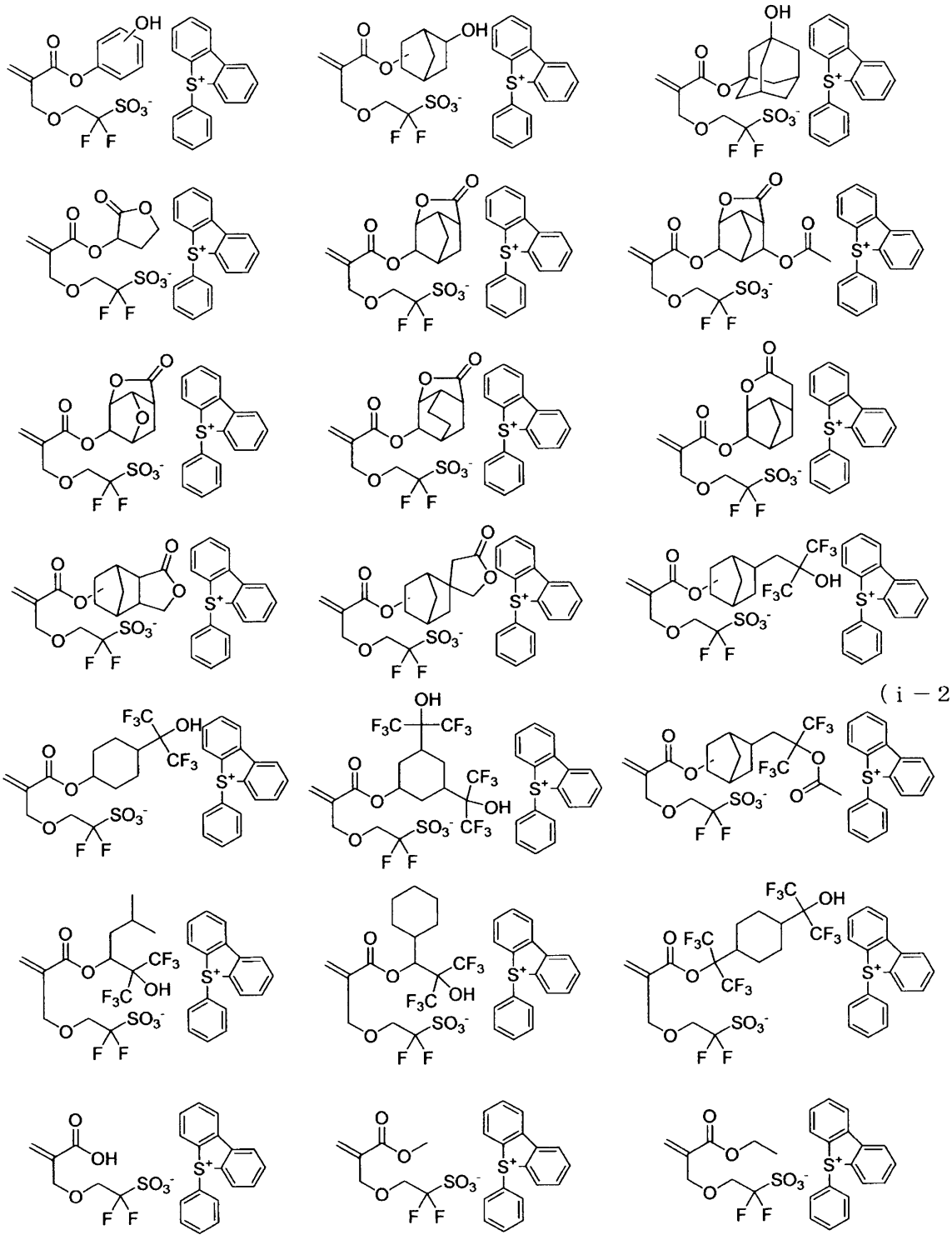
【化６９】



（ｉ－２５）

【０２０５】

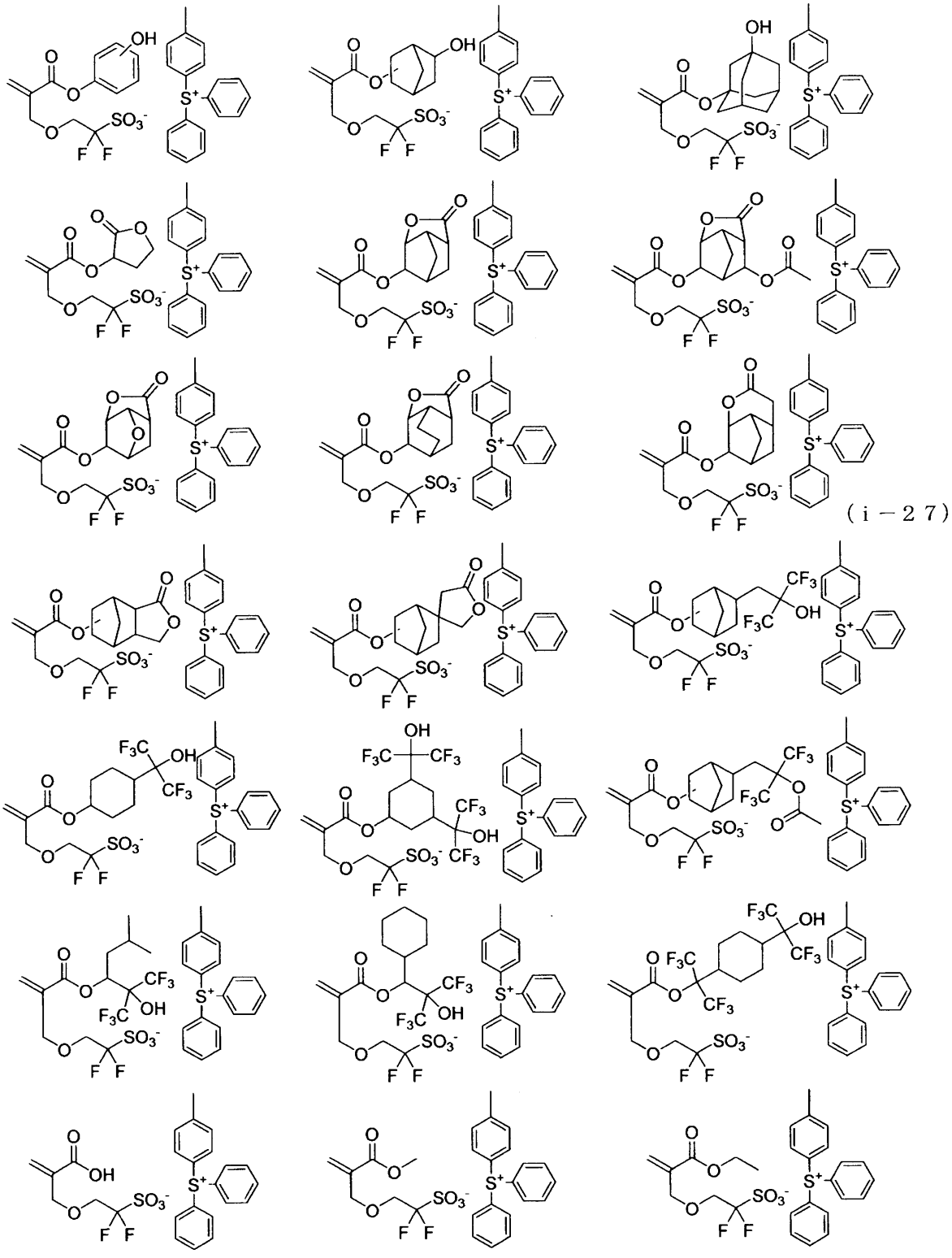
【化７０】



（ｉ－２６）

【０２０６】

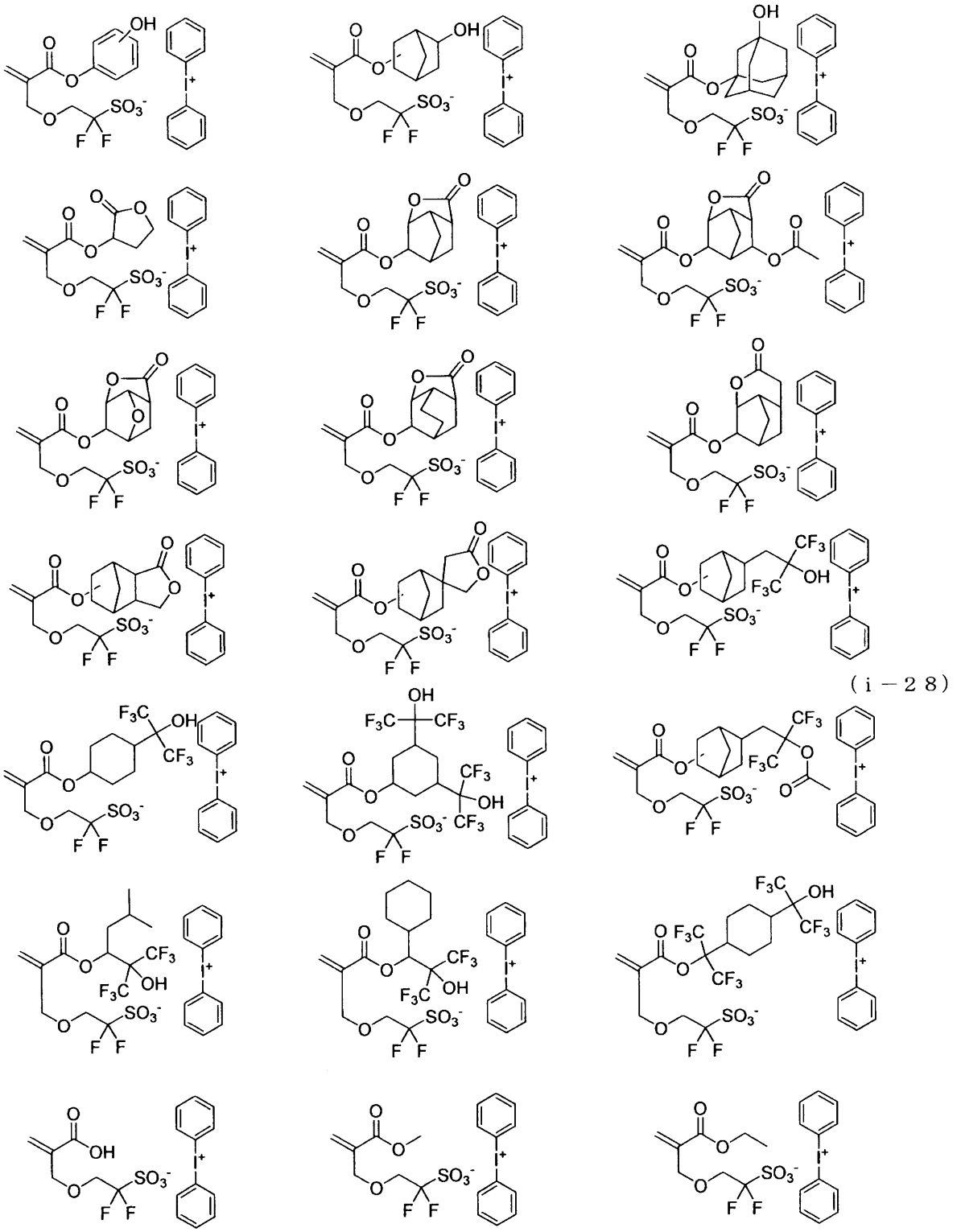
【化７１】



（ｉ－２７）

【０２０７】

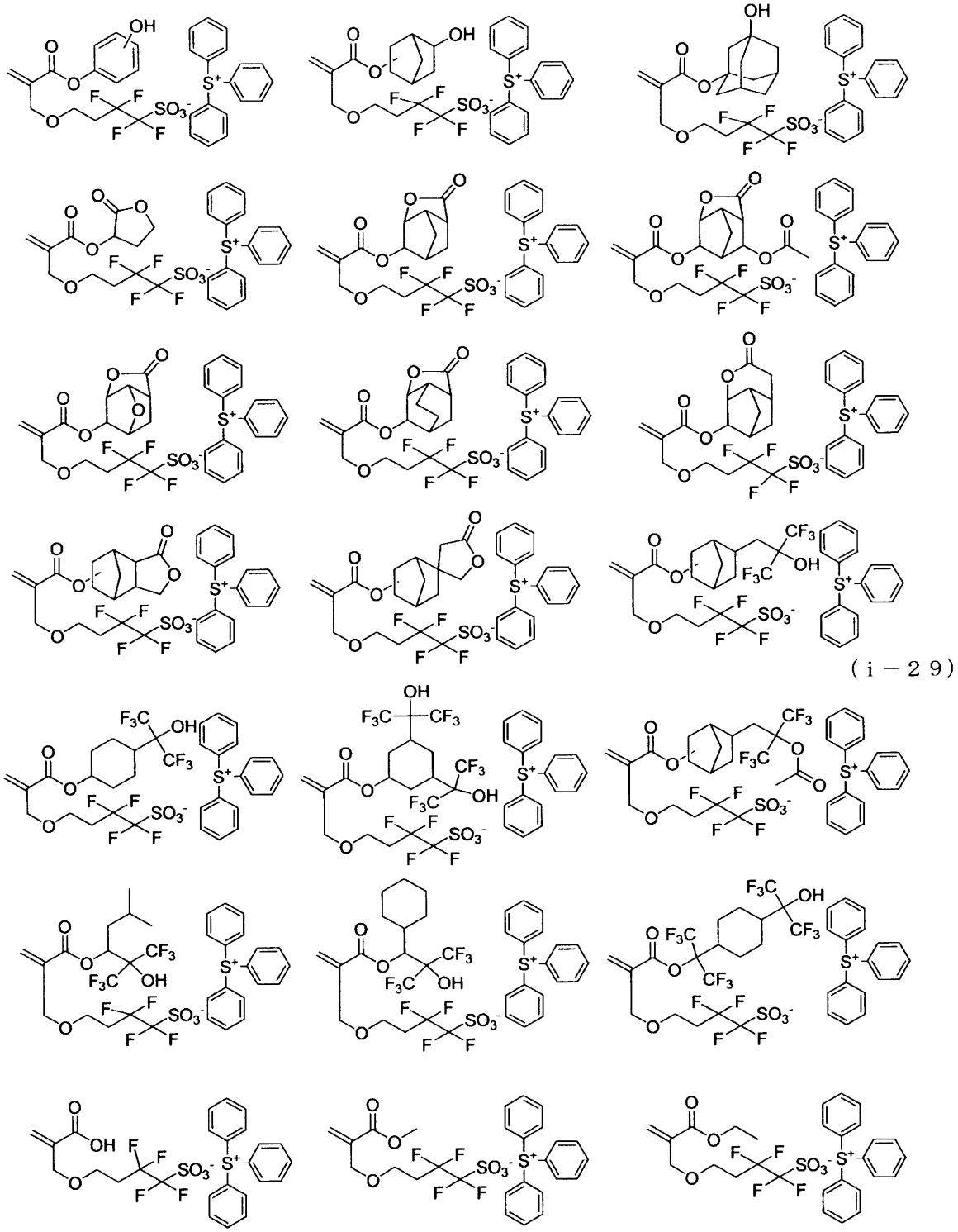
【化７２】



（ｉ－２８）

【０２０８】

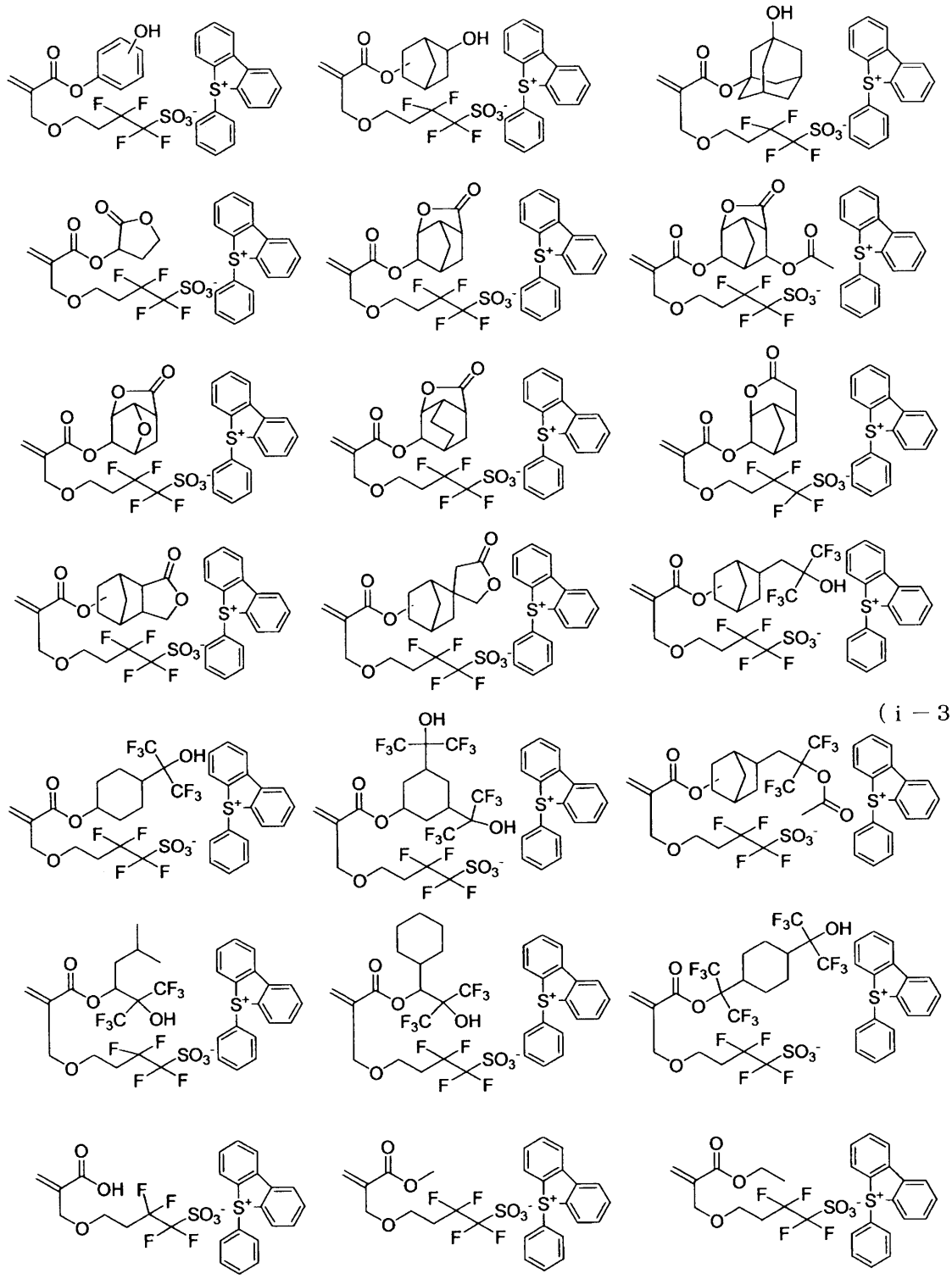
【化７３】



（ｉ－２９）

【０２０９】

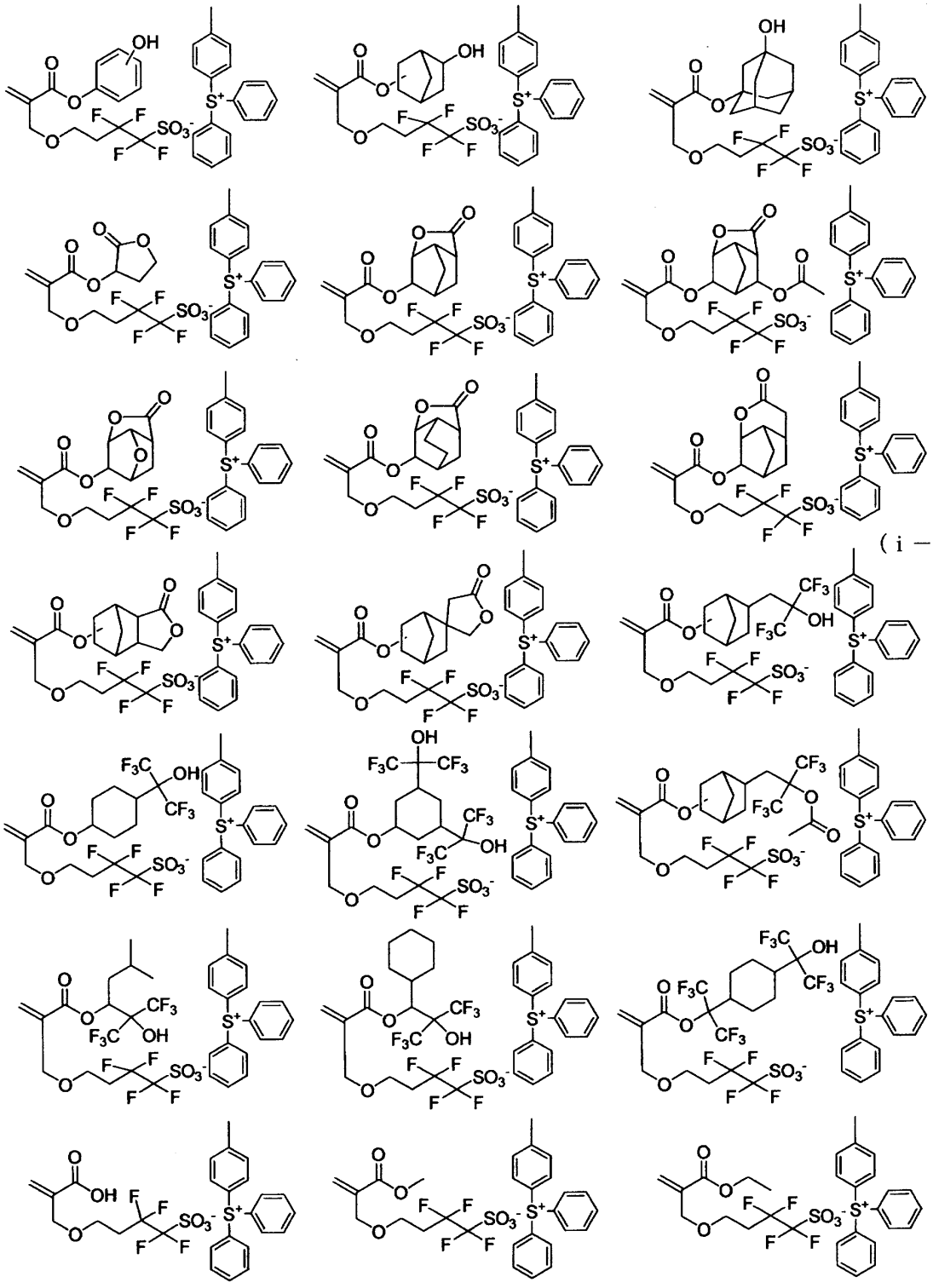
【化７４】



（ｉ－３０）

【０２１０】

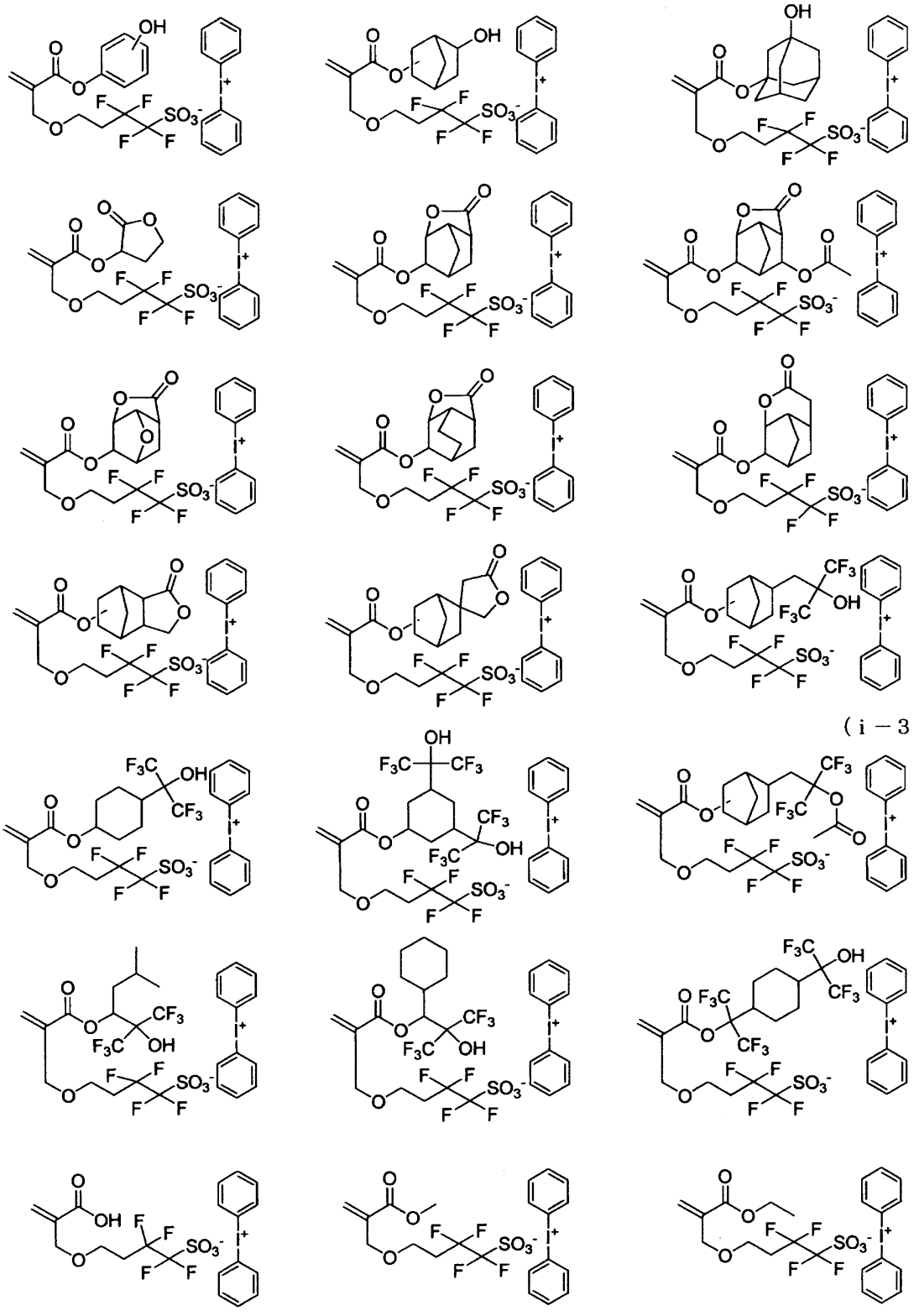
【化７５】



（ｉ－３１）

【０２１１】

【化７６】



（ｉ－３２）

【０２１２】

［重合性含フッ素スルホン酸塩類の製造方法］

次いで上述した、一般式（１）で表される重合性含フッ素スルホン酸塩の製造方法について述べる。一般式（１）で表される重合性含フッ素スルホン酸塩は、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩と同様に製造することができる。以下の説明においてX^+をM^+と読み替えることができる。

【０２１３】

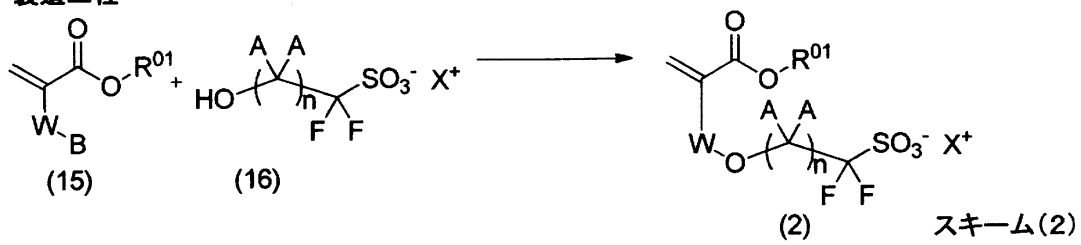
一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩は、下記のスキーム（２

）の通り、一般式（１５）で表される化合物から一段の反応工程で製造することができる。ただし、この工程はあくまで一つの例示に過ぎず、この工程による製造のみに限定するものではない。

【０２１４】

【化７７】

製造工程



スキーム(2)

【０２１５】

スキーム（２）中、Ａ、ｎ、Ｗ、R^{01}およびX^{+}は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、Ｗ、R^{01}および一般式（２）におけるX^{+}とそれぞれ同義である。Ｂはハロゲン原子または脱離基を表す。脱離基としては具体的に、ヒドロキシ基、メタンスルホナート基、トルエンスルホナート基、ニトロベンゼンスルホナート基、トリフルオロメタンスルホナート基等を例示することができる。

【０２１６】

一般式（１５）で表されるアクリル酸誘導体は、市販のものをそのまま使用することもできるし、公知の方法またはそれに準じて調製することもできる。

【０２１７】

一般式（１６）は、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を表す。そして、X^{+}はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンを表す。具体的なカチオンとしては、一般式（２）の説明で例示したカチオンを挙げることができる。

【０２１８】

具体的には、２－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、４－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、５－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロペンタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、６－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロヘキサンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、２－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ヨードニウム、４－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸ヨードニウム、５－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロペンタンスルホン酸ヨードニウム、６－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロヘキサンスルホン酸ヨードニウム等を例示することができる。これらの化合物は、それぞれ、特開２００９－９１３５１号公報、国際公開２００８／５６７９５号パンフレット、国際公開２００６／１２１０９６号パンフレット、特開２０１０－１８５７３号公報に製造方法が記載されており、またはそれに準じて製造できる。

【０２１９】

製造工程について説明する。製造工程は、一般式（１５）で表されるアクリル酸誘導体と一般式（１６）で表されるアルコールを縮合させる工程である。この縮合反応は、一般式（１５）における、ＷとＢの種類によって態様が異なるが、どのような態様でも、一般的な縮合反応の方法を用いて行うことができる。ここでは３つの態様を例示する。

【０２２０】

態様（１）：Ｂがハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、臭素原子が好ましい。）であり、ハロゲン原子に結合する側のＷの末端がアルキレン基である場合（一般式（１５）が、－Ｗ－Ｂ末端がハロゲン化アルキル基であるアクリル酸誘導体を表す場合）

【０２２１】

一般式（１６）で表されるアルコールに対して作用させる、一般式（１５）で表されるアクリル酸誘導体の使用量は、特に制限するものではないが、通常、一般式（１６）で表されるアルコール１モルに対して、０．１～５モルであり、好ましくは、０．２～３モルであり、より好ましくは、０．５～２モルある。アクリル酸誘導体の使用量として、０．８～１．５モルであることは、特に好ましい。

【０２２２】

反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒が用いられる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、２種類以上を併用しても差し支えない。

【０２２３】

反応温度は特に制限はなく、通常、０～２００℃の範囲であり、好ましくは、２０～１８０℃であり、より好ましくは、５０～１５０℃である。反応は攪拌しながら行うのが好ましい。

【０２２４】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分～１００時間であり、好ましくは、３０分～５０時間であり、より好ましくは、１～２０時間であるが、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）などの分析機器を使用し，原料である一般式（１６）で表されるアルコールが消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【０２２５】

本反応においては、通常は塩基触媒を使用する。好ましい塩基触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基、および／または、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの無機塩基を例示できる。かかる塩基触媒の使用量としては、特に制限はないが、一般式（１６）で表されるアルコール１モルに対して、０．０００１～１０モルであり、好ましくは、０．００１～５モルであり、より好ましくは、０．０１～１．５モルである。

【０２２６】

反応終了後、抽出、晶析、再結晶等の通常の手段により、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要により再結晶等によって精製することもできる。

【０２２７】

態様（２）：Ｂがハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子。塩素原子が好ましい。）であり、ハロゲン原子に結合する側のＷの末端が－（Ｃ＝Ｏ）－である場合（一般式（１５）が酸ハライドである場合）

【０２２８】

一般式（１６）で表されるアルコールに対して作用させる、一般式（１５）で表される酸ハライドの使用量は、特に制限するものではないが、通常、一般式（１６）で表されるアルコール１モルに対して、０．１～５モルであり、好ましくは、０．２～３モルであり、より好ましくは、０．５～２モルある。酸ハライドの使用量として、０．８～１．５モルであることは、特に好ましい。

【０２２９】

反応は、無溶媒で行ってもよく、あるいは反応に対して不活性な溶媒中で行ってもよい。かかる溶媒としては、反応不活性な溶媒であれば特に限定するものではない。一般式（１６）で表されるアルコールは、ｎ－ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系の非極性溶媒には殆ど溶解しない為、これらの溶媒を単独で使用することは好ましくない。水、または、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソクロルベンゼン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ス

ルホラン等の極性溶媒を使用することが好ましい。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、２種類以上を併用しても差し支えない。

【０２３０】

反応温度は特に制限はなく、通常、－７８～１５０℃の範囲であり、好ましくは、－２０～１２０℃であり、より好ましくは、０～１００℃である。

【０２３１】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分～１００時間であり、好ましくは、３０分～５０時間であり、より好ましくは、１～２０時間であるが、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）などの分析機器を使用し，原料である一般式（１６）で表されるアルコールが消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【０２３２】

一般式（１５）で表される酸ハライドを使用する場合には、無触媒下、副生するハロゲン化水素を、反応系外に除去しながら行ってもよく、あるいは、脱ハロゲン塩化水素剤（受酸剤）を用いて行ってもよい。

【０２３３】

該受酸剤としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン（ＤＢＵ）等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基が例示される。かかる受酸剤の使用量としては、特に制限はないが、一般式（１６）で表されるアルコール１モルに対して、０．０５～１０モルであり、好ましくは、０．１～５モルであり、より好ましくは、０．５～３モルである。

【０２３４】

反応終了後、抽出、晶析、再結晶等の通常の手段により、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要により再結晶等によって精製することもできる。

【０２３５】

態様（３）：Ｂがヒドロキシ基（脱離基）であり、ヒドロキシ基に結合するＷの末端が－（Ｃ＝Ｏ）－である場合（一般式（１５）がカルボン酸である場合）

【０２３６】

一般式（１６）で表されるアルコールに対して作用させる、一般式（１５）で表されるカルボン酸の使用量は、特に制限するものではないが、通常、一般式（１６）で表されるアルコール１モルに対して、０．１～５モルであり、好ましくは、０．２～３モルであり、より好ましくは、０．５～２モルある。カルボン酸の使用量として、０．８～１．５モルであることは、特に好ましい。

【０２３７】

反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒が用いられる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、２種類以上を併用しても差し支えない。反応温度は特に制限はなく、通常、０～２００℃の範囲であり、好ましくは、２０～１８０℃であり、より好ましくは、５０～１５０℃である。反応は攪拌しながら行うのが好ましい。

【０２３８】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分～１００時間であり、好ましくは、３０分～５０時間であり、より好ましくは、１～２０時間であるが、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）などの分析機器を使用し，原料である一般式（１６）で表されるアルコールが消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【０２３９】

本反応においては、通常は酸触媒としてｐ－トルエンスルホン酸などの有機酸、および

／または、硫酸等の無機酸を添加する。あるいは脱水剤として１，１’－カルボニルジイミダゾール、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド等を添加してもよい。かかる酸触媒の使用量としては、特に制限はないが、一般式（１６）で表されるアルコール１モルに対して、０．０００１～１０モルであり、好ましくは、０．００１～５モルであり、より好ましくは、０．０１～１．５モルである。

【０２４０】

酸触媒を用いたエステル化反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。

【０２４１】

反応終了後、抽出、晶析、再結晶等の通常の手段により、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要により再結晶等によって精製することもできる。

【０２４２】

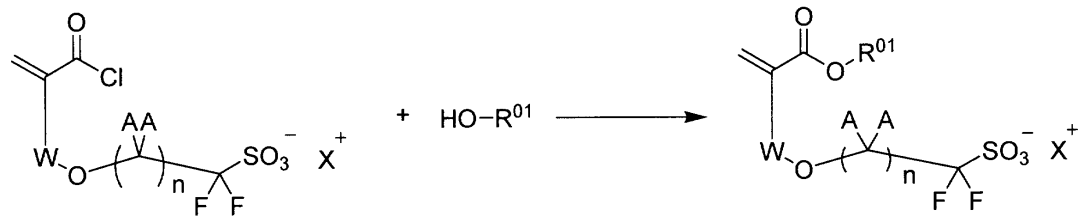
次に、下記のスキーム（３）及び（４）に示す通り、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を、一般式（１９）及び一般式（２１）で表される化合物から一段の反応工程で製造する実施態様（以下、「態様４」、「態様５」とする）について説明する。

【０２４３】

（態様４）

【０２４４】

【化７８】



(19) (20) (2)

スキーム(3)

【０２４５】

スキーム（３）中、Ａ、ｎ、Ｗ、R^{01}およびX^{+}は前述した通りである。

【０２４６】

一般式（１９）で表わされる酸クロライド誘導体は、公知の方法を組み合わせることにより調製することができる。X^{+}はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンを表す。具体的なカチオンとしては、一般式（２）の説明で例示したカチオンを再び例示することができる。なお、当該酸クロライド誘導体のうち、「Ｗがメチレン（－CH_2－）」、「ｎが１、かつＡが水素原子」、及び「X^{+}がトリフェニルスルホニウム」を採る場合が特に好ましい。

【０２４７】

一般式（２０）で表わされるアルコール体におけるR^{01}は１価の有機基を表し、前述した一般式（１）におけるR^{01}と同義である。当該アルコール体は、R^{01}の任意の組み合わせによるが、市販のものをそのまま使用することもできるし、公知の方法により当業者が適宜調製することもできる。

【０２４８】

反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル等の溶媒が用いられる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、２種類以上を併用しても差し支えない。

【０２４９】

反応温度は特に制限はなく、通常、－２０～２００℃の範囲であり、好ましくは、２０

～１８０℃であり、より好ましくは、０～５０℃である。反応は攪拌しながら行うのが好ましい。

【０２５０】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分～１００時間であり、好ましくは、３０分～５０時間であり、より好ましくは、３０分～２０時間であるが、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）などの分析機器を使用し、原料が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【０２５１】

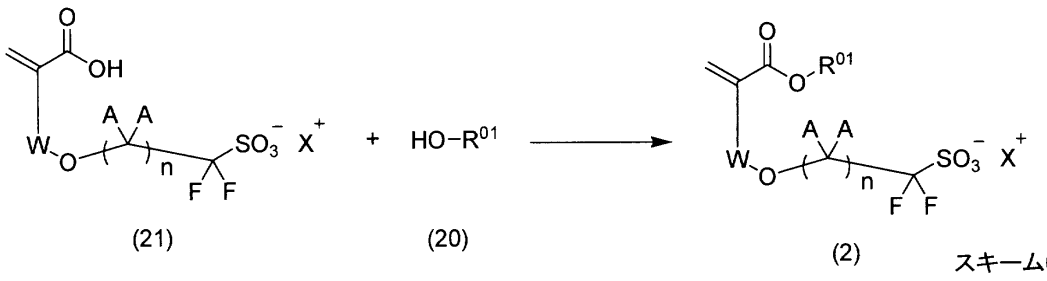
反応終了後、抽出、晶析、再結晶等の通常の手段により、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要により再結晶等によって精製することもできる。

【０２５２】

（態様５）

【０２５３】

【化７９】



スキーム(4)

【０２５４】

スキーム（４）中、Ａ、ｎ、Ｗ、R^{01}およびX^{+}は前述した通りである。

一般式（２１）で表わされるカルボン酸誘導体は、公知の方法を組み合わせることにより調製することもできる。X^{+}はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンを表す。具体的なカチオンとしては、一般式（２）の説明で例示したカチオンを再び例示することができる。なお、当該誘導体のうち、「Ｗがメチレン（－CH_2－）」、「ｎが１、かつＡが水素原子」、及び「X^{+}がトリフェニルスルホニウム」を採る場合が特に好ましい。

【０２５５】

一般式（２０）で表わされるアルコール体については前述した通りである。

【０２５６】

反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒が用いられる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、２種類以上を併用しても差し支えない。反応温度は特に制限はなく、通常、０～２００℃の範囲であり、好ましくは、２０～１８０℃であり、より好ましくは、５０～１５０℃である。反応は攪拌しながら行うのが好ましい。

【０２５７】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分～１００時間であり、好ましくは、３０分～５０時間であり、より好ましくは、１～２０時間であるが、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）などの分析機器を使用し，原料が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【０２５８】

本反応においては、通常は酸触媒として４－トルエンスルホン酸などの有機酸、および／または、硫酸等の無機酸を添加する。あるいは脱水剤として１，１’－カルボニルジイミダゾール、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド等を添加してもよい。かかる酸

触媒の使用量としては、特に制限はないが、一般式（１６）で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩１モルに対して、０．０００１～１０モルであり、好ましくは、０．００１～５モルであり、より好ましくは、０．０１～１．５モルである。

【０２５９】

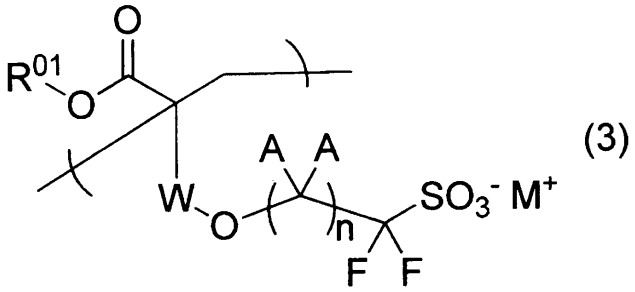
酸触媒を用いたエステル化反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。反応終了後、抽出、晶析、再結晶等の通常の手段により、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要により再結晶等によって精製することもできる。

【０２６０】

［スルホン酸塩樹脂］　下記一般式（３）で表される繰り返し単位を含む樹脂（本明細書において、「スルホン酸塩樹脂」ということがある。）は、一般式（１－１）で表される重合性含フッ素スルホン酸塩の重合性二重結合が開裂して形成される。重合反応においては、重合性二重結合以外の構造に変化は起こらず、元の構造が維持される。

【０２６１】

【化８０】

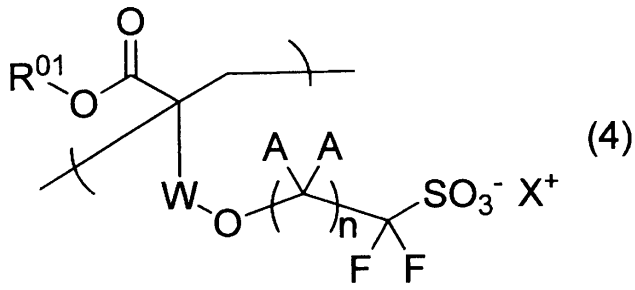


(3)

【０２６２】

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。Ｍ$^{+}$は、１価のカチオンを表す。）　ここで、カチオン（Ｍ$^{+}$）がオニウムイオン（Ｘ$^{+}$）であるものは好ましく、一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の重合性二重結合が開裂して形成される繰り返し単位を有する樹脂として、具体的には下記一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂

【化８１】



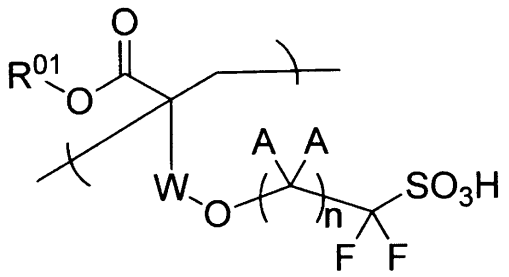
(4)

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。Ｘ$^{+}$は、前記一般式（２）におけるＸ$^{+}$と同義である。）を例示できる。

【０２６３】

この一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂を、高エネルギー線で露光することによって、下記一般式（５）で表される繰り返し単位を有する樹脂

【化８２】



(5)

（式中、Ａ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}は前記一般式（１）におけるＡ、ｎ、ＷおよびＲ^{01}とそれぞれ同義である。）に変換される。

【０２６４】

このＸ$^{+}$の脱離した後の繰り返し単位の末端はジフルオロスルホン酸であり、非常に強い酸性を示し、化学増幅型レジスト組成物に用いる光酸発生剤として機能する。従って、一般式（４）で表される繰り返し単位を少なくとも有する樹脂は光酸発生剤として機能する。

【０２６５】

スルホン酸塩樹脂としては、その使用目的により、一般式（４）で表される繰り返し単位からなるスルホン酸塩樹脂、酸不安定性基もしくは架橋部位を有する繰り返し単位と一般式（４）で表される繰り返し単位からなるスルホン酸塩樹脂とがあり、いずれの場合もその他の繰り返し単位（本明細書において「従繰り返し単位」という。）を含むことができる。従繰り返し単位とは、一般式（４）で表される繰り返し単位に該当しない繰り返し単位をいう。また、従単量体とは、二重結合が開裂して従繰り返し単位を形成する単量体をいう。

【０２６６】

したがって、スルホン酸塩樹脂は一般式（２）で表される構造を有する重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を単独重合して得られる一般式（４）で表される繰り返し単位のみからなる単独重合体であってもよく、従繰り返し単位を含むものであってもよい。酸不安定性基もしくは架橋部位を有する繰り返し単位を含まない場合、これらはそれ自身ポジ型またはネガ型のレジストとしては使用できないが、ベース樹脂とともに光酸発生剤としてレジスト組成物を構成できる。このような使用を目的とする場合、スルホン酸塩樹脂は、一般式（４）で表される繰り返し単位を０．１～１００モル％とし、１～１００モル％であるのが好ましく、２～１００モル％がより好ましい。いずれの場合も残余は、酸不安定性基もしくは架橋部位を有する繰り返し単位を含まない従繰り返し単位である。０．１モル％以下では、レジスト組成物において十分な高エネルギー線への感光性を維持するために別途光酸発生剤を多量に使用する必要があり好ましくない。

【０２６７】

また、スルホン酸塩樹脂が酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位と一般式（４）で表される繰り返し単位のみからなるスルホン酸塩樹脂である場合、一般式（４）で表される繰り返し単位は０．１～９０モル％であり、０．５～５０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、残余は酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位である。一般式（４）で表される繰り返し単位が０．１モル％未満の場合、光酸発生剤として感光性が十分とはならず別途光酸発生剤を併用することとなりスルホン酸塩樹脂の高機能性を十分に発揮できないので好ましくない。また、９０モル％を超える場合であっても、光酸発生剤としての機能は十分に発揮できるが、あえて樹脂内に酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位を含ませる優位性を示すことができないので好ましくない。一方、スルホン酸塩樹脂が酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位と一般式（４）で表される繰り返し単位のほかに従繰り返し単位を含むスルホン酸塩樹脂である場合、従繰り返し単位を０．１～７０モル％、好ましくは１～６０モル％、より好ましくは１０～５０モル％とし、残余を酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位と一

般式（４）で表される繰り返し単位の前記した組成比で按分した組成とするのが好ましい。従繰り返し単位を０．１モル％未満とするのは、レジスト樹脂の基板への密着性や耐エッチング性の調節が困難であるので好ましくなく、７０モル％を超えると本発明のスルホン酸塩樹脂が有すべき酸発生剤としての機能またはポジ型もしくはネガ型のレジスト機能を十分に発揮させることが困難であるので好ましくない。

【０２６８】

光酸発生剤の機能とポジ型またはネガ型のレジスト機能を併せ有するスルホン酸塩樹脂としては、具体的には、一般式（４）で表される繰り返し単位／酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位の比率を１～６０モル％／１０～８５モル％、好ましくは２～４０モル／１０～７０モル％、より好ましくは４～３０モル％／１５～６０モル％として、残余を従繰り返し単位とするが、この組成範囲に限られないのは前記の通りである。

【０２６９】

本発明のスルホン酸塩樹脂の分子量は、ベース樹脂としても機能させる場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した質量平均分子量で１，０００～１，０００，０００であり、２，０００～５００，０００が好ましい。レジスト組成物の調製にスルホン酸塩樹脂以外のベース樹脂を併用する場合、スルホン酸塩樹脂の分子量は、質量平均分子量で１，０００～１００，０００であり、２，０００～５０，０００が好ましい。質量平均分子量１，０００未満では、パターン露光後の加熱処理中にレジスト膜内を拡散，移動し、未露光部にまで拡散して解像性が劣化してしまう場合があり、スルホン酸塩樹脂としての効果が低く、１，０００，０００を超えると溶媒への溶解性が低下し、レジストの平滑な塗膜を得るのが困難になり好ましくない。分散度（ＭＷ／ＭＮ）は、１．０１～５．００が好ましく、１．０１～４．００がより好ましく、１．０１～３．００が特に好ましく、１．１０～２．５０が最も好ましい。

【０２７０】

前記したように、本発明のスルホン酸塩樹脂は、単独重合体であっても他の単量体との共重合体であってもよい。他の単量体として、酸不安定性基を有する単量体を使用するとポジ型のレジスト組成物に使用できる感光溶解性変化機能を有するスルホン酸塩樹脂が得られ、架橋部位を有する単量体を使用するとネガ型のレジスト組成物に使用できる感光溶解性変化機能を有するスルホン酸塩樹脂が得られる。共重合に使用する単量体は、後記するように、このような酸不安定性基や架橋部位を有する単量体に限定されず、スルホン酸塩樹脂には、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な従単量体を共重合させることができる。

【０２７１】

＜従繰り返し単位＞　共重合成分として一般式（４）で表される繰り返し単位と組合すことのできる従繰り返し単位としては、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルに含まれる重合性二重結合が開裂して形成された繰り返し単位が好ましく用いられる。

【０２７２】

これらの共重合成分のうち、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、ビニルエーテル、および含フッ素ビニルエーテルが好ましい。

【０２７３】

オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

【０２７４】

また、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、ｎ－プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、ｎ－ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ｎ－オクチルアクリレート又はメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステル、ｔ－ブチルアクリレート又はメタクリレート、３－オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレートまたはメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらにα－シアノ基含有の上記アクリレート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを使用することも可能である。

【０２７５】

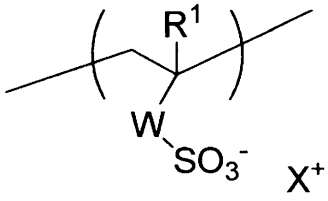
また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子またはフッ素原子を有する基がアクリル酸基のα位に有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであってもよい。例えば、α位に含フッ素アルキル基が導入された単量体は、上述した非フッ素系のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、α位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ－ｎ－ブチル基などが付与された単量体が好適に採用される。

【０２７６】

さらに、そのエステル部位に結合する基がパーフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであってもよい。またエステル部位が含フッ素のｔ－ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども使用可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルアクリレート、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、１，１－ジヒドロヘプタフルオロ－ｎ－ブチルアクリレート、１，１，５－トリヒドロオクタフルオロ－ｎ－ペンチルアクリレート、１，１，２，２－テトラヒドロトリデカフルオロ－ｎ－オクチルアクリレート、１，１，２，２－テトラヒドロヘプタデカフルオロ－ｎ－デシルアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルメタクリレート、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、１，１－ジヒドロヘプタフルオロ－ｎ－ブチルメタクリレート、１，１，５－トリヒドロオクタフルオロｎ－ペンチルメタクリレート、１，１，２，２－テトラヒドロトリデカフルオロ－ｎ－オクチルメタクリレート、１，１，２，２－テトラヒドロヘプタデカフルオロ－ｎ－デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。

【０２７７】
ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらは特に制限なく使用することが可能である。この際、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、α－フルオロアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたは含フッ素メタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエンまたはシクロヘキサジエンとを用いたディールス－アルダー（Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ）付加反応により得られるノルボルネン化合物が好ましく採用される。
【０２７８】
さらに、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここでスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロアセトンを付加したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、α位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレンまたは含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルとしては、メチル基、エチル基などのアルキル基、またはヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシアルキル基などのヒドロキシアルキル基を有するアルキルビニルエーテル、および、その水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものであってもよい。また、シクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素原子やカルボニル結合を有する環状型ビニルエーテル、またそれらの環状型ビニルエーテルの水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものであってもよい。また、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。
【０２７９】
従繰り返し単位は、分子中に高エネルギー線の照射により酸を発生する部位、酸触媒により分解して酸となる部位、または酸触媒によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する部位を含むことができる。高エネルギー線の照射により酸を発生する部位は、スルホン酸などの酸のオニウム塩、ヨードニウム塩などが高エネルギー線により解離してスルホン酸などの酸になる部位であり、それを含む繰り返し単位は共重合体に酸発生剤としての機能を付与する。酸触媒により分解して酸となる部位は、酸を触媒として分解して酸を形成する結合、例えば、エステル結合であり、それを含む繰り返し単位は共重合体にポジ型の感光溶解性変化機能を付与する。酸触媒によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する部位は、酸を触媒としてレジスト中に含む架橋剤と反応して架橋する部位であり、それを含む繰り返し単位は共重合体にネガ型の感光溶解性変化機能を付与する。
【０２８０】
＜光酸発生剤の機能を有した従繰り返し単位＞　本発明の単量体である重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩自身が光酸発生剤の機能を有しているが、さらに光酸発生剤の機能を有する単量体（重合性化合物）を共重合に供することも可能である。
【０２８１】
光によって酸を発生する部位は、これまで化学増幅型レジストに使用されてきた光酸発生剤において、光によって酸を発生する部位として知られた構造のものを使用することができる。たとえば、スルホン酸オニウム塩部位、カルボン酸オニウム塩部位、スルホンアミド酸オニウム塩部位、石炭酸オニウム塩部位などが例示できる。
【０２８２】
その中でも特に、下記一般式（６）

【化８３】



（６）

（式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｗは２価の連結基を表し前記一般式（１）におけるＷと同義である。X^+は、前記一般式（２）におけるX^+と同義である。）で示されるスルホン酸オニウム塩部位を有する繰り返し単位が好ましく使用される。

【０２８３】

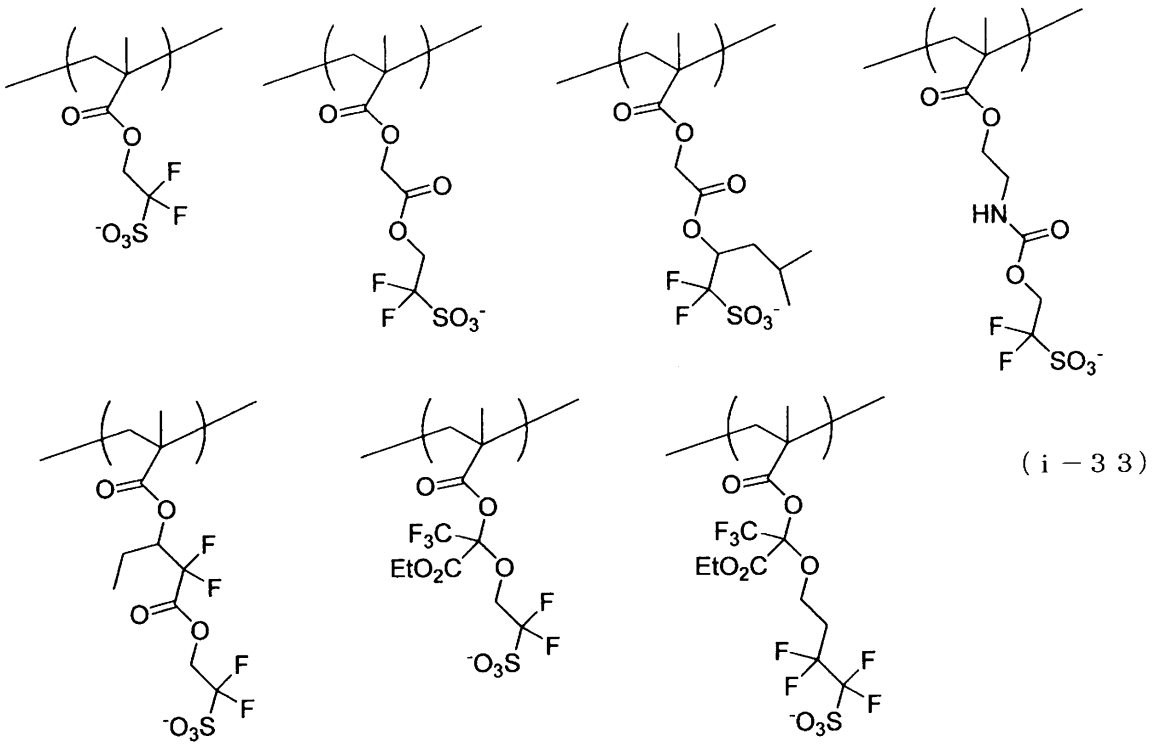
Ｗの具体例としては、一般式（１）の説明で示したものを再び例示することができる。X^+の具体例としては、一般式（２）の説明で示したものを再び例示することができる。

【０２８４】

アニオン部分としては、より具体的に次の構造が例示できる。

【０２８５】

【化８４】



（ｉ－３３）

【０２８６】

光酸発生剤の機能を有する単量体の重合性二重結合が開裂してできる繰り返し単位を含むスルホン酸塩樹脂において、従繰り返し単位に占めるこの繰り返し単位の比率は、０～９０モル％であり、２～８０モル％が好ましく、５～７０％がより好ましい。この繰り返し単位は必ずしもスルホン酸塩樹脂に含ませる必要はなく、この繰り返し単位が９０モル％を超える場合、従繰り返し単位が担うべき基板密着性、レジスト耐性等の機能の調節範囲が狭まりレジスト樹脂の設計が困難になるので好ましくない。

【０２８７】

＜ポジ型またはネガ型の感光溶解性変化機能を有する繰り返し単位＞　ポジ型またはネガ型の感光溶解性変化機能を有する繰り返し単位を有するスルホン酸塩樹脂は、ポジ型ま

たはネガ型の感光溶解性変化機能を有する単量体を一般式（２）で表される重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩と共重合することで得られる。

【０２８８】

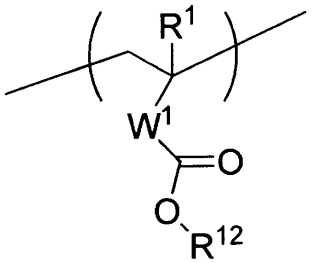
ポジ型レジストとしての感光溶解性変化機能を有するスルホン酸塩樹脂は、側鎖に酸不安定性基で保護されたカルボキシル基またはヒドロキシ基などの脱離部位を有する繰り返し単位を有する樹脂であり、主鎖は、－（CH_2－Ｃ（R^1））－で表される（R^1は、炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基、またはシアノ基を表す。）、ビニル基、１－メチルビニル基、１－フルオロビニル基、１－トリフルオロメチルビニル基、１－シアノビニル基などの置換ビニル基、ノルボルネニル基などの重合性二重結合が開裂して形成される繰り返し単位から構成され、主鎖と脱離部位は連結基Ｗを介して結合している。連結基Ｗは、連結基W^1を用いて（主鎖）－W^1－Ｏ－（酸不安定性基）または（主鎖）－W^1－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（酸不安定性基）で表される。ここで、主鎖部分を「（主鎖）」、脱離部位の酸不安定性基を「（酸不安定性基）」と表す。酸不安定性基は、光酸発生剤などから発生した酸の作用により脱離して酸となり、酸不安定性基を含有する樹脂のアルカリ現像液に対する溶解速度を増加させる機能を生じさせる基である。この様な機能を有する酸不安定性基を含む部分構造、例えばエステル構造（－（Ｃ＝Ｏ）ＯR^{12}、アルコキシカルボニル基）、エーテル構造（－Ｏ－R^{12}、アルコキシ基、R^{12}は酸不安定性基を表す。）を酸分解性基または脱離部位ということがある。

【０２８９】

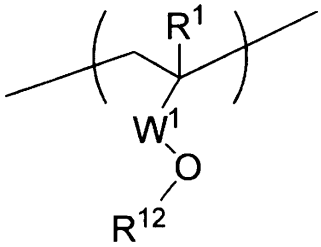
ポジ型の感光溶解性変化機能を有する繰り返し単位として好ましいものとして、次の一般式（７）または（７－１）で表される繰り返し単位が挙げられる。

【０２９０】

【化８５】



（７）



（７-１）

【０２９１】

上式中、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。W^1は、前述の２価の連結基を表す。R^{12}は、酸不安定性基を表す。

【０２９２】

また、ネガ型レジストとしての感光溶解性変化機能を用いるスルホン酸塩樹脂は、側鎖にヒドロキシ基、カルボキシル基などの架橋部位を有する繰り返し単位を有する樹脂であり、主鎖は、－（CH_2－Ｃ（R^1））－で表される（R^1は、炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基、またはシアノ基を表す。）、ビニル基、１－メチルビニル基、１－フルオロビニル基、１－トリフルオロメチルビニル基、１－シアノビニル基などの置換ビニル基、ノルボルネニル基などの重合性二重結合が開裂して形成される繰り返し単位から構成され、主鎖と架橋部位は連結基Ｗを介して結合している。連結基Ｗは、連結基W^2を用いて、（主鎖）－W^2－（ＯＨ）または（主鎖）－W^2－Ｃ（＝Ｏ）－（ＯＨ）で表される。ここで、主鎖部分を「（主鎖）」、架橋部位のＯＨ基を「（ＯＨ）」と表す。このヒドロキシ基はアルコール性ヒドロキシ基である。アルコール性ヒドロキシ基は、ほぼ中性のヒドロキシ基であって、通常、アルカリ溶液への樹脂溶解には関わらず、後に説明する架橋剤との間でエステル結合、エーテル結合、ウレイド結合などのヒドロキシ基の関与する反応により架橋することにより、アルカリ可溶であった樹脂成分をアルカリ性溶液に不溶とする機能を有するヒドロキシ基をいう。

【０２９３】
連結基Ｗ、W^1およびW^2について説明する。
【０２９４】
繰り返し単位において、ポジ型における脱離部位と主鎖を繋ぐ連結基W^1は、単結合、－（$CR^{21}R^{22}$）ｎ－（ｎは１～１０の整数を表す。）、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－もしくは－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、二価の脂環式炭化水素基、二価の芳香族炭化水素基、二価のヘテロ環基、チオエーテル基、エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合よりなる群から選択される単独あるいはこれらの組み合わせからなる二価の連結基である。
【０２９５】
また、ネガ型における架橋部位と主鎖を繋ぐ連結基W^2は、連結基W^1のうち二価の芳香族炭化水素基、芳香族ヘテロ環基の何れをも含まない基である。
【０２９６】
これらの中で、組み合わされて得られる連結基W^1としては、　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ－$(CR^{21}R^{22})_l$－　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ－$(CRR^{21}R^{22})_l$－　－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ－$(CR^{21}R^{22})_l$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_m$－　－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ－$(CR^{21}R^{22})_l$－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_m$－などが挙げられる。ここで、Ｇは二価の脂環式炭化水素基、二価の芳香族炭化水素基または二価のヘテロ環基である環式基であり、ｌ、ｍ、ｎはそれぞれ０～１０の整数を表し、ｍは０が好ましく、１、ｎは０または１が好ましい。
【０２９７】
また、連結基W^2としては、　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ’－$(CR^{21}R^{22})_l$－　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－　－$(CR^{21}R^{22})_m$－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ’－$(CR^{21}R^{22})_l$－　－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ’－$(CR^{21}R^{22})_l$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_m$－　－$(CR^{21}R^{22})_n$－Ｇ’－$(CR^{21}R^{22})_l$－Ｏ－$(CRR^{21}R^{22})_m$－などが挙げられる。ここで、Ｇ’は二価の脂環式炭化水素基または二価のヘテロ環基である環式基であり、ｌ、ｍ、ｎはそれぞれ０～１０の整数を表し、ｍは０が好ましく、１、ｎは０または１が好ましい。
【０２９８】
この中で、－（$CR^{21}R^{22}$）－で表される置換または置換メチレン基は、連結基Ｗについての一般式（１４）で表される置換または置換メチレン基と同一の説明が該当するので説明を繰り返さない。
【０２９９】
Ｇで表される環式基は、連結基W^1の主骨格を構成する二価の脂環式炭化水素基、二価の芳香族炭化水素基および二価のヘテロ環基と同様であるので、説明を繰り返さない。
【０３００】
また、Ｇ’で表される環式基は、連結基W^2の主骨格を構成する二価の脂環式炭化水素基、または二価のヘテロ環基と同様であるので、説明を繰り返さない。
【０３０１】
連結基W^1は、さらに具体的には、　－（単結合）　－CH_2－　－CH_2－CH_2－　－CH_2－Ｇ－　－Ｇ－CH_2－　－C_6H_4－　－Ｏ－C_6H_4－　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－CH_2－　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－CH_2－CH_2－　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｇ－　－CH_2－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－CH_2－　－Ｏ－CH_2－　－Ｏ－CH_2－CH_2－　－CH_2－Ｏ－CH_2－　－Ｏ－Ｇ－および　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_2$－または　－C_6H_4－Ｏ－$(CR^{21}R^{22})_2$－などとして挙げられる。
【０３０２】
ここで、R^{21}およびR^{22}がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、アルキル基、置換アルキル基、脂環式炭化水素基であるものを好ましい。これらは、一個以上の水素原子がフ

ッ素原子で置換したものであってもよい。これらのうち、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－および－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_2$－のうちＲ^{21}およびＲ^{22}がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、低級アルキル基または低級含フッ素アルキル基であるもの、をさらに好ましいものとして挙げることができる。

【０３０３】

連結基Ｗ^{2}は、さらに具体的には、　－（単結合）　－ＣＨ$_2$－　－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－　－ＣＨ$_2$－Ｇ’－　－Ｇ’－　－Ｇ’－ＣＨ$_2$－　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｇ’－　－ＣＨ$_2$－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－　－Ｏ－ＣＨ$_2$－　－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－および　－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－　－Ｏ－Ｇ’－および、または　－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_2$－などとして挙げられる。

【０３０４】

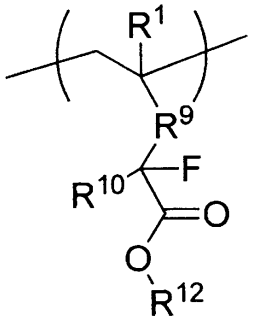
ここで、Ｒ^{21}およびＲ^{22}がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、アルキル基、置換アルキル基、脂環式炭化水素基であるものを好ましい。これらは、一個以上の水素原子がフッ素原子で置換したものであってもよい。これらのうち、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｇ’－および－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_2$－のうちＲ^{21}およびＲ^{22}がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、低級アルキル基または低級含フッ素アルキル基であるもの、をさらに好ましいものとして挙げることができる。

【０３０５】

また、酸不安定性基をＲ^{12}、主鎖を－（ＣＨ$_2$－Ｃ（Ｒ^1））－として、下記一般式（１３－１）で表される繰り返し単位を、具体的に例示できる。

【０３０６】

【化８６】



(13-1)

【０３０７】

式中、Ｒ^{1}は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。Ｒ^{10}は水素原子、フッ素原子または含フッ素アルキル基を表す。Ｒ^{12}は後記する一般式（ＡＬ－１）～（ＡＬ－５）のいずれかで表される酸不安定性基が好ましい。Ｒ^{9}は二価の連結基であり、－Ｒ^9－（ＣＲ^{10}Ｆ）－が前記Ｗ^{1}に対応し、前記連結基Ｗ^{1}と同じ説明が該当する。

【０３０８】

＜酸不安定性基＞　本発明の感光溶解性変化機能を有するスルホン酸塩樹脂における酸不安定性基は、下記一般式（ＡＬ－１）～（ＡＬ－５）のいずれかで表される酸不安定性基である。

【０３０９】

【化８７】

$$R^{X1}－O－C（＝O）－ \qquad （AL－1）$$

【０３１０】

一般式（ＡＬ－１）において、Ｒ^{X1}は炭素数１～４の置換基を有していても良いアルキル

基、炭素数３～３０の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基または炭素数６～１４の置換基を有していても良いアリール基を表す。

【０３１１】

【化８８】

$$R^{X1}-O-CHR^{X2}- \qquad (AL-2)$$

【０３１２】

一般式（ＡＬ－２）において、R^{X1}は前記一般式（ＡＬ－１）におけるR^{X1}と同義である。R^{X2}は水素原子、炭素数１～４の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数３～３０の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数１～６の置換基を有していても良いアルコキシ基、炭素数２～４個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数６～１４の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数７～２０個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。

【０３１３】

【化８９】

$$CR^{X3}R^{X4}R^{X5}- \qquad (AL-3)$$

【０３１４】

一般式（ＡＬ－３）において、R^{X3}、R^{X4}およびR^{X5}は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、炭素数１～４の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数３～３０の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数２～４個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数６～１４の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数７～２０個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。また、R^{X3}～R^{X5}の内の２つの基が結合して環を形成してもよい。

【０３１５】

【化９０】

$$SiR^{X3}R^{X4}R^{X5}- \qquad (AL-4)$$

【０３１６】

一般式（ＡＬ－４）において、R^{X3}、R^{X4}およびR^{X5}は、一般式（ＡＬ－３）におけるR^{X3}、R^{X4}およびR^{X5}とそれぞれ同義である。

【０３１７】

【化９１】

$$R^{X1}-C(=O)- \qquad (AL-5)$$

【０３１８】

一般式（ＡＬ－５）において、R^{X1}は前記一般式（ＡＬ－１）におけるR^{X1}と同義である。

【０３１９】

上述した一般式（ＡＬ－１）～（ＡＬ－５）において、R^{X1}、R^{X2}、R^{X3}、R^{X4}、R^{X5}は以下に説明する一価の有機基を表す。これらのうち、（ＡＬ－１）、（ＡＬ－２）、（ＡＬ－３）は化学増幅型として機能するので、高エネルギー線で露光するパターン形成方法に適用するレジスト組成物として使用するのに特に好ましい。

【０３２０】

R^{X1}はアルキル基、脂環式炭化水素基またはアリール基を示す。R^{X2}は、水素原子、アルキル基、脂環式炭化水素基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリー

ル基を示す。R^{X3}、R^{X4}およびR^{X5}は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、アルキル基、脂環式炭化水素基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示す。また、R^{X3}～R^{X5}の内の２つの基が結合して環を形成してもよい。

【０３２１】

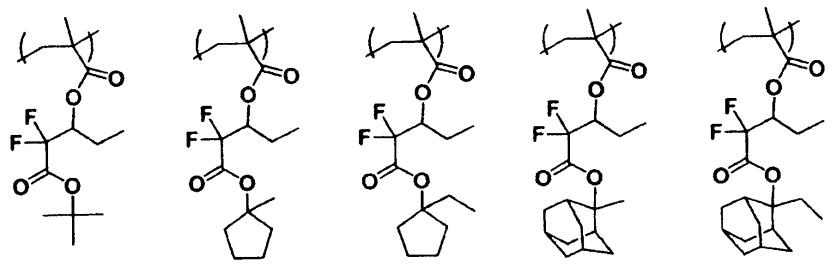
露光用の光源としてＡｒＦエキシマレーザーを使用する場合には、酸不安定性基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等の３級アルキル基、１－エトキシエチル基、１－ブトキシエチル基、１－イソブトキシエチル基、１－シクロヘキシロキシエチル基等のアルコキシエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等のアルコキシメチル基など、および、前記のアダマンチル基、イソボルニル基などの脂環式炭化水素基を含む酸不安定性基、ラクトン環を含む酸不安定性基等を好ましいものとして挙げることができる。

【０３２２】

一般式（１３－１）で表される繰り返し単位としては、具体的には、次のものが特に好ましいものとして挙げられる。さらに、これらの繰り返し単位にその他の従繰り返し単位を組み合わせることも好ましい。

【０３２３】

【化９２】



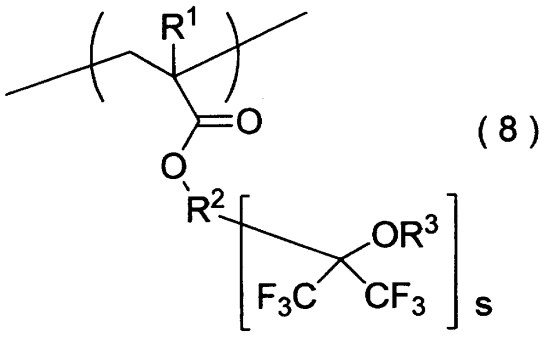
（ｉ－３４）

【０３２４】

スルホン酸塩樹脂において、従繰り返し単位として、下記一般式（８）で表される繰り返し単位が好適に用いられる。

【０３２５】

【化９３】



（８）

【０３２６】

一般式（８）において、R^1は水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～３のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表す。R^2は置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基、または、それらが複数連結された二価の有機基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。R^3は水素原子、置換または非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。また、ｓは２～８の整数を表す。

【０３２７】

一般式（８）のR^1としては、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素など、炭素数１～３のアルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基など、さらには炭素数１～３の含フッ素アルキル基として前記アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものを例示できる。特に含フッ素アルキル基としては、－CF_3のトリフルオロメチル基、－CH_2CF_3のトリフルオロエチル基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基などが例示できる。これらのうち、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を特に好ましいものとして挙げられる。

【０３２８】

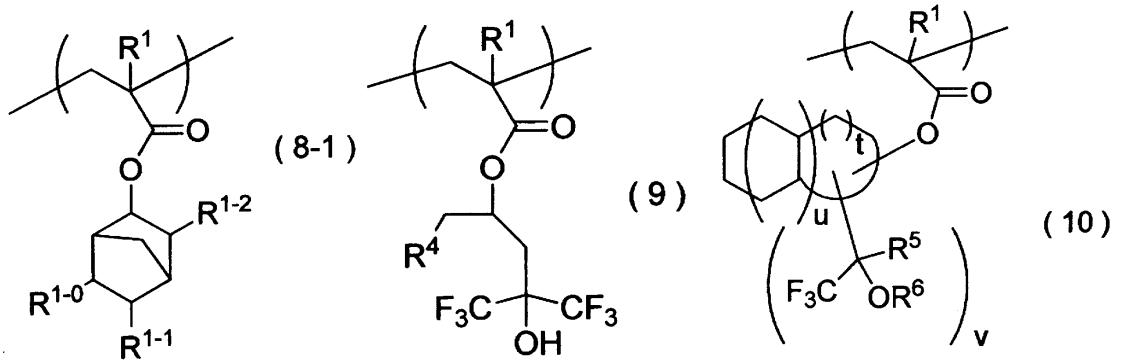
また、一般式（８）のR^2としては、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基、または、それらが複数連結された二価の有機基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。R^2としては、例えば、メチレン、エチレン、イソプロピレン、ｔ－ブチレンなどの直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロブチレン、シクロヘキシレン、二価のノルボルネン、二価のアダマンタン基などの環状の脂肪族炭化水素基、フェニレン基などの芳香族基並びにこれらに含まれる水素原子が任意の置換基で置換された二価の基、および、それらに含まれる炭素原子がエーテル結合またはカルボニル基で置換した二価の基が挙げられ、その構造は制限なく使用することができる。

【０３２９】

一般式（８）で表される構造のうち、特に好ましい構造として、下記一般式（８－１）、（９）、（１０）で表される繰り返し単位が例示できる。

【０３３０】

【化９４】



【０３３１】

一般式（８－１）において、R^1は一般式（８）におけるR^1と同義である。R^{1-0}、R^{1-1}、R^{1-2}のうち、いずれか１つが$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$－基であり、残り２つは水素原子である。

【０３３２】

一般式（９）において、R^1は一般式（８）におけるR^1と同義である。R^4は、水素原子または炭素数１～６のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基またはパーフルオロエチル基などが例示できる。一般式（１０）において、R^1は一般式（８）におけるR^1と同義である。R^5はメチル基またはトリフルオロメチル基を表し、R^6は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基を含む基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子（エーテル結合）、カルボニル基を含んでもよい。ｕは０～２の任意の整数を表し、ｔ、ｖは１～８の任意の整数を表し、ｖ

≦ｔ＋２を満たす。R^5、R^6が複数の場合（ｖが２以上の場合）、R^5およびR^6はそれぞれ同一でも異なってもよい。R^6としては、水素原子が特に好ましい。

【０３３３】

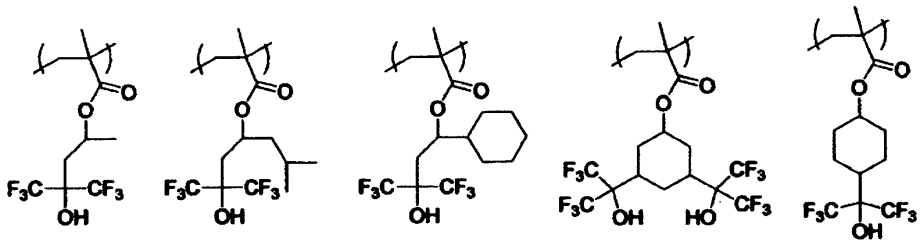
一般式（１０）におけるR^6に使用できる置換もしくは非置換の炭素数１～２５の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、シクロペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基，ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、エチニル基、フェニル基、ベンジル基、４－メトキシベンジル基などが例示でき、これらの基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。また、酸素原子を含むものとしてアルコキシカルボニル基、アセタール基、アシル基等を挙げることができ、アルコキシカルボニル基としてはｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｉ－プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基の鎖状のエーテルやテトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状エーテルが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、上記の基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものを挙げることができる。

【０３３４】

一般式（９）または一般式（１０）で表される繰り返し単位としては、具体的には、次のものが特に好ましいものとして挙げられる。さらに、これらの繰り返し単位にその他の従繰り返し単位を組み合わせることも好ましい。

【０３３５】

【化９５】



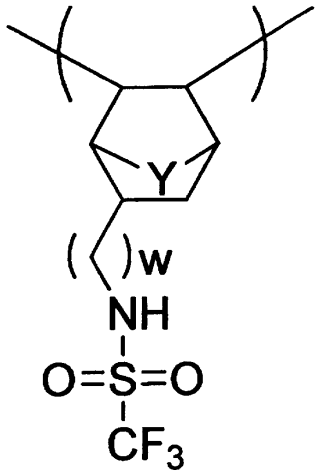
（ｉ－３５）

【０３３６】

また、スルホン酸塩樹脂において、従繰り返し単位として、下記一般式（１１）で表される繰り返し単位が好適に用いられる。

【０３３７】

【化９６】



(11)

【０３３８】

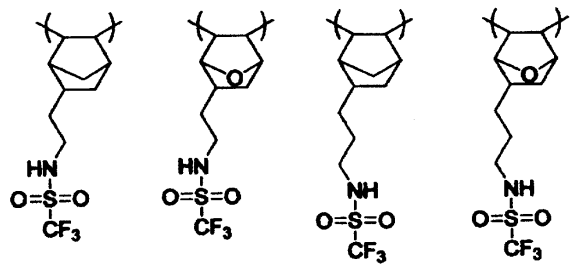
一般式（１１）において、Ｙは－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－の何れかを表す。ｒは２～６の整数を表す。

【０３３９】

一般式（１１）で表される繰り返し単位としては、具体的には、次のものが特に好ましいものとして挙げられる。さらに、これらの繰り返し単位にその他の従繰り返し単位を組み合わせることも好ましい。

【０３４０】

【化９７】



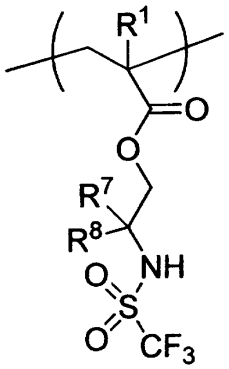
（ｉ－３６）

【０３４１】

また、スルホン酸塩樹脂において、従繰り返し単位として、下記一般式（１２）で表される繰り返し単位が好適に用いられる。

【０３４２】

【化９８】



(12)

【０３４３】

一般式（１２）において、Ｒ^{1}は一般式（８）におけるＲ^{1}と同義である。Ｒ^{7}およびＲ^8

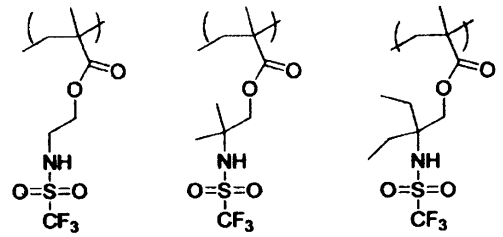
はそれぞれ独立に、水素原子、置換または非置換の炭素数１～２５の直鎖状、分岐状もしくは環状の脂肪族炭化水素基または置換もしくは非置換の炭素数１～２５の芳香族炭化水素基であって、任意の数の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、エーテル結合、カルボニル基を含んでもよい。具体的には前記一般式（１０）におけるR^6で例示した置換基を再び例示することができる。

【０３４４】

一般式（１２）で表される繰り返し単位としては、具体的には、次のものが特に好ましいものとして挙げられる。さらに、これらの繰り返し単位にその他の従繰り返し単位を組み合わせることも好ましい。

【０３４５】

【化９９】



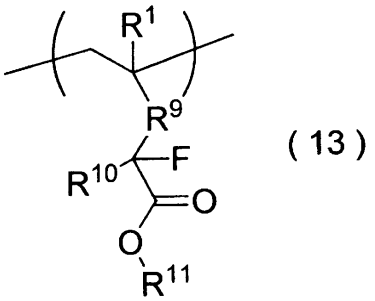
（ｉ－３７）

【０３４６】

また、スルホン酸塩樹脂において、従繰り返し単位として、下記一般式（１３）で表される繰り返し単位が好適に用いられる。

【０３４７】

【化１００】



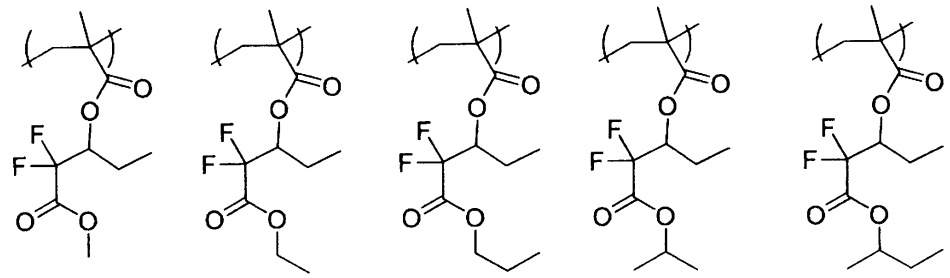
（13）

【０３４８】

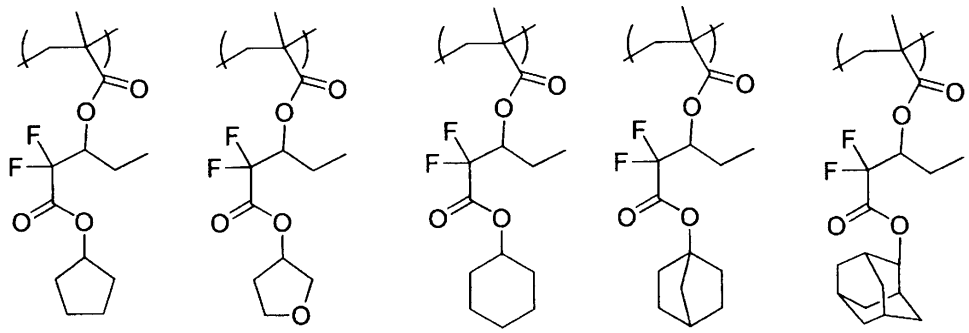
一般式（１３）において、R^1は一般式（８）におけるR^1と同義である。R^{11}は、前記一般式（１０）におけるR^6についての説明が該当する。R^9は二価の連結基であり、前記連結基WおよびW^{1}についての説明が該当する。また、R^{10}は、水素原子、フッ素原子または含フッ素アルキル基である。このような含フッ素アルキル基としては、特に限定されないが、炭素数１～１２のものであり、炭素数１～３のものが好ましく、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ｎ－ヘプタフルオロプロピル基、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基などを挙げることができる。R^{10}は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基がさらに好ましい。

【０３４９】

【化１０１】



（ｉ－３８）



【０３５０】

［スルホン酸塩樹脂の重合］　本発明の一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合、リビングアニオン重合、カチオン重合、開環メタセシス重合、ビニレン重合、ビニルアディションなどを使用することも可能である。それぞれの重合方法としては、周知の方法が適用できる。以下には、ラジカル重合による方法を説明するが、他の方法も周知の文献等により容易に重合することができる。

【０３５１】

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作で行えばよい。

【０３５２】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、特にアゾビスイソブチロニトリル、ジメチル２，２－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシド、ｉ－ブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキシド、ジシンナミルパーオキシド、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

【０３５３】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系などの溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは２種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重合反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は

２０～２００℃が好ましく、特に３０～１４０℃が好ましい。
【０３５４】
得られる含フッ素高分子化合物の溶液又は分散液から有機溶媒又は水を除去する方法として、再沈殿、ろ過、減圧下での加熱留出などの方法が可能である。
【０３５５】
［レジスト組成物］　本発明の一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂は、その他の成分を添加した溶液からなるレジスト組成物として使用される。このスルホン酸塩樹脂は光酸発生剤として機能し、そのうち、酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位を併せ有するスルホン酸塩樹脂は別途酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位を有する樹脂（ベース樹脂）を添加せず単独でも化学増幅型レジストとして使用できる。また、酸不安定性基または架橋部位を有する繰り返し単位の何れをも有しない一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂の場合は、ベース樹脂を必須成分として含んでレジスト組成物は調製される。溶剤のほかにレジスト組成物に通常使用される各種の添加剤、例えば、付加的樹脂、クエンチャー、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤など、ネガ型レジスト組成物の場合はさらに架橋剤、塩基性化合物などの種々添加剤を含有させることができる。これらの添加剤は、以下に説明するものの他、公知のものを適宜使用できる。
【０３５６】
＜ベース樹脂＞　ベース樹脂とは、酸不安定性基または架橋部位を有しポジ型またはネガ型のレジスト機能を有する樹脂であり、前記感光溶解性変化機能を有するスルホン酸塩樹脂もベース樹脂の一形態をとりうる。
【０３５７】
ポジ型レジスト組成物に用いるベース樹脂は、側鎖に酸不安定性基で保護されたカルボキシル基またはヒドロキシ基などの脱離部位を有する樹脂であり、主鎖はアクリル酸、メタクリル酸、α－トリフルオロメチルアクリル酸、ビニル基、アリール基、ノルボルネン基などの重合性二重結合が開裂して形成される繰り返し単位から構成されている。
【０３５８】
また、ネガ型レジスト組成物に用いるベース樹脂は、側鎖にヒドロキシ基、カルボキシル基などの架橋部位を有する樹脂であり、主鎖はアクリル酸、メタクリル酸、α－トリフルオロメチルアクリル酸、ビニル基、アリール基、ノルボルネン基などの重合性二重結合が開裂して形成される繰り返し単位から構成されている。
【０３５９】
ベース樹脂はレジストの特性を調節するため共重合体であることが多く各種の樹脂が知られており、共重合成分、酸不安定性基、架橋部位、重合体主鎖と酸不安定性基等とを繋ぐ連結基については本明細書の前記各説明がそのまま適用できる。ベース樹脂における特に好ましい共重合成分はラクトン環を有する単量体でありレジストの基板への密着性を高めるために有用である。
【０３６０】
これらのベース樹脂は、一般式（４）で表される繰り返し単位を含むことができる。
【０３６１】
ベース樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した質量平均分子量で１，０００～１，０００，０００であり、２，０００～５００，０００が好ましい。質量平均分子量１，０００未満では、塗布膜の強度が不十分であり、１，０００，０００を超えると溶媒への溶解性が低下し、平滑な塗膜を得るのが困難になり好ましくない。分散度（ＭＷ／ＭＮ）は、１．０１～５．００が好ましく、１．０１～４．００がより好ましく、１．０１～３．００が特に好ましく、１．１０～２．５０が最も好ましい。
【０３６２】
＜添加剤等＞　ネガ型レジスト組成物の場合、化学増幅型のネガ型レジスト組成物に用

いられている架橋剤として公知のものの中から任意に選択して用いることができる。

【０３６３】

架橋剤として、具体的には、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物が挙げられる。ここで、メラミンを用いたものをメラミン系架橋剤、尿素を用いたものを尿素系架橋剤、エチレン尿素、プロピレン尿素等のアルキレン尿素を用いたものをアルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリルを用いたものをグリコールウリル系架橋剤という。架橋剤としては、これらの架橋剤から選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、特にグリコールウリル系架橋剤が好ましい。

【０３６４】

メラミン系架橋剤としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシブチルメラミン等が挙げられ、なかでもヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

【０３６５】

尿素系架橋剤としては、ビスメトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等が挙げられ、なかでもビスメトキシメチル尿素が好ましい。

【０３６６】

アルキレン尿素系架橋剤としては、例えば、モノ及び／又はジヒドロキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化エチレン尿素等のエチレン尿素系架橋剤；モノ及び／又はジヒドロキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化プロピレン尿素等のプロピレン尿素系架橋剤；１，３－ジ（メトキシメチル）４，５－ジヒドロキシ－２－イミダゾリジノン、１，３－ジ（メトキシメチル）－４，５－ジメトキシ－２－イミダゾリジノンなどを挙げられる。

【０３６７】

グリコールウリル系架橋剤としては、例えばモノ，ジ，トリ及び／又はテトラヒドロキシメチル化グリコールウリル、モノ，ジ，トリ及び／又はテトラメトキシメチル化グリコールウリル、モノ，ジ，トリ及び／又はテトラエトキシメチル化グリコールウリル、モノ，ジ，トリ及び／又はテトラプロポキシメチル化グリコールウリル、モノ，ジ，トリ及び／又はテトラブトキシメチル化グリコールウリルなどが挙げられる。

【０３６８】

本発明のネガ型レジスト組成物における架橋剤成分全体の含有量は、ベース樹脂１００質量部に対して３～３０質量部が好ましく、３～２５質量部がより好ましく、５～２０質量部がより好ましい。架橋剤成分の３重量部未満であると、架橋形成が充分に進行せず、良好なレジストパターンが得られない。また３０質量部を超えるときは、レジスト組成物の保存安定性に劣ることがあり、感度の経時的劣化が生じることがある。

【０３６９】

また、本発明のレジスト組成物には、クエンチャーとして、またはレジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、塩基性化合物を配合させることが好ましい。

【０３７０】

この塩基性化合物成分は、公知のもの、例えば、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体などを使用でき、そのうち、第２級脂肪族アミ

ンや第３級脂肪族アミン、芳香族アミン類、複素環アミン類が好ましい。

【０３７１】

脂肪族アミンとしては、アンモニア（NH_3）の水素原子の少なくとも１つを、炭素数１２以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアルキルアミンまたはアルキルアルコールアミンが挙げられる。その具体例としては、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デカニルアミン、トリ－ｎ－ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ－ｎ－オクタノールアミン、トリ－ｎ－オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミン等が挙げられる。これらの中でも、アルキルアルコールアミン及びトリアルキルアミンが好ましく、アルキルアルコールアミンがより好ましい。アルキルアルコールアミンの中でもトリエタノールアミンやトリイソプロパノールアミンがさらに好ましい。

【０３７２】

また、その他の塩基性化合物としては、例えば次の化合物が挙げられる。芳香族アミン類及び複素環アミン類としては、例えばアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－エチルアニリン、Ｎ－プロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、２－ニトロアニリン、３－ニトロアニリン、４－ニトロアニリン、２，４－ジニトロアニリン、２，６－ジニトロアニリン、３，５－ジニトロアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルトルイジン等などのアニリン誘導体、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、４－ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、４，４－ジメチルイミダゾリンなどの複素環アミン類、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバゲート等のヒンダードアミン類、２－ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、２，４－キノリンジオール、３－インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、２，２’－イミノジエタノール、２－アミノエタノール、３－アミノ－１－プロパノール、４－アミノ－１－ブタノール、４－（２－ヒドロキシエチル）モルホリン、２－（２－ヒドロキシエチル）ピリジン、１－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン、１－［２－（２－ヒドロキシエトキシ）エチル］ピペラジンなどのアルコール性含窒素化合物などが挙げられる。

【０３７３】

これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０３７４】

塩基性化合物成分は、ベース樹脂１００質量部に対して、通常０．０１～５質量部の範囲で用いられる。

【０３７５】

本発明のネガ型レジスト組成物には、前記塩基性化合物成分の配合による感度劣化の防止、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上を目的として、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、これらは塩基性化合物成分と併用することもできるし、いずれか１種を用いることもできる。

【０３７６】

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香

酸、サリチル酸などが好適である。

【０３７７】

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ－ｎ－ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸－ジ－ｎ－ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

【０３７８】

＜溶媒＞　本発明のレジスト組成物を薄膜に成膜する方法としては、例えば有機溶媒に溶解させて塗布、乾燥によって成膜する方法を用いることが可能である。使用する有機溶媒としては、スルホン酸塩樹脂が可溶であれば特に制限されないが、アセトン、２－ブタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、２－ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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又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の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンなどの環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、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などのエステル類；キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒；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のフッ素系溶剤；塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用できる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。

【０３７９】

＜界面活性剤＞　本発明のレジスト組成物は、界面活性剤、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することが好ましい。

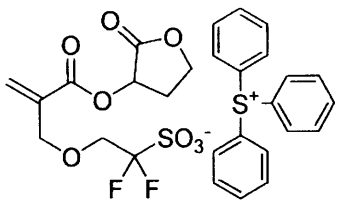
【０３８０】

本発明のレジスト組成物が前記界面活性剤を含有することにより、２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用時に、また、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

【０３８１】

＜酸発生剤＞　本発明のレジスト組成物には、スルホン酸塩樹脂と併せて、樹脂の形態でない通常型の光酸発生剤を使用することができる。光酸発生剤としては、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの光酸発生剤は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は、レジスト組成物１００質量部に対して、通常０．５～２０質量部の範囲で選ばれる。この量が０．５質量部未満では像形成性が不十分であるし、２０質量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられ好ましくない。また、光酸発生剤合計質量１００質量部のうち本発明のスルホン酸塩樹脂は１～１００質量部であり、１０～１００質量部とするのが好ましく、３０～１００質量部とするのがより好

ましい。
【０３８２】
＜付加的樹脂＞　各種の目的でレジスト組成物に添加される付加的樹脂は、使用溶剤に溶解し他のレジスト組成物を構成する成分と相溶する樹脂であれば特に限定されず、可塑剤、安定剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤などとして機能する。
【０３８３】
［パターン形成方法］　本発明のレジスト組成物は、従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法に用いることができる。すなわち、先ず、シリコンウェハーのような基板に、レジスト組成物の溶液をスピンナーなどを用いて塗布し、乾燥することによって感光層を形成させ、これに露光装置などにより高エネルギー線又は電子線を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば０．１～１０質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。
【０３８４】
本発明のレジストパターン形成方法で用いる高エネルギー線は特に限定されず、３００ｎｍ以下の短波長の紫外線や電子線などの高エネルギー線の発生源を備えた露光装置を用いることが有効である。また、光路の一部に水やフッ素系の溶媒など、使用する高エネルギー線の吸収が少ない媒質を用い、開口数や有効波長においてより効率的な微細加工を可能とする液浸露光装置を使用することが有効であり、本発明のレジスト組成物は、このような装置に用いる場合にも好適である。
【実施例】
【０３８５】
以下に、実施例をもって本発明を詳細に示すが、本発明の実施態様はこれらに限られない。
【０３８６】
［合成例１］２－［２－（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム（ＰＡＧ－１）
【０３８７】
【化１０２】



【０３８８】
５質量％水酸化ナトリウム水溶液４７ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに２－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム２２．５ｇ（純度９５質量％）を少しずつ添加した。その後、室温（約２５℃、以下同じ。）に戻し３０分間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラブチルアンモニウムヨージド１５ｍｇを加え１０分間攪拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル１１．０ｇをアセトニトリル１５ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて２時間撹拌した。
【０３８９】
静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム３３ｇ加え、水３３ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮し固化させた。その後、メチルエチルケトンを２２ｇ加え４０℃にて溶解後、ゆっくりとジイソプロピルエーテル４４ｇを滴下した。室温にて１時間撹拌後、結晶が出たことを確認し、ろ過後、得られた結晶を減圧乾燥するこ

とで目的物を白色固体として１５ｇ（純度９６質量％）得た。

【０３９０】

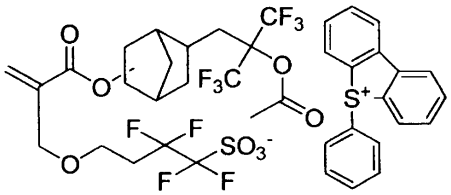
＜２－［２－（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムの物性＞^{1}H-ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．７３－７．６１（ｍ，１５Ｈ），６．１３（ｓ，１Ｈ），５．７６（ｓ，１Ｈ），５．４５（ｔ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ），４．４６（ｔｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ），４．２９（ｔｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，６．４Ｈｚ，１Ｈ），４．２６（ｓ，２Ｈ），４．１５（ｔ，Ｊ＝１６．０　Ｈｚ，２Ｈ），２．７（ｍ，１Ｈ），２．３１（ｍ，１Ｈ）．

【０３９１】

［合成例２］４－［２－（３，３，３－トリフルオロ－２－アセチロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル）ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イロキシカルボニル－２－メチレンエトキシ］－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸フェニルジベンゾチオフェニウム（ＰＡＧ－２）

【０３９２】

【化１０３】



【０３９３】

５質量％水酸化ナトリウム水溶液３１ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに４－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸フェニルジベンゾチオフェニウム１７．２ｇ（純度９３質量％）を少しずつ添加した。その後、室温に戻し４５分間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラブチルアンモニウムヨージド１０ｍｇを加え１５分間撹拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸（３，３，３－トリフルオロ－２－アセチロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル）ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イル１４．１ｇをアセトニトリル２１ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて４時間撹拌した。

【０３９４】

静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム４２ｇ加え、水４２ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮し固化させた。その後、メチルエチルケトンを２８ｇ加え４０℃にて溶解後、ゆっくりとジイソプロピルエーテル５６ｇを滴下した。室温にて３時間撹拌後、結晶が出たことを確認し、ろ過後、得られた結晶を減圧乾燥することで目的物を白色固体として２３ｇ（純度９２質量％）得た。

【０３９５】

＜４－［２－（３，３，３－トリフルオロ－２－アセチロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル）ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イロキシカルボニル－２－メチレンエトキシ］－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸フェニルジベンゾチオフェニウムの物性＞^{1}H-ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．７４－７．５５（ｍ，１３Ｈ），６．１２（ｓ，１Ｈ），５．７７（ｓ，１Ｈ），４．６５（ｍ，１Ｈ），４．２６（ｓ，２Ｈ），４．１８（ｍ，２Ｈ），３．２３（ｍ，１Ｈ），２．７５（ｍ，２Ｈ），２．０５（ｓ，３Ｈ），１．９３（ｍ，１０Ｈ）．

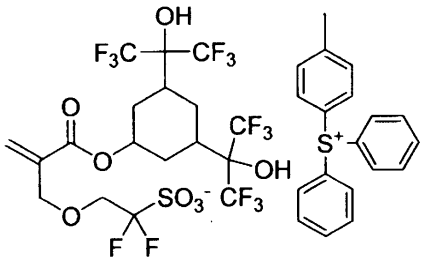
【０３９６】

［合成例３］２－［２－（３，５－ビス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシ－プロパン－２－イル）シクロヘキシロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフル

オロエタンスルホン酸ジフェニル－ｐ－トリルスルホニウム（ＰＡＧ－３）

【０３９７】

【化１０４】



【０３９８】

５質量％水酸化ナトリウム水溶液２２ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに２－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ジフェニル－ｐ－トリルスルホニウム１５．８ｇ（純度９５質量％）を少しずつ添加した。その後、室温に戻し４０分間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラブチルアンモニウムヨージド８ｍｇを加え１５分間撹拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸３，５－ビス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）シクロヘキシル１１．９ｇをアセトニトリル１８ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて３時間撹拌した。

【０３９９】

静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム３６ｇ加え、水３６ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮し固化させた。その後、メチルエチルケトンを２４ｇ加え４０℃にて溶解後、ゆっくりとジイソプロピルエーテル４８ｇを滴下した。室温にて５間撹拌後、結晶が出たことを確認し、ろ過後、得られた結晶を減圧乾燥することで目的物を白色固体として１７ｇ（純度９０質量％）得た。

【０４００】

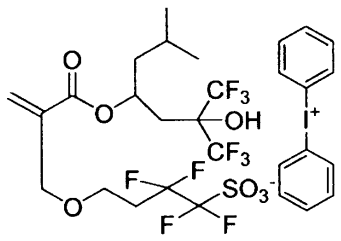
＜２－［２－（３，５－ビス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシプロパン－２－イル）シクロヘキシロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ジフェニル－ｐ－トリルスルホニウムの物性＞^{1}Ｈ-ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．７５－７．５８（ｍ，１４Ｈ），６．１１（ｓ，１Ｈ），５．７５（ｓ，１Ｈ），５．０５（ｍ，１Ｈ），４．２６（ｓ，２Ｈ），４．１４（ｔ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，２Ｈ），３．１４（ｍ，２Ｈ），２．３６（ｓ，３Ｈ），２．３４（ｍ，５Ｈ），１．５３（ｍ，３Ｈ）．

【０４０１】

［合成例４］４－［２－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－６－メチル－２－（トリフルオロメチル）ヘプタ－４－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム（ＰＡＧ－４）

【０４０２】

【化１０５】



【０４０３】

５質量％水酸化ナトリウム水溶液３１ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに４－ヒドロキシ－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム１７．９ｇ（純度９４質量％）を少しずつ添加した。その後、室温に戻し１時間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラブチルアンモニウムヨージド１０ｍｇを加え３０分間撹拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－６－メチル－２－（トリフルオロメチル）ヘプター４－イル１２．２ｇをアセトニトリル１８ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて３時間撹拌した。

【０４０４】

静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム３６ｇ加え、水３６ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮し固化させた。その後、メチルエチルケトンを２４ｇ加え４０℃にて溶解後、ゆっくりとジイソプロピルエーテル４８ｇを滴下した。室温にて４時間撹拌後、結晶が出たことを確認し、ろ過後、得られた結晶を減圧乾燥することで目的物を白色固体として２２ｇ（純度９０質量％）得た。

【０４０５】

＜４－［２－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－６－メチル－２－（トリフルオロメチル）ヘプター４－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１，２，２－テトラフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウムの物性＞^{1}Ｈ-ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．７３－７．６１（ｍ，１０Ｈ），６．５２（ｓ，１Ｈ；ＯＨ），６．１１（ｓ，１Ｈ），５．７４（ｓ，１Ｈ），５．０３（ｍ，１Ｈ），４．２７（ｓ，２Ｈ），４．１９（ｍ，２Ｈ），２．７４（ｍ，２Ｈ），２．２６（ｍ，２Ｈ），１．８９（ｍ，１Ｈ），１．７２（ｍ，１Ｈ），１．３９（ｍ，１Ｈ），０．９６（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，３Ｈ），０．８９（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，３Ｈ）．

【０４０６】

［合成例５～９］合成例１～４と同様に合成して（合成例５～９）、それぞれＰＡＧ－５～ＰＡＧ－９とし、純度を表１に示した。構造式は後記。

【０４０７】

【表１】

合成例	PAG	純度
合成例5	PAG-5	91%
合成例6	PAG-6	88%
合成例7	PAG-7	84%
合成例8	PAG-8	81%
合成例9	PAG-9	93%

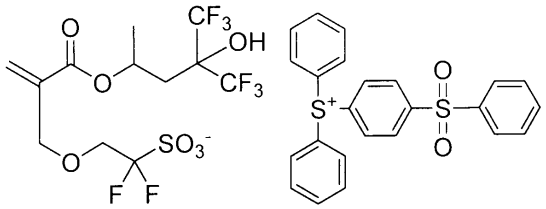
【０４０８】

［合成例１０］

２－［２－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）ペンター４－イロキシカルボニル）－２－メチレン－エトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ジフェニル［４－（フェニルスルホニル）フェニル］スルホニウム（ＰＡＧ－１０）

【０４０９】

【化１０６】



【０４１０】

２００ｍｌフラスコにジイソプロピルエーテル１５ｇ、２－［２－クロロカルボニル－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ジフェニル［４－（フェニルスルホニル）フェニル］スルホニウム１５ｇ（０．０２２ｍｏｌ）を量り取り、氷冷バスで冷却しながらそこに１，１，１－トリフルオロ－２，４－ジヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）ペンタン６．６ｇ（０．０２９ｍｏｌ）を滴下した。さらにトリエチルアミン３．２ｇを滴下し、室温で３時間攪拌した。反応終了後、再び冷却しながら４質量％塩酸４５ｇを加え、３０分攪拌した。静定後、有機層を分取し、水３０ｇで１回、３質量％重曹水３０ｇで１回、水３０ｇ２回洗浄した。洗浄後の有機層を減圧濃縮し、得られた目的物の粗体をカラムクロマトグラフィーによって精製して、目的物を無色透明のオイルとして４．１ｇ得た。（収率２１％）

【０４１１】

＜２－［２－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）ペンター４－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ジフェニル［４－（フェニルスルホニル）フェニル］スルホニウムの物性＞^{1}H-ＮＭＲ（測定溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝８．４１－７．５２（ｍ，１９Ｈ），６．２０（ｓ，１Ｈ），５．８９（ｓ，１Ｈ），４．１３（ｍ，１Ｈ），４．０４（ｓ，２Ｈ），３．７０（ｔ，２Ｈ），１．６４（ｄ，２Ｈ），１．４０（ｄ，２Ｈ）．

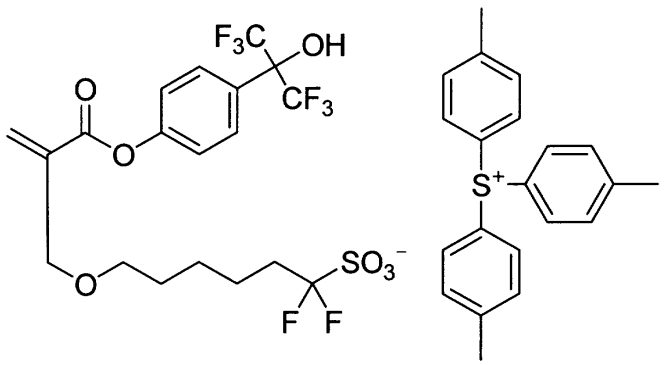
【０４１２】

［合成例１１］

２－［４－（２，２，２－トリフルオロ－１－ヒドロキシ－１－（トリフルオロメチル）エチルフェノキシカルボニル）－２－メチレン－エトキシ］－１，１－ジフルオロヘキサンスルホン酸トリ－ｐ－トリルスルホニウム（ＰＡＧ－１１）

【０４１３】

【化１０７】



【０４１４】

２００ｍｌフラスコにアセトニトリル１５ｇ、２－（２－カルボキシ－２－メチレンエトキシ）－１，１－ジフルオロヘキサンスルホン酸トリ－ｐ－トリルスルホニウム１５ｇ（０．０２９ｍｏｌ）、４－[２，２，２－トリフルオロ－１－ヒドロキシ－１－（トリフルオロメチル）エチル]フェノール３０ｇ（０．１１５ｍｏｌ）をそれぞれ量り取り、そこに濃硫酸０．６ｇを加え、３時間加熱還流した。室温に戻した後、反応液にクロロホ

ルム６０ｇを加え、水３０ｇを用いて２回洗浄した。さらに飽和重曹水３０ｇを用いて２回、水３０ｇを用いて２回洗浄した。洗浄後の有機層を減圧濃縮し、得られた目的物の粗体をカラムクロマトグラフィーによって精製し、目的物を無色透明のオイルとして５．７ｇ得た。（収率２５％）

【０４１５】

＜２－［４－（２，２，２－トリフルオロ－１－ヒドロキシ－１－（トリフルオロメチル）エチルフェノキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロヘキサンスルホン酸トリ－ｐ－トリルスルホニウムの物性＞^{1}H-ＮＭＲ（測定溶媒：ＤＭＳＯ－d_6，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．５３（ｄ，２Ｈ），７．２６－７．０１（ｍ，１４Ｈ），６．２４（ｓ，１Ｈ），５．７０（ｓ，１Ｈ），４．０４（ｓ，２Ｈ），３．７３（ｔ，２Ｈ），２．３５（ｓ，９Ｈ）．

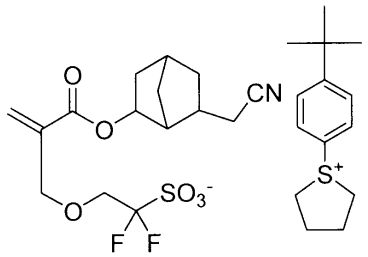
【０４１６】

［合成例１２］

２－［２－（６－（シアノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イロキシカルボニル）－２－メチレン－エトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸１－（４－ｔ－ブチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウム（ＰＡＧ－１２）

【０４１７】

【化１０８】



【０４１８】

２００ｍｌフラスコにジイソプロピルエーテル１２ｇ、２－（２－クロロカルボニル－２－メチレン－エトキシ）－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸１－（４－ｔ－ブチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウム１１．６ｇ（０．０２４ｍｏｌ）を量り取り、氷冷バスで冷却しながらそこに２－（６－ヒドロキシビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イル）アセトニトリル４．７ｇ（０．０３１ｍｏｌ）を滴下した。さらにトリエチルアミン３．４ｇを滴下し、室温で３時間攪拌した。反応終了後、再び冷却しながら４ｗｔ％塩酸４８ｇを加え、３０分攪拌した。静定後、有機層を分取し、水２３ｇで１回、３ｗｔ％重曹水２３ｇで１回、水２３ｇ２回洗浄した。洗浄後の有機層を減圧濃縮し、得られた目的物の粗体をカラムクロマトグラフィーによって精製して、目的物を無色透明のオイルとして３．２ｇ得た。（収率２２％）

【０４１９】

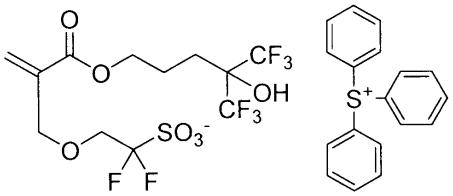
＜２－［２－（６－（シアノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－イロキシカルボニル）－２－メチレン－エトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸１－（４－ｔ－ブチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウムの物性＞^{1}H-ＮＭＲ（測定溶媒：ＤＭＳＯ－d_6，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝８．０６（ｄ，２Ｈ），７．５９（ｄ，２Ｈ），６．３８（ｓ，１Ｈ），５．６９（ｓ，１Ｈ），４．２５（ｔ，２Ｈ），４．０１（ｓ，２Ｈ），３．９０（ｍ，１Ｈ），３．７５（ｍ，２Ｈ），２．４０（ｄｄ，１Ｈ），２．２１（ｄｄ，１Ｈ），２．０８－２．０１（ｍ，５Ｈ），１．７６（ｄｄｄ，１Ｈ），１．５５－１．２４（ｍ，１６Ｈ）．

【０４２０】

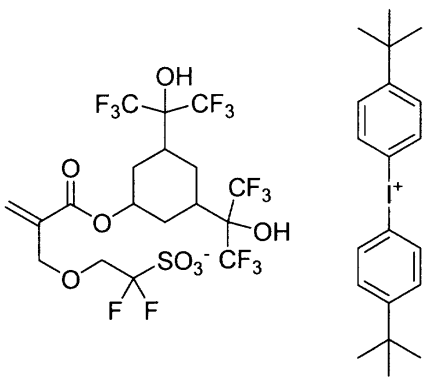
［合成例１３］

２－［２－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）ペンター５－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタ

ンスルホン酸トリフェニルスルホニウム（ＰＡＧ－１３）
【０４２１】
【化１０９】



【０４２２】
２００ｍｌフラスコにアセトニトリル１５ｇ、２－（２－カルボキシ－２－メチレン－エトキシ）－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム１５ｇ（０．０２９ｍｏｌ）、１，１，１－トリフルオロ－２，５－ジヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）ペンタン３０ｇ（０．１３３ｍｏｌ）をそれぞれ量り取り、そこに濃硫酸０．６ｇを加え、３時間加熱還流した。室温に戻した後、反応液にクロロホルム６０ｇを加え、水３０ｇを用いて２回洗浄した。さらに飽和重曹水３０ｇを用いて２回、水３０ｇを用いて２回洗浄した。洗浄後の有機層を減圧濃縮し、得られた目的物の粗体をカラムクロマトグラフィーによって精製し、目的物を無色透明のオイルとして６．９ｇ得た。（収率３３％）
【０４２３】
＜２－［２－（１，１，１－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）ペンタ－５－イロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムの物性＞^{1}Ｈ　ＮＭＲ（測定溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．８８－７．７６（ｍ，１０Ｈ），６．２１（ｓ，１Ｈ），５．９０（ｓ，１Ｈ），４．２６（ｓ，２Ｈ），４．１４（ｔ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），３．９３（ｔ，Ｊ＝１６．４Ｈｚ，２Ｈ），１．９９－１．６７（ｍ，４Ｈ）．
【０４２４】
［合成例１４］２－［２－（３，５－ビス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシ－プロパン－２－イル）シクロヘキシロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム（ＰＡＧ－１４）
【０４２５】
【化１１０】



【０４２６】
５質量％水酸化ナトリウム水溶液３７ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに２－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム２２．９ｇ（純度９５質量％）を少しずつ添加した。その後、室温に戻し４０分間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラ

ブチルアンモニウムヨージド１２ｍｇを加え１５分間撹拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸３，５－ビス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシ－２－プロパン－２－イル）シクロヘキシル１９．８ｇをアセトニトリル３０ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて３時間撹拌した。

【０４２７】

静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム５９ｇ加え、水５９ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮した。その後、シリカゲルクロマトグラフィーによって得られた粗生成物を精製し、目的物を黄色液体として３２．３ｇ（純度９６質量％）得た。

【０４２８】

＜２－［２－（３，５－ビス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシ－プロピル）シクロヘキシロキシカルボニル）－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムの物性＞^{1}H-ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．８１（ｄ，４Ｈ），７．１０（ｄ，４Ｈ），６．１１（ｓ，１Ｈ），５．７５（ｓ，１Ｈ），５．０５（ｍ，１Ｈ），４．２６（ｓ，２Ｈ），４．１４（ｔ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，２Ｈ），３．１４（ｍ，２Ｈ），２．３６（ｓ，３Ｈ），２．３４（ｍ，５Ｈ），１．５３（ｍ，３Ｈ），１．３３（ｓ，１８Ｈ）．

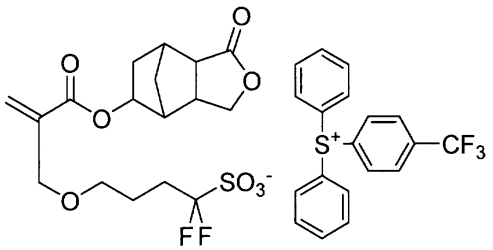
【０４２９】

［合成例１５］

４－（４－オキサ－トリシクロ［５．２．１．０（２，６）］デカン－３－オン－８－イロキシカルボニル－２－メチレン－エトキシ）－１，１－ジフルオロブタンスルホン酸［（４－トリフルオロメチル）フェニル］ジフェニルスルホニウム（ＰＡＧ－１５）

【０４３０】

【化１１１】



【０４３１】

５質量％水酸化ナトリウム水溶液３３ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに４－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロブタンスルホン酸［（４－トリフルオロメチル）フェニル］ジフェニルスルホニウム１９．４ｇ（純度９４質量％）を少しずつ添加した。その後、室温に戻し４５分間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラブチルアンモニウムヨージド１１ｍｇを加え１５分間撹拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸４－（４－オキサ－トリシクロ［５．２．１．０（２，６）］デカン－３－オン－８－イル９．８ｇをアセトニトリル１５ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて４時間撹拌した。

【０４３２】

静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム２９ｇ加え、水２９ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮した。その後、シリカゲルクロマトグラフィーによって得られた粗生成物を精製し、目的物を黄色液体として２０．９ｇ（純度９４質量％）得た。

【０４３３】

＜４－（４－オキサ－トリシクロ［５．２．１．０（２，６）］デカン－３－オン－８－イロキシカルボニル－２－メチレン－エトキシ）－１，１－ジフルオロブタンスルホン

酸［（４－トリフルオロメチル）フェニル］ジフェニルスルホニウムの物性＞^{1}Ｈ－ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．８４－７．５３（ｍ，１４Ｈ），６．４１（ｓ，１Ｈ），５．７９（ｓ，１Ｈ），４．３９（ｄｄ，２Ｈ），４．１４（ｄｄ，２Ｈ），４．０４（ｓ，１Ｈ），３．９０（ｍ，１Ｈ），３．３７（ｔ，２Ｈ），２．６５（ｍ，１Ｈ），２．２５－２．０２（ｍ，５Ｈ），１．７６（ｄｄｄ，１Ｈ），１．５５－１．３０（ｍ，５Ｈ）．

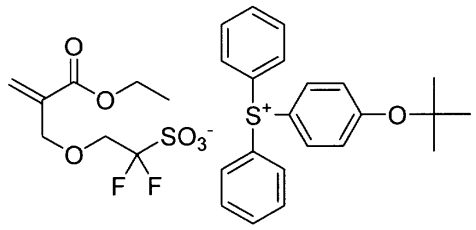
【０４３４】

［合成例１６］

２－（２－エトキシカルボニル－２－メチレンエトキシ）－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム（ＰＡＧ－１６）

【０４３５】

【化１１２】



【０４３６】

２００ｍｌフラスコにジイソプロピルエーテル１６ｇ、２－（２－クロロカルボニル－２－メチレン－エトキシ）－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム１６．１ｇ（０．０２７ｍｏｌ）を量り取り、氷冷バスで冷却しながらそこにエタノール１．６ｇ（０．０３５ｍｏｌ）を滴下した。さらにトリエチルアミン３．８ｇを滴下し、室温で３時間攪拌した。反応終了後、再び冷却しながら４ｗｔ％塩酸５４ｇを加え、３０分攪拌した。静定後、有機層を分取し、水３２ｇで１回、３ｗｔ％重曹水３２ｇで１回、水３２ｇ２回洗浄した。洗浄後の有機層を減圧濃縮し、得られた目的物の粗体をカラムクロマトグラフィーによって精製して、目的物を無色透明のオイルとして４．３ｇ得た。（収率２５％）

【０４３７】

＜２－（２－エトキシカルボニル－２－メチレン－エトキシ）－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムの物性＞^{1}Ｈ-ＮＭＲ（測定溶媒：ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．８９－７．７７（ｍ，１２Ｈ），７．３５（ｄ，２Ｈ），６．４１（ｓ，１Ｈ），５．８０（ｓ，１Ｈ），４．２５（ｔ，２Ｈ），４．１８（ｑ，２Ｈ），４．０４（ｓ，２Ｈ），１．４６（ｓ，９Ｈ），１．３０（ｔ，３Ｈ）．

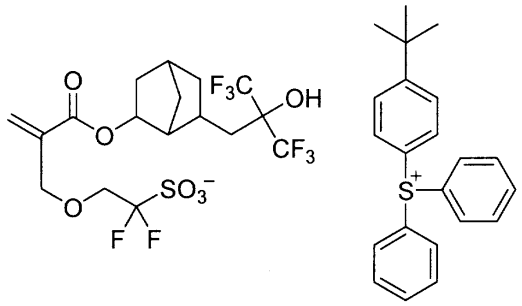
【０４３８】

［合成例１７］

２－［６－（３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イロキシカルボニル－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸（４－ｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム（ＰＡＧ－１７）

【０４３９】

【化１１３】



【０４４０】

５質量％水酸化ナトリウム水溶液３７ｇを１００ｍｌフラスコに入れ撹拌しながら、氷水バスにて冷却した。そこに２－ヒドロキシ－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸（４－ｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウム１９．９ｇ（純度９５質量％）を少しずつ添加した。その後、室温に戻し４５分間撹拌した。続いて、再度氷水バスにて冷却後、テトラブチルアンモニウムイオダイド１２ｍｇを加え１５分間撹拌し、そこへ、２－ブロモメチルアクリル酸６－（３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル１５．４ｇをアセトニトリル２３ｇに希釈した溶液を滴下した。滴下後室温にて４時間撹拌した。

【０４４１】

静置後二層になった反応液を分液して得た下層にクロロホルム４６ｇ加え、水４６ｇにて３回洗浄した。得られた溶液を減圧濃縮した。その後、シリカゲルクロマトグラフィーによって得られた粗生成物を精製し、目的物を黄色液体として２６．６ｇ（純度９４質量％）得た。

【０４４２】

＜２－［６－（３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イロキシカルボニル－２－メチレンエトキシ］－１，１－ジフルオロエタンスルホン酸（４－ｔ－ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムの物性＞^{1}Ｈ-ＮＭＲ（測定溶媒：重クロロホルム，基準物質：テトラメチルシラン）；δ＝７．７１－７．５３（ｍ，１４Ｈ），６．４１（ｓ，１Ｈ），５．７９（ｓ，１Ｈ），４．２５（ｔ，２Ｈ），４．０４（ｓ，２Ｈ），３．９０（ｍ，１Ｈ），２．０３（ｍ，１Ｈ），１．７３（ｄｄｄ，１Ｈ），１．５７－１．２２（ｍ，１８Ｈ）．

【０４４３】

［参考例１］　重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩の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）に対する溶解度の比較を表２に示す。

【０４４４】

【表２】

重合性単量体	溶媒	溶解度 (g/100g)
PAG-1	PGMEA	38
PAG-2		50
PAG-3		55
PAG-4		51
PAG-5		35
PAG-6		47
PAG-7		53
PAG-8		42
PAG-9		40
PAG-10		48
PAG-11		45
PAG-12		35
PAG-13		47
PAG-14		53
PAG-15		42
PAG-16		40
PAG-17		45
PAG-C1		10
PAG-C2		11

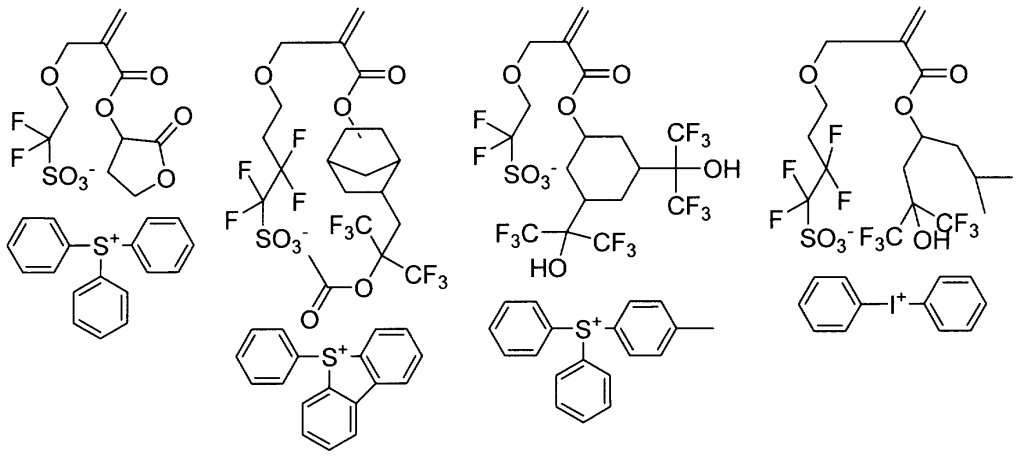
溶解度：PGMEA100gに対する各重合性単量体の溶解量(g)
重合性単量体：含フッ素スルホニウム塩オニウム塩

【０４４５】

実施例等で使用した重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩（重合性単量体）の構造と略号を以下に示す。このうち、ＰＡＧ－１～ＰＡＧ－１７は本発明にかかる重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩である。

【０４４６】

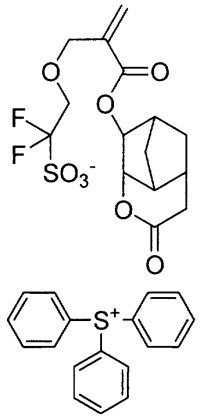
【化１１４】



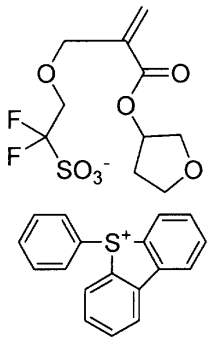
(PAG-1) (PAG-2) (PAG-3) (PAG-4)

【０４４７】

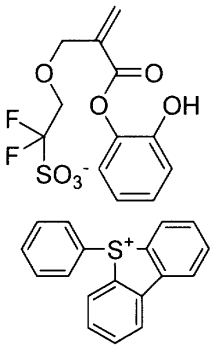
【化１１５】



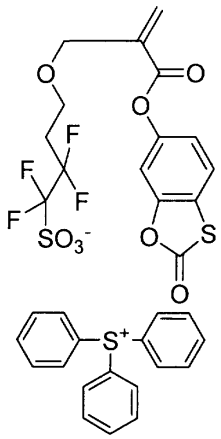
(PAG-5)



(PAG-6)



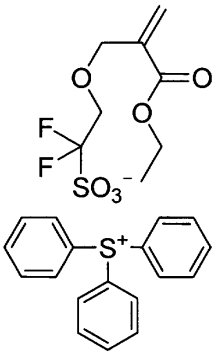
(PAG-7)



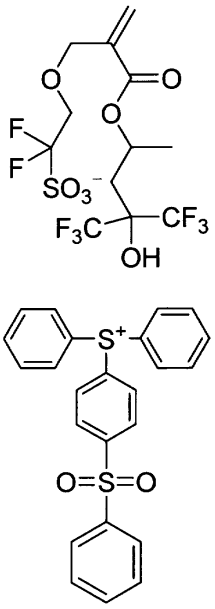
(PAG-8)

【０４４８】

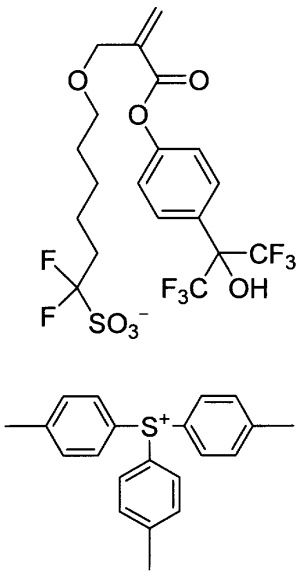
【化１１６】



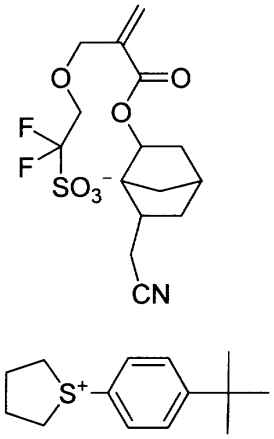
(PAG-9)



(PAG-10)



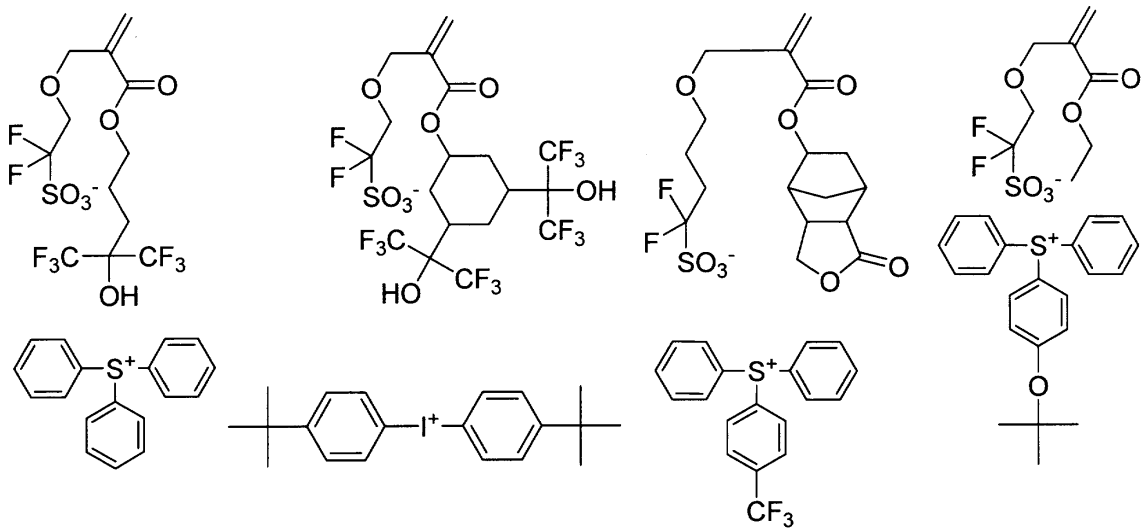
(PAG-11)



(PAG-12)

【０４４９】

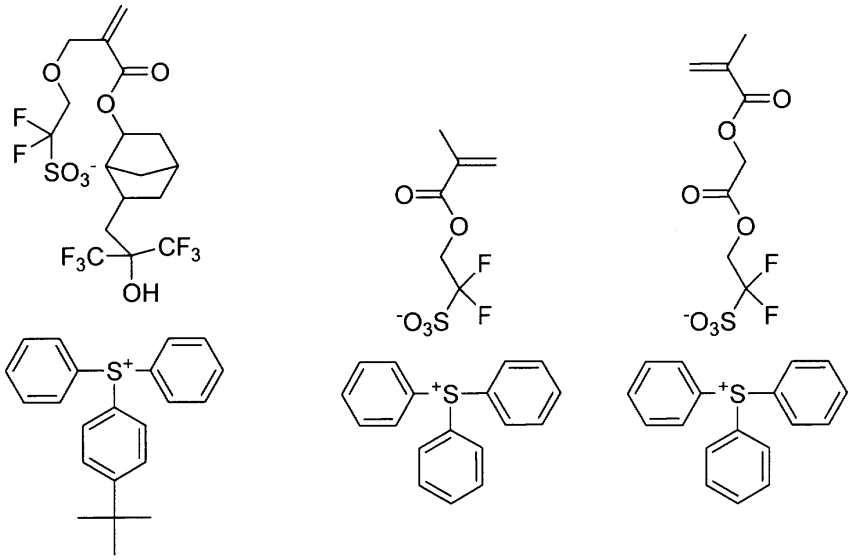
【化１１７】



(PAG-13) (PAG-14) (PAG-15) (PAG-16)

【０４５０】

【化１１８】



(PAG-17) (PAG-C1) (PAG-C2)

【０４５１】

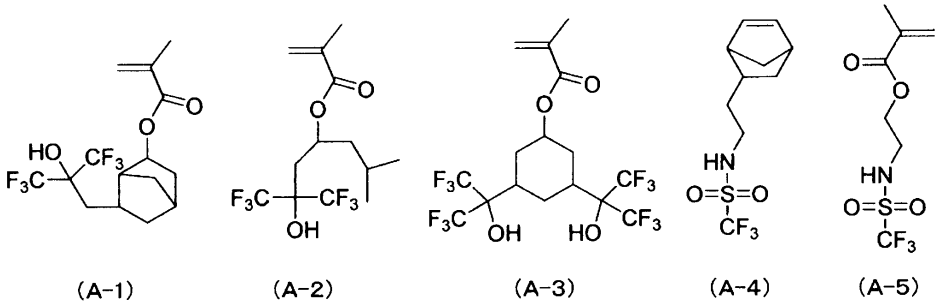
上表の結果から、本発明の重合性単量体は、従来の重合性単量体よりも極めて高い溶解性を有する。

【０４５２】

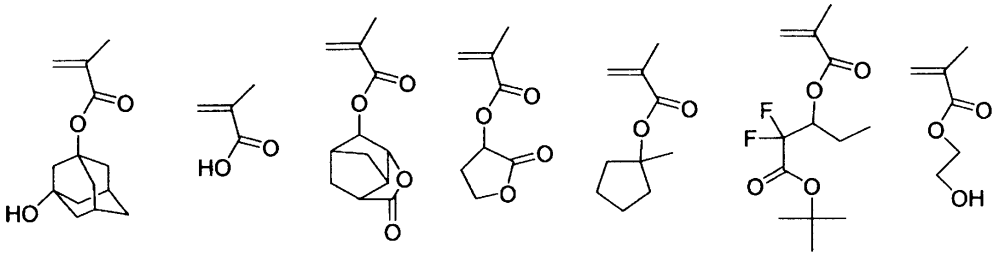
［樹脂の製造］　重合例、実施例及び比較例で使用した重合性単量体の構造と略号を以下に示す。重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩は前記。

【０４５３】

【化１１９】



(A-1) (A-2) (A-3) (A-4) (A-5)



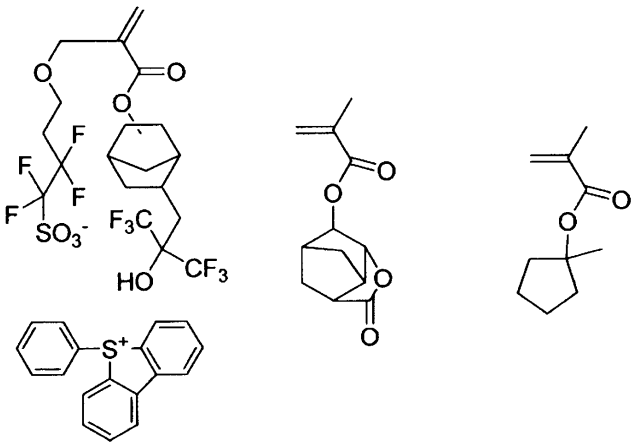
(A-6) (A-7) (B-1) (B-2) (C-1) (C-2) (D-1)

【０４５４】

［重合例Ｐ－１］

【０４５５】

【化１２０】



(PAG-2) (B－1) (C－1)

【０４５６】

化合物（ＰＡＧ－２）３．０ｇ（１５モル％）、化合物（Ｂ－１）２．３ｇ（４５モル％）、化合物（Ｃ－１）１．５ｇ（４０モル％）を２－ブタノン２０ｇに溶解し、さらにジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）３．４０ｇを投入した単量体溶液を準備した。また、２－ブタノン１０ｇを投入した１００ｍｌの３つ口フラスコを３０分間窒素パージした後、撹拌しながら８０℃に加熱し、そこへ、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗から３時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時とし、重合反応を６時間実施した。重合終了後、重合溶液を水冷で約２５℃に冷却してからメタノール２００ｇ中へ投入し、その時析出した白色粉末をろ別した。

【０４５７】

ろ別された白色粉末を二度４０ｇのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、ろ別し、５０℃にて１７時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た（７．４ｇ）。この重合体は質量平

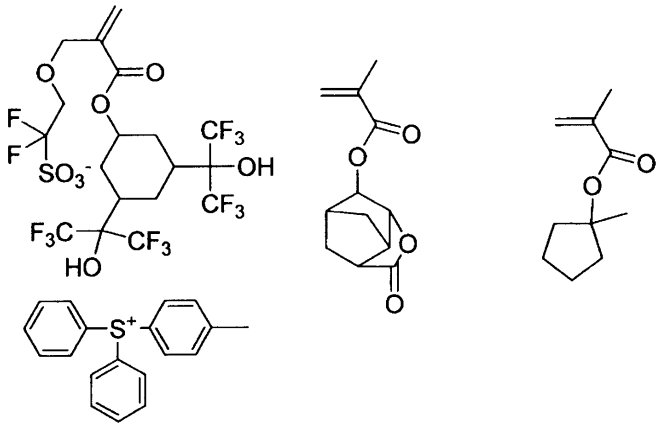
均分子量（ＭＷ）が７，６００であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、化合物（ＰＡＧ－２）由来の繰り返し単位：化合物（Ｂ－１）由来の繰り返し単位：化合物化合物（Ｃ－１）由来の繰り返し単位の含有比率が１３．４：４５．８：４０．８（モル％）の共重合体であった。この共重合体を樹脂（Ｐ－１）とした。

【０４５８】

［重合例Ｐ－２］

【０４５９】

【化１２１】



(PAG-3)　　(B－1)　　(C－1)

【０４６０】

化合物（ＰＡＧ－３）３．２ｇ（１５モル％）、化合物（Ｂ－１）２．１ｇ（４５モル％）、化合物（Ｃ－１）１．４ｇ（４０モル％）を２－ブタノン２０ｇに溶解し、さらにジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）０．３ｇを投入した単量体溶液を準備した。また、２－ブタノン１００ｇを投入した１００ｍｌの３つ口フラスコを３０分間窒素パージした後、撹拌しながら８０℃に加熱し、そこへ、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗から３時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時とし、重合反応を６時間実施した。重合終了後、重合溶液を水冷で約２５℃に冷却してからメタノール２００ｇ中へ投入し、その時析出した白色粉末をろ別した。

【０４６１】

ろ別された白色粉末を二度４０ｇのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、ろ別し、５０℃にて１７時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た（６．７ｇ）。この重合体はＭＷが８，１００であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、化合物（ＰＡＧ－３）由来の繰り返し単位：化合物（Ｂ－１）由来の繰り返し単位：化合物化合物（Ｃ－１）由来の繰り返し単位の含有比率が１４．２：４３．７：４２．１（モル％）の共重合体であった。この共重合体を樹脂（Ｐ－２）とした。

【０４６２】

［重合例Ｐ－３～Ｐ－６６、Ｎ－１～Ｎ－１１］

重合例Ｐ－１またはＰ－２と同様に樹脂（Ｐ－３～Ｐ－６６、Ｎ－１～Ｎ－１１）を製造した。共重合に使用した単量体の種類とその比率、ならびに重合体について、各単量体から得られた繰り返し単位のモル比と質量平均分子量（ＭＷ）を表３～表６に示した。

【０４６３】

【表３】

重合例	原料組成								樹脂中の繰返し単位モル比				分子量
	単量体1		単量体2		単量体3		単量体4		単量体1	単量体2	単量体3	単量体4	
樹脂名	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%					MW
P-1	PAG-2	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	46	41	7,600
P-2	PAG-3	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	-	44	42	8,100
P-3	PAG-1	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	45	42	7,900
P-4	PAG-4	15	-	-	B-1	45	C-1	40	12	-	46	42	8,300
P-5	PAG-5	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	44	43	8,400
P-6	PAG-6	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	45	42	7,700
P-7	PAG-7	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	-	46	40	9,100
P-8	PAG-8	15	-	-	B-1	45	C-1	40	12	-	45	43	8,800
P-9	PAG-9	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	-	46	40	9,300
P-10	PAG-1	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	14	35	38	7,400
P-11	PAG-1	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	14	19	37	30	8,900
P-12	PAG-1	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	13	15	35	37	8,300
P-13	PAG-1	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	15	5	36	44	8,100
P-14	PAG-1	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	13	20	37	30	8,100
P-15	PAG-1	15	A-1	15	B-1	35	C-2	35	14	15	36	35	7,500
P-16	PAG-2	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	14	36	37	7,200
P-17	PAG-2	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	14	19	35	32	8,500
P-18	PAG-2	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	13	14	35	38	8,100
P-19	PAG-2	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	14	5	37	44	7,600
P-20	PAG-2	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	13	20	36	31	7,400
P-21	PAG-2	15	A-1	15	B-1	35	C-2	35	14	14	36	36	7,700
P-22	PAG-3	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	15	35	37	9,100
P-23	PAG-3	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	12	19	36	33	9,200
P-24	PAG-3	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	14	14	37	35	8,800
P-25	PAG-3	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	12	4	35	49	8,600

【０４６４】

【表４】

重合例	原料組成								樹脂中の繰返し単位モル比				分子量
	単量体1		単量体2		単量体3		単量体4		単量体1	単量体2	単量体3	単量体4	
樹脂名	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%					MW
P-26	PAG-3	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	13	19	36	32	7,900
P-27	PAG-3	15	A-1	15	B-1	35	C-2	35	12	15	34	39	7,700
P-28	PAG-4	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	14	14	36	36	8,700
P-29	PAG-4	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	15	18	37	30	8,100
P-30	PAG-4	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	13	14	34	39	7,900
P-31	PAG-4	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	14	4	35	47	9,100
P-32	PAG-4	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	12	19	38	31	9,300
P-33	PAG-4	15	A-1	15	B-1	35	C-2	35	13	14	33	40	8,600
P-34	PAG-5	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	12	16	37	35	8,400
P-35	PAG-5	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	14	21	35	30	8,500
P-36	PAG-6	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	14	14	34	38	7,800
P-37	PAG-6	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	13	21	37	29	8,100
P-38	PAG-7	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	15	19	32	34	8,800
P-39	PAG-7	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	14	22	33	31	9,100
P-40	PAG-8	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	12	18	36	34	7,900
P-41	PAG-8	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	14	20	34	32	8,800
P-42	PAG-9	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	16	35	36	8,200
P-43	PAG-9	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	14	21	35	30	8,600
P-44	PAG-2	20	A-6	30	-	-	C-1	50	17	31	-	52	9,600
P-45	PAG-3	20	A-6	25	B-1	25	C-1	30	18	27	26	29	7,400
P-46	PAG-3	15	A-6	25	B-1	25	C-1	35	14	26	26	34	9,100
P-47	PAG-2	15	A-6	25	B-2	30	C-1	30	13	26	32	29	9,400
P-48	PAG-2	20	A-6	20	B-2	30	C-2	30	19	21	32	28	8,100
P-49	PAG-2	5	-	-	B-1	50	C-1	45	4	-	51	45	7,100
P-50	PAG-3	5	-	-	B-1	50	C-1	45	5	-	52	43	7,200

【０４６５】

【表５】

重合例	原料組成								樹脂中の繰り返し単位モル比				分子量
	単量体1		単量体2		単量体3		単量体4						
樹脂名	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	単量体1	単量体2	単量体3	単量体4	MW
P-51	PAG-10	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	16	37	33	9000
P-52	PAG-11	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	18	36	33	9100
P-53	PAG-12	15	-	-	B-1	45	C-1	40	15	23	38	24	8900
P-54	PAG-13	15	-	-	B-1	45	C-1	40	12	15	35	38	8800
P-55	PAG-14	15	-	-	B-1	45	C-1	40	15	19	34	32	8800
P-56	PAG-15	15	-	-	B-1	45	C-1	40	16	14	34	36	9000
P-57	PAG-16	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	18	33	36	9000
P-58	PAG-17	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	14	32	40	7800
P-59	PAG-10	15	A-1	15	B-1	30	C-1	40	14	20	28	38	8100
P-60	PAG-11	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	16	35	36	8200
P-61	PAG-12	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	14	21	35	30	8600
P-62	PAG-13	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	14	22	34	30	8500
P-63	PAG-14	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	13	23	33	31	8600
P-64	PAG-15	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	19	35	33	8700
P-65	PAG-16	15	A-3	20	B-1	35	C-1	30	14	20	38	28	7900
P-66	PAG-17	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	15	16	40	29	9100

【０４６６】

【表６】

重合例	原料組成										樹脂中の繰返し単位モル比				分子量
	単量体1		単量体2		単量体3		単量体4				単量体1	単量体2	単量体3	単量体4	
樹脂名	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%							MW
N-1	PAG-2	15	-	-	B-1	10	A-7 D-1	40 35			13	-	11	39 37	9,500
N-2	PAG-3	15	A-2	60	B-2	5	A-6	20			12	63	6	19	9,000
N-3	PAG-2	15	A-2	20	A-3	25	D-1	40			13	21	24	42	7,800
N-4	PAG-3	15	-	-	A-3	50	A-6	35			14	-	49	37	10,100
N-5	PAG-1	15	A-2	20	A-3	25	D-1	40			13	21	24	42	7,800
N-6	PAG-4	15	A-2	20	A-3	25	D-1	40			13	21	23	43	7,800
N-7	PAG-5	15	A-2	30	A-3	30	D-1	25			13	33	31	23	8,400
N-8	PAG-6	15	A-2	15	A-3	40	A-6	30			14	16	39	31	9,500
N-9	PAG-7	15	-	-	A-3	40	D-1	45			14	-	42	44	8,800
N-10	PAG-8	15	A-2	20	A-3	35	D-1	30			13	21	37	29	9,300
N-11	PAG-9	15	A-2	20	A-3	35	D-1	30			14	19	36	31	9,500

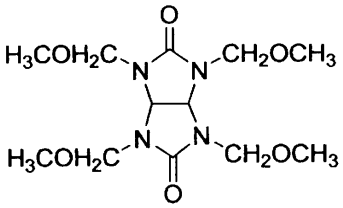
【０４６７】

［実施例１～７８］

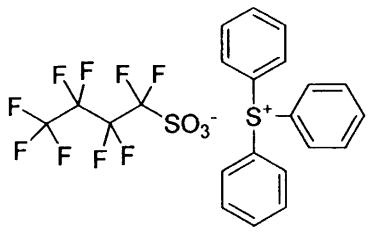
【０４６８】

［レジスト溶液の調製］　製造した各樹脂、溶剤、その他の添加剤、並びに既存の光酸発生剤（ＰＡＧ）であるノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム塩（ＰＡＧ－Ｃ３）を配合してレジスト組成物を調合した。

【０４６９】
調合したレジスト組成物における各成分の比は表６～表８に示した。さらに各レジスト組成物を０．２μｍのメンブランフィルターで濾過することにより、レジスト溶液をそれぞれ調製した。
【０４７０】
使用した溶剤、塩基性化合物、架橋剤は次の通りである。
【０４７１】
Ｓ－１：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）
Ｓ－２：γ－ブチロラクトン
Ｓ－３：乳酸エチル
Ｓ－４：シクロヘキサノン
Ｏ－１：Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン
Ｏ－２：２，６－ジイソプロピルアニリン
Ｏ－３：ジアザビシクロ［４．３．０］ノネン
Ｏ－４：２，４，５－トリフェニルイミダゾール
Ｏ－５：トリオクチルアミン
架橋剤：ニカラックＭＸ－２７０（グリコールウリル系架橋剤、三和ケミカル製品）
【０４７２】
【化１２２】



【０４７３】
ＰＡＧ：ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム塩（ＰＡＧ－Ｃ３）
【０４７４】
【化１２３】



(PAG-C3)

【０４７５】
［パターン形成］　次いで、各レジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし膜厚約２５０ｎｍのレジスト膜を得た。１１０℃でプリベークを行った後、フォトマスクを介して２４８ｎｍ紫外線での露光を行ったのち、１２０℃でポストエクスポーザーベークを行った。その後、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、２３℃で１分間現像した。いずれのレジスト組成物からも高解像のパターン形状が得られ、基板への密着不良欠陥、成膜不良欠陥、現像欠陥、エッチング耐性不良による欠陥は見られなかった。各レジストの組成及び評価結果を表７～表１０に示す。
【０４７６】

【表７】

実施例	樹脂1		樹脂2		添加剤	溶剤		パターン形状
	種類	質量部	種類	質量部		種類	質量部	
1	P-1	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
2	P-2	40	なし	-	O-1	S-2	400	きれいな矩形
3	P-3	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形
4	P-4	25	P'-3	15	O-3	S-1	400	きれいな矩形
5	P-5	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
6	P-6	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
7	P-7	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
8	P-8	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
9	P-9	40	なし	-	O-1	S-3	400	きれいな矩形
10	P-10	25	P'-3	15	O-4	S-4	400	きれいな矩形
11	P-11	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
12	P-12	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
13	P-13	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
14	P-14	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
15	P-15	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
16	P-16	40	なし	-	O-1	S-2	400	きれいな矩形
17	P-17	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形
18	P-18	25	P'-3	15	O-3	S-1	400	きれいな矩形
19	P-19	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
20	P-20	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
21	P-21	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
22	P-22	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
23	P-23	40	なし	-	O-1	S-3	400	きれいな矩形
24	P-24	25	P'-3	15	O-4	S-4	400	きれいな矩形
25	P-25	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形

塩基性化合物(添加量0．15質量部)：
O-1：N，N-ジブチルアニリン
O-2：2，6ージイソプロピルアニリン
O-3：ジアザビシクロ[4，3，0]ノネン
O-4：2，4，5ートリフェニルイミダゾール
O-5：トリオクチルアミン

溶剤：
S-1：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)
S-2：γ-ブチロラクトン
S-3：乳酸エチル
S-4：シクロヘキサノン

【０４７７】

【表８】

実施例	樹脂1		樹脂2		添加剤	溶剤		パターン形状
	種類	質量部	種類	質量部		種類	質量部	
26	P-26	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
27	P-27	40	なし	-	O-1	S-2	400	きれいな矩形
28	P-28	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形
29	P-29	25	P'-3	15	O-2	S-1	400	きれいな矩形
30	P-30	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
31	P-31	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
32	P-32	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
33	P-33	25	P'-3	15	O-1	S-1	400	きれいな矩形
34	P-34	40	なし	-	O-4	S-3	400	きれいな矩形
35	P-35	40	なし	-	O-4	S-4	400	きれいな矩形
36	P-36	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
37	P-37	25	P'-3	15	O-5	S-1	400	きれいな矩形
38	P-38	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
39	P-39	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
40	P-40	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
41	P-41	40	なし	-	O-1	S-2	400	きれいな矩形
42	P-42	25	P'-3	15	O-2	S-1	400	きれいな矩形
43	P-43	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形
44	P-44	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形
45	P-45	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
46	P-46	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
47	P-47	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
48	P-48	40	なし	-	O-1	S-3	400	きれいな矩形
49	P-49	40	なし	-	O-4	S-4	400	きれいな矩形
50	P-50	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形

塩基性化合物(添加量0．15質量部)：
O-1：N，N-ジブチルアニリン
O-2：2，6－ジイソプロピルアニリン
O-3：ジアザビシクロ[4，3，0]ノネン
O-4：2，4，5－トリフェニルイミダゾール
O-5：トリオクチルアミン

溶剤：
S-1：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)
S-2：γ-ブチロラクトン
S-3：乳酸エチル
S-4：シクロヘキサノン

【０４７８】

【表９】

実施例	樹脂1		樹脂2		添加剤	溶剤		パターン形状
	種類	質量部	種類	質量部		種類	質量部	
51	P-51	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
52	P-52	25	P'-3	15	O-2	S-2	400	きれいな矩形
53	P-53	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
54	P-54	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
55	P-55	25	P'-3	15	O-1	S-2	400	きれいな矩形
56	P-56	40	なし	-	O-4	S-1	400	きれいな矩形
57	P-57	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
58	P-58	40	なし	-	O-5	S-2	400	きれいな矩形
59	P-59	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形
60	P-60	40	なし	-	O-3	S-1	400	きれいな矩形
61	P-61	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
62	P-62	25	P'-3	15	O-1	S-2	400	きれいな矩形
63	P-63	40	なし	-	O-4	S-1	400	きれいな矩形
64	P-64	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
65	P-65	40	なし	-	O-5	S-2	400	きれいな矩形
66	P-66	40	なし	-	O-2	S-1	400	きれいな矩形

塩基性化合物(添加量0．15質量部)：
O-1:N，N-ジブチルアニリン
O-2:2，6－ジイソプロピルアニリン
O-3:ジアザビシクロ[4，3，0]ノネン
O-4:2，4，5－トリフェニルイミダゾール
O-5:トリオクチルアミン

溶剤：
S-1: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)
S-2:γ-ブチロラクトン
S-3:乳酸エチル
S-4:シクロヘキサノン

【０４７９】
【表１０】

実施例	樹脂1		樹脂2		添加剤	溶剤		パターン形状
	種類	質量部	種類	質量部		種類	質量部	
67	N-1	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
68	N-1	20	N-4	20	O-5	S-1	400	きれいな矩形
69	N-2	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
70	N-3	40	なし	-	O-4	S-2	400	きれいな矩形
71	N-4	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
72	N-5	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
73	N-6	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
74	N-7	40	なし	-	O-4	S-2	400	きれいな矩形
75	N-8	40	なし	-	O-5	S-1	400	きれいな矩形
76	N-9	40	なし	-	O-4	S-1	400	きれいな矩形
77	N-10	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形
78	N-11	40	なし	-	O-1	S-1	400	きれいな矩形

架橋剤:ニカラックMX-270(グリコールウリル系架橋剤、三和ケミカル製品)3質量部添加
塩基性化合物(添加量0．15質量部)：
O-1:N，Nージブチルアニリン
O-4:2，4，5－トリフェニルイミダゾール
O-5:トリオクチルアミン

溶剤：
S-1: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)
S-2:γーブチロラクトン

【０４８０】
［参考重合例１］　表１１に示すように、各種の単量体を用いて重合例１または２と同様の手段で重合性スルホン酸塩を用いない樹脂（Ｐ’－１～Ｐ’－５）を合成した。得られた樹脂の繰り返し単位のモル比と質量平均分子量（ＭＷ）を表１１に示した。
【０４８１】

【表１１】

重合例	原料組成						樹脂中の繰返し単位モル比			分子量
	単量体1		単量体2		単量体3		単量体1	単量体2	単量体3	
樹脂名	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%				MW
P'-1	A-1	20	B-1	45	C-1	35	22	45	33	8,200
P'-2	A-2	25	B-1	45	C-1	30	25	44	31	8,900
P'-3	A-3	20	B-1	45	C-1	35	19	46	35	9,000
P'-4	A-4	10	B-1	45	C-1	45	11	46	43	8,500
P'-5	A-1	20	B-1	45	C-2	35	21	45	34	9,200

【０４８２】

［参考重合例２］　表１２に示すように、各種の単量体を用いて重合例１または２と同様の手段で、本発明にかかる重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩ではなく、従来の重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩（ＰＡＧ－Ｃ１，ＰＡＧ－Ｃ２）を用いて樹脂（Ｐ－Ｃ１～Ｐ－Ｃ４）を合成した。得られた樹脂の繰り返し単位のモル比と質量平均分子量（ＭＷ）を表１２に示した。

【０４８３】

【表１２】

重合例	原料組成								樹脂中の繰返し単位モル比				分子量
	単量体1		単量体2		単量体3		単量体4		単量体1	単量体2	単量体3	単量体4	
樹脂名	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%					MW
P-C1	PAG-C1	15	-	-	B-1	45	C-1	40	12	-	46	42	7,700
P-C2	PAG-C2	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	44	43	8,100
P-C3	PAG-C1	20	A-6	30	-	-	C-1	50	17	31	-	52	9,600
P-C4	PAG-C2	20	A-6	25	B-1	25	C-1	30	18	27	26	29	7,400

【０４８４】

［比較例］　参考重合例２で製造した従来型の重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を用いた樹脂、溶剤、並びにその他の添加剤を配合して実施例と同様にレジスト組成物を調合することを試みた。

【０４８５】

多くの樹脂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（ＰＧＭＥＡ）に難溶であり、ＰＧＭＥＡの量を倍にしても完全に溶解することはなかった。溶剤にシクロヘキサノンを使用した場合、溶解した樹脂があったが、これらは実施例と同様にレジスト溶液を調製しパターン形成を実施した。結果を表１３に示した。

【０４８６】

【表１３】

比較例	樹脂1		塩基性化合物	溶剤		レジスト組成物の調合とパターン形状
	種類	質量部		種類	質量部	
1	P-C1	40	O-1	S-1	400	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
2	P-C1	40	O-1	S-1	800	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
3	P-C1	40	O-1	S-4	400	やや歪んだ矩形
4	P-C2	40	O-1	S-1	400	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
5	P-C2	40	O-1	S-1	800	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
6	P-C2	40	O-1	S-4	400	やや歪んだ矩形
7	P-C3	40	O-1	S-1	400	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
8	P-C3	40	O-1	S-1	800	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
9	P-C3	40	O-1	S-4	400	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
10	P-C4	40	O-1	S-1	400	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
11	P-C4	40	O-1	S-1	800	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず
12	P-C4	40	O-1	S-4	400	溶剤に難溶でレジスト組成物調合できず

塩基性化合物（添加量0．15質量部）：
Ｏ－１：Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン

溶剤：
Ｓ－１：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）
Ｓ－４：シクロヘキサノン

【０４８７】

［実施例７９、８０］　参考重合例１で得られた樹脂Ｐ’－１をベース樹脂とし、本発明にかかる重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩を酸発生剤として用いてＰ－１等と同様にレジスト組成物を調製し、他のレジストと同様にパターンを形成し、パターン形状を観察した。いずれのレジスト組成物からも高解像のパターン形状が得られ、基板への密着不良欠陥、成膜不良欠陥、現像欠陥、エッチング耐性不良による欠陥は見られなかった。各レジストの組成及び評価結果を表１４に示した。

【０４８８】

【表１４】

実施例	樹脂1		PAG		添加剤	溶剤		パターン形状
	種類	質量部	種類	質量部		種類	質量部	
79	P'-1	40	PAG-2	2	O-1	S-1	400	きれいな矩形
80	P'-2	40	PAG-3	2	O-1	S-1	400	きれいな矩形

塩基性化合物（添加量0．15質量部）：
Ｏ－１：Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン

溶剤：
Ｓ－１：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）

【産業上の利用可能性】

【０４８９】

本発明に係る樹脂は、フォトレジスト用の光酸発生剤並びにそれ自体でポジ型またはネガ型レジスト樹脂として使用できる。また、これらの樹脂を合成するための重合性含フッ素スルホン酸オニウム塩は他の重合体の製造原料としても有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　雨宮　史尋
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内
(72)発明者　藤原　昌生
埼玉県川越市今福中台２８０５番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内

審査官　久保田　英樹

(56)参考文献　特表平１１－５０２５４３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－２２４５８６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０６７７７７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－２２０９２７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１０２３２３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０６３７２８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１６４３４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０４５６１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　１２／００－３４／０４
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）