

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7684309号  
(P7684309)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類		F I			
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A	
G 0 3 F	7/039(2006.01)	G 0 3 F	7/039	6 0 1	
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038	6 0 1	

請求項の数 5 (全44頁)

(21)出願番号	特願2022-541135(P2022-541135)	(73)特許権者	000106139 サンアプロ株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地
(86)(22)出願日	令和3年6月14日(2021.6.14)	(74)代理人	100118061 弁理士 林 博史
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/022438	(72)発明者	高橋 竜輔 京都市東山区一橋野本町11番地 サン アプロ株式会社内
(87)国際公開番号	WO2022/030107	(72)発明者	木津 智仁 京都市東山区一橋野本町11番地 サン アプロ株式会社内
(87)国際公開日	令和4年2月10日(2022.2.10)	審査官	高橋 純平
審査請求日	令和6年2月14日(2024.2.14)		
(31)優先権主張番号	特願2020-133632(P2020-133632)		
(32)優先日	令和2年8月6日(2020.8.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

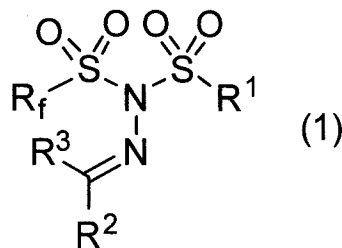
(54)【発明の名称】 非イオン系光酸発生剤、及びフォトリソグラフィ用樹脂組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式(1)で表されるスルホンアミド化合物を含有することを特徴とする非イオン系光酸発生剤(A)。

## 【化1】



[式中、R<sub>f</sub>はフッ素原子、フルオロアルキル基、またはフルオロアリアル基であり、R<sup>1</sup>はフッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリアル基、またはフルオロアリアル基であり、R<sub>f</sub>とR<sup>1</sup>は互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、含ヘテロ原子アリアル基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、またはアリアルスルホニル基であり、R<sup>3</sup>は環状アルキル

基、アリール基、または含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^2$ と $R^3$ は互いに結合して環（ヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成していてもよい。]

【請求項2】

一般式(1)中、 $R^2$ は炭素数1~18のアルキル基、炭素数6~14のアリール基、または炭素数3~14の含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^3$ は炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数6~14のアリール基、または炭素数3~14の含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^2$ と $R^3$ は互いに結合して5~7員環（ヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成する請求項1に記載の非イオン系光酸発生剤(A)。

【請求項3】

一般式(1)中、 $R^2$ は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数3~14の含ヘテロ原子アリール基、炭素数6~10（カルボニル炭素を含まない）のアリールカルボニル基、炭素数1~10（カルボニル炭素を含まない）のアルコキシカルボニル基、または炭素数1~10のアルキルスルホニル基であり、 $R^3$ は炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数6~14のアリール基、または炭素数3~14の含ヘテロ原子アリール基である請求項1に記載の非イオン系光酸発生剤(A)。

【請求項4】

一般式(1)中、 $R_f$ 及び $R^1$ が互いに独立に $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $C_4F_9$ 、または $C_6F_5$ である請求項1~3のいずれかに記載の非イオン系光酸発生剤(A)。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の非イオン系光酸発生剤(A)を含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非イオン系光酸発生剤、及びフォトリソグラフィ用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、紫外線(i線、KrF線)を作用させて超強酸を発生させるのに好適なスルホンアミド化合物を含有する非イオン系光酸発生剤、及び当該非イオン系光酸発生剤を含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物に関する。

【0002】

従前より、半導体の製造に代表される微細加工の分野では、様々な波長の光を用いて望みのパターンをレジストに転写して得るフォトリソグラフィ工程が広く用いられている。レジスト材料としては、例えば、カルボン酸のtert-ブチルエステル、又はフェノールのtert-ブチルカーボネートを有する重合体と光酸発生剤とを含有する樹脂組成物が用いられている。このレジスト材料を溶媒に溶解したものを基板上に塗布し光を照射することで光酸発生剤が分解してトリフルオロメタンスルホン酸等の超強酸(100%硫酸よりも高い酸性度を示す酸)を発生する。さらに露光後加熱(PEB)を行うことで、発生した酸により重合体中のtert-ブチルエステル基、又はtert-ブチルカーボネート基等の酸反応性基が解離し、カルボン酸、またはフェノール性水酸基が形成され、光照射部がアルカリ現像液に易溶性となる。この現象を利用してパターン形成が行われているため、少ない露光量で望むパターンの得られる高感度なレジスト材料の開発が省エネルギー化や工程時間の短縮のため切望されている。

従って高感度なレジスト材料を実現する光酸発生剤としては、高い光分解率及び発生酸がより高い酸強度を持つことが望ましい。

【0003】

以上の理由から、フォトリソグラフィ工程に好ましい光酸発生剤として、トリアリールスルホニウム塩(特許文献1)、ナフタレン骨格を有するフェナシルスルホニウム塩(特許文献2)等のイオン系光酸発生剤、及びオキシムスルホネート構造(特許文献3)、またはナフトイミド構造(特許文献4、特許文献5)等を有する非イオン系光酸発生剤が開示されている。

10

20

30

40

50



はフッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリール基、またはフルオロアリール基であり、 $R_f$ と $R^1$ は互いに結合して環を形成していてもよく、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、含ヘテロ原子アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基であり、 $R^3$ は環状アルキル基、アリール基、または含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^2$ と $R^3$ は互いに結合して環（ヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成していてもよい。]

【発明の効果】

【0012】

本発明の非イオン系光酸発生剤（A）は近紫外線に対し高分解率で超強酸を発生し、レジスト溶媒への溶解性に優れる。また、これを含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物（Q）は、近紫外線に対し高感度である。

10

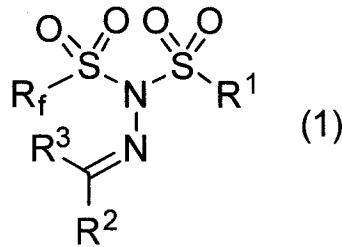
【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の非イオン系光酸発生剤（A）に含有されるスルホンアミド化合物は下記一般式（1）で表される。

【0014】

【化2】



20

【0015】

[式中、 $R_f$ はフッ素原子、フルオロアルキル基、またはフルオロアリール基であり、 $R^1$ はフッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリール基、またはフルオロアリール基であり、 $R_f$ と $R^1$ は互いに結合して環を形成していてもよく、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、含ヘテロ原子アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基であり、 $R^3$ は環状アルキル基、アリール基、または含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^2$ と $R^3$ は互いに結合して環（ヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成していてもよい。]

30

【0016】

一般式（1）中、 $R_f$ は、フッ素原子、フルオロアルキル基、またはフルオロアリール基であり、置換基を有してもよい。 $R_f$ は $R^1$ と結合して環を形成してもよい。

【0017】

フルオロアルキル基とは少なくとも一つの水素がフッ素で置換されたアルキル基であり、炭素数1～10（置換基を含まない。特記なければ以下同じ）のフルオロアルキル基等が挙げられ、直鎖フルオロアルキル基（RF1）、分枝フルオロアルキル基（RF2）、または環状フルオロアルキル基（RF3）等が挙げられる。

40

【0018】

直鎖フルオロアルキル基（RF1）としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデカニル基、ジフルオロメチル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキシル基、ジフルオロ（メトキシカルボニル）メチル基及び2-アダマンチルカルボニロキシ-1,1-ジフルオロエチ

50

ル基等が挙げられる。

【0019】

分枝フルオロアルキル基 (RF2) としては、ヘキサフルオロイソプロピル基、ノナフルオロ-tert-ブチル基及びパーフルオロ-2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

【0020】

環状フルオロアルキル基 (RF3) としては、ヘプタフルオロシクロブチル基、ノナフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基及びパーフルオロ(1-シクロヘキシル)メチル基等が挙げられる。

【0021】

フルオロアリアル基とは少なくとも一つの水素がフッ素で置換されたアリアル基であり、炭素数6~10のフルオロアリアル基 (RF4) 等が挙げられる。

10

【0022】

炭素数6~10のフルオロアリアル基 (RF4) としては、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、3-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル基及び3,5-ビストリフルオロメチルフェニル基等が挙げられる。

【0023】

R<sub>f</sub>のうち、フォトレジストの脱保護能、および原料の入手のしやすさの観点から、直鎖フルオロアルキル基 (RF1)、分岐フルオロアルキル基 (RF2)、及びフルオロアリアル基 (RF4) が好ましく、直鎖フルオロアルキル基 (RF1)、及びフルオロアリアル基 (RF4) がさらに好ましく、トリフルオロメチル基 (CF<sub>3</sub>)、ペンタフルオロエチル基 (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、ヘプタフルオロプロピル基 (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、ノナフルオロブチル基 (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) 及びペンタフルオロフェニル基 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) が特に好ましい。

20

【0024】

一般式(1)中、R<sup>1</sup>はフッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリアル基、またはフルオロアリアル基であり、置換基を有してもよい。

【0025】

アルキル基としては、炭素数1~18の直鎖アルキル基 (RA1)、炭素数1~18の分岐アルキル基 (RA2) 及び炭素数3~18の環状のアルキル基 (RA3) 等が挙げられる。

30

【0026】

直鎖アルキル基 (RA1) としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベンジル基、ベンジロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基、1-メトキシエチル基、トリメチルシロキシメチル基、トリエチルシロキシメチル基及びtert-ブチルジメチルシロキシメチル基等が挙げられる。

【0027】

分岐アルキル基 (RA2) としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、イソヘキシル基、1-メチルブチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、イソデシル基及びイソオクタデシル基等が挙げられる。

40

【0028】

環状アルキル基 (RA3) としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、メンチル基、10-カンファーイル基、オクタヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及び4-ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0029】

フルオロアルキル基としては、上記直鎖フルオロアルキル基 (RF1)、分岐フルオロアルキル基 (RF2) または環状フルオロアルキル基 (RF3) と同様のものが挙げられる。

【0030】

50

アリール基としては炭素数 6 ~ 10 のアリール基 ( R A 4 ) 等が挙げられ、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アズレニル基、2 - トリル基、3 - トリル基、4 - トリル基、2 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2 - ニトロフェニル基、4 - ニトロフェニル基、2 , 4 - キシリル基、2 , 6 - キシリル基、3 , 5 - キシリル基、2 , 4 - ジニトロフェニル基及び 2 , 4 , 6 - メシチル基等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

フルオロアリール基としては、上記フルオロアリール基 ( R F 4 ) と同様のものが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

これらのうち原料の入手性の観点から好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖アルキル基、炭素数 3 ~ 12 の環状アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖フルオロアルキル基 ( R F 1 )、炭素数 6 ~ 8 のアリール基及び炭素数 6 ~ 8 のフルオロアリール基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、10 - カンファール基、トリフルオロメチル基 ( C F 3 )、ペンタフルオロエチル基 ( C 2 F 5 )、ヘプタフルオロプロピル基 ( C 3 F 7 )、ノナフルオロブチル基 ( C 4 F 9 )、フェニル基、4 - トリル基、2 - ニトロフェニル基、4 - ニトロフェニル基、2 , 4 - ジニトロフェニル基及びペンタフルオロフェニル基 ( C 6 F 5 ) であり、特に好ましくはトリフルオロメチル基 ( C F 3 )、ペンタフルオロエチル基 ( C 2 F 5 )、ヘプタフルオロプロピル基 ( C 3 F 7 )、ノナフルオロブチル基 ( C 4 F 9 ) 及びペンタフルオロフェニル基 ( C 6 F 5 ) である。

【 0 0 3 3 】

一般式 ( 1 ) 中、R<sup>2</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、含ヘテロ原子アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基であり、置換基を有してもよい。R<sup>2</sup> は R<sup>3</sup> と結合して環 (ヘテロ原子を含んでいてもよい) を形成してもよい。

【 0 0 3 4 】

アルキル基としては、上記直鎖アルキル基 ( R A 1 )、分枝アルキル基 ( R A 2 ) 及び環状のアルキル基 ( R A 3 ) と同様のものが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基 ( R E 1 ) 等が挙げられ、直鎖、分枝、または環状のアルケニル基 (エテニル、シアノエテニル、ジシアノエテニル、フェニルエテニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテン - 1 - イル、2 - ブテン - 1 - イル、2 - メチル - 2 - プロペニル、1 - シクロペンテン - 1 - イル、1 - シクロヘキセン - 1 - イル、1 - デセン - 1 - イル及びノルボルネニル等) 等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

アルキニル基としては、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基 ( R Y 1 ) 等が挙げられ、直鎖、分枝、又は環状のアルキニル基 (エチニル、1 - プロピン - 1 - イル、2 - プロピン - 1 - イル、1 - ブチン - 1 - イル、2 - ブチン - 1 - イル、3 - ブチン - 1 - イル、1 - ペンチン - 1 - イル、2 - ペンチン - 1 - イル、3 - ペンチン - 1 - イル、4 - ペンチン - 1 - イル、1 - ヘキシン - 1 - イル、3 - メチル - 1 - ブチン - 1 - イル、1 - メチル - 2 - ブチン - 1 - イル、1 - メチル - 3 - ブチン - 1 - イル、1 , 1 - ジメチル - 2 - プロピン - 1 - イル、1 - シクロオクチン - 1 - イル及び 2 - フェニルエチン - 1 - イル等) 等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

アリール基としては炭素数 6 ~ 14 のアリール基 ( R A 5 ) 等が挙げられ、フェニル基、4 - シアノフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、3 - フェナントレニル、9 - フェナントレニル、1 - アズレニル基、2 - フルオレニル基、9' , 9' - ジメチル - 2 - フルオレニル基及び 9' , 9' - ビストリフルオロメチル - 2 - フルオレニル基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0038】

含ヘテロ原子アリール基としては、炭素数3～14の含ヘテロ原子アリール基(RA6)等が挙げられ、酸素、窒素及び硫黄からなる群から一つ以上のヘテロ原子を含有するフランニル基、チエニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、チオフエニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾピラニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インドリル基、インドレニル基、ナフトチアゾリル基、ナフトオキサゾリル基、キサントニル基、チオキサントニル基、フェノキサチエニル基、ジベンゾ-p-ジオキシニル基、チアントレニル基、キサントニル基、チオキサントニル基、アントラキノニル基、ジベンゾフラニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基及びクマリニル基等が挙げられる。

10

## 【0039】

アルキルカルボニル基としては、炭素数1～10(カルボニル炭素を含まない)のアルキルカルボニル基(RC1)等が挙げられ、直鎖または分枝アルキルカルボニル基(アセチル、プロピオニル、ブタノイル、2-メチルプロピオニル、ペンタノイル、2-メチルブタノイル、3-メチルブタノイル、2,2-ジメチルプロパノイル、オクタノイル、2-エチルヘキサノイル及びデカノイル等)等が挙げられる。

## 【0040】

アリールカルボニル基としては、炭素数6～10(カルボニル炭素を含まない)のアリールカルボニル基(RC2)等が挙げられ、ベンゾイル基、ナフトイル基、4-トルイル基等が挙げられる。

20

## 【0041】

アルコキシカルボニル基としては、炭素数1～10(カルボニル炭素を含まない)のアルコキシカルボニル基(RC3)等が挙げられ、直鎖または分枝アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、tert-アミロキシカルボニル、オクチロキシカルボニル、2-エチルヘキシロキシカルボニル及びベンジロキシカルボニル(Cbz)等)等が挙げられる。

## 【0042】

アリールオキシカルボニル基としては、炭素数6～10(カルボニル上の炭素を含まない)のアリールオキシカルボニル基(RC4)等が挙げられ、フェノキシカルボニル基、2-トリルオキシカルボニル基、4-トリルオキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基、4-クロロフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基、2-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。

30

## 【0043】

アルキルスルホニル基としては、炭素数1～10のアルキルスルホニル基(RC5)等が挙げられ、直鎖又は分枝アルキルスルホニル基(メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、sec-ブチルスルホニル、tert-ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、イソペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、tert-ペンチルスルホニル、オクチルスルホニル、デシルスルホニル、トルフルオロメタンスルホニル、ペンタフルオロエタンスルホニル、ノナフルオロブタンスルホニル及びパーフルオロオクタンスルホニル等)等が挙げられる。

40

## 【0044】

アリールスルホニル基としては、炭素数6～10のアリールスルホニル基(RC6)(ベンゼンスルホニル、2-トルエンスルホニル、4-トルエンスルホニル、2-ニトロベンゼンスルホニル、4-ニトロベンゼンスルホニル、2,4-ジニトロベンゼンスルホニル、2-メシチレンスルホニル、4-ブチルベンゼンスルホニル、4-tert-ブチルベンゼンスルホニル、ナフチルスルホニル、ペンタフルオロベンゼンスルホニル及び3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニル等)等が挙げられる。

50

## 【 0 0 4 5 】

一般式 ( 1 ) 中、 $R^3$  は環状アルキル基、アリール基または含ヘテロ原子アリール基であり、置換基を有してもよい。

## 【 0 0 4 6 】

環状アルキル基としては、炭素数 3 ~ 12 の環状のアルキル基 (  $RA7$  ) 等が挙げられ、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、ノルボルニル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、メンチル基、10 - カンファール基、オクタヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及び 4 - ヘキシルシクロヘキシル基等が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

アリール基としては、上記アリール基 (  $RA5$  ) と同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

含ヘテロ原子アリール基としては、上記含ヘテロ原子アリール基 (  $RA6$  ) と同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 4 9 】

上記アリール基 (  $RA5$  ) 及び含ヘテロ原子アリール基 (  $RA6$  ) の置換基としては、後述する (  $R^6$  ) に挙げたものと同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

一般式 ( 1 ) 中、 $R^3$  は上記環状アルキル基 (  $RA7$  )、アリール基 (  $RA5$  ) 及び含ヘテロ原子アリール基 (  $RA6$  ) の炭素上の適当な位置で  $R^2$  と結合し、環状構造を形成することができ、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

## 【 0 0 5 1 】

一般式 ( 1 ) 中、前述の  $R^2$  及び  $R^3$  のうち、原料の入手性、合成容易性及び安定性の観点から、好ましくは以下 ( a ) 及び ( b ) が挙げられる。

## 【 0 0 5 2 】

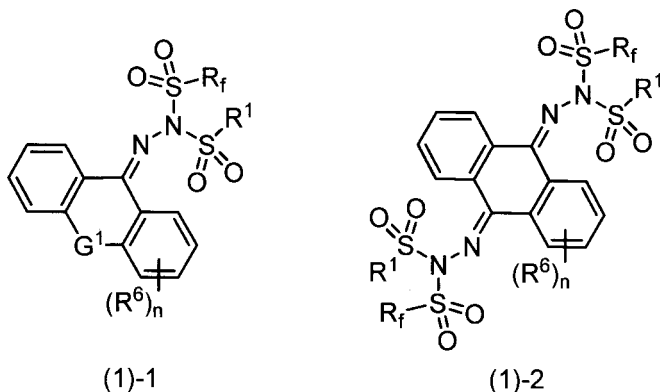
( a ) : 一般式 ( 1 ) 中、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、または炭素数 3 ~ 14 の含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^3$  は炭素数 3 ~ 12 の環状アルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、または炭素数 3 ~ 14 の含ヘテロ原子アリール基であり、 $R^2$  と  $R^3$  は互いに結合して 5 ~ 7 員環 ( ヘテロ原子を含んでいてもよい ) を形成する。

好ましくは下記一般式 ( 1 ) - 1、( 1 ) - 2、および ( 2 ) - 1 ~ ( 2 ) - 5 が挙げられる。さらに好ましくは、一般式 ( 1 ) - 1 および ( 2 ) - 1 ~ ( 2 ) - 5 である。

一般式 ( 1 ) - 2 中、複数の  $R^1$  は互いに独立である。

## 【 0 0 5 3 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 5 4 】

10

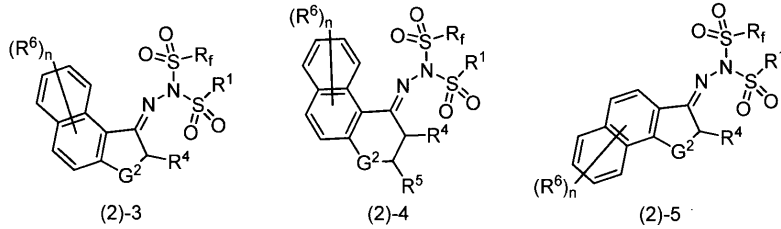
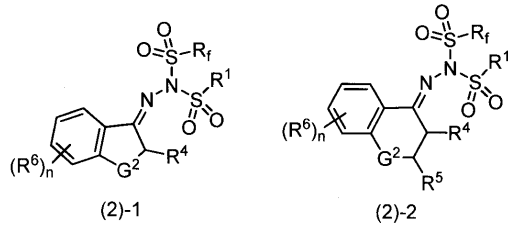
20

30

40

50

## 【化4】



10

## 【0055】

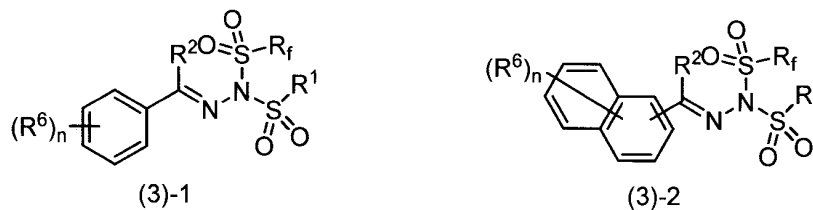
(b)：一般式(1)中、 $R^2$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数3～14の含ヘテロ原子アリール基、炭素数6～10(カルボニル炭素を含まない)のアリールカルボニル基、炭素数1～10(カルボニル炭素を含まない)のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10のアルキルスルホニル基であり、 $R^3$ は炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数6～14のアリール基、または炭素数3～14の含ヘテロ原子アリール基である。

20

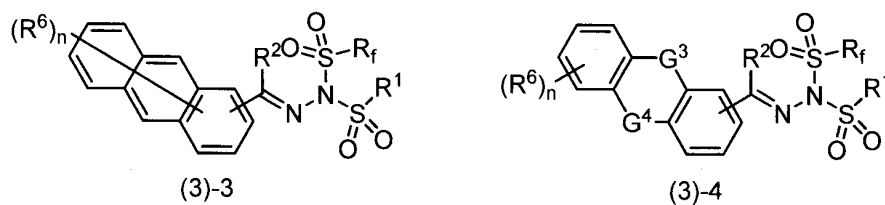
好ましくは下記一般式(3)-1～(3)-4、(4)-1および(4)-2が挙げられる。さらに好ましくは、一般式(3)-1、(3)-2、(3)-4、(4)-1および(4)-2である。なお、 $R^2$ は上記の基から選ばれる基である。

## 【0056】

## 【化5】



30

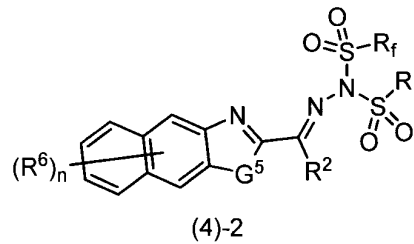
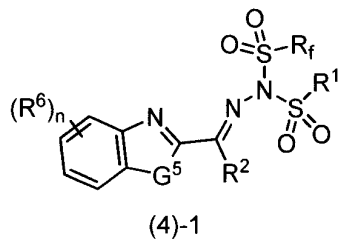


40

## 【0057】

50

## 【化6】



## 【0058】

一般式(1)-1中、 $G^1$ は、 $R^2$ と $R^3$ が結合して環を形成する基であり、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NR^7-$ 等が挙げられ、 $R^7$ は炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、メシル基、ベンゼンスルホニル基、トシル基、またはノシル基であり、原料の入手性、合成の容易性の観点から好ましくは炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、アセチル基、ベンゾイル基であり、さらに好ましくはメチル基、フェニル基である。

## 【0059】

一般式(2)-1~(2)-5中、 $G^2$ は、 $R^2$ と $R^3$ が結合して環を形成する基であり、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NR^8-$ 等が挙げられ( $R^8$ は上記 $R^7$ と同様である)、 $R^8$ は原料の入手性、合成の容易性の観点から好ましくは炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、アセチル基、ベンゾイル基である。

## 【0060】

一般式(2)-1~(2)-5中、 $R^4$ 及び $R^5$ は、 $R^2$ と $R^3$ が結合して形成した環の水素原子または置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~14のアリール基(RA5)、ハロゲン原子等が挙げられ、合成の容易性の観点から好ましくは水素原子、炭素数1~6の直鎖アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子である。

## 【0061】

上記ハロゲン原子としては、後述する( $R^6$ )に挙げたものと同様のものが挙げられる。

## 【0062】

一般式(3)-4中、 $G^3$ と $G^4$ は縮合環を構成する基であり、その組み合わせを( $G^3$ ,  $G^4$ )と表す時、( $-O-$ ,  $-O-$ )、( $-S-$ ,  $-S-$ )、( $-C(O)-$ ,  $-O-$ )、( $-C(O)-$ ,  $-S-$ )、( $-C(O)-$ ,  $-C(O)-$ )、( $-CH=CH-$ , 単結合)、( $-O-$ , 単結合)、( $-S-$ , 単結合)、( $-CH_2-$ , 単結合)または( $-C(O)-$ , 単結合)等が挙げられる。

## 【0063】

一般式(4)-1及び(4)-2中、 $G^5$ は $-CMe_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NR^9-$ であり( $Me$ はメチル基を表し、 $R^9$ は上記 $R^7$ と同様である)、 $R^9$ は原料の入手性、合成の容易性の観点から好ましくは炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、アセチル基、ベンゾイル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

## 【0064】

上記一般式中、( $R^6$ ) $_n$ は上記アリール基(RA5)または含ヘテロ原子アリール基(RA6)上の任意の位置の互いに独立なn個(nは0~8の整数)の置換基であり、互いに結合して環を形成してもよく、アルキル基、フルオロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、含ヘテロ原子アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、アルキルカーボネート基、アリールカーボネート基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基及びハロゲン原子等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

一般式 ( 1 ) - 1、( 1 ) - 2 及び ( 2 ) - 1 ~ ( 2 ) - 5 中、( R<sup>6</sup> ) の置換位置は一般式 ( 1 ) 中、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> が結合して形成される構造を母骨格とみなして決定し、一般式 ( 3 ) - 1 ~ ( 3 ) - 4、( 4 ) - 1 及び ( 4 ) - 2 中、( R<sup>6</sup> ) の置換位置は一般式 ( 1 ) 中、R<sup>3</sup> を母骨格とみなして決定する。

## 【 0 0 6 6 】

( R<sup>6</sup> ) の、アルキル基としては、上記直鎖アルキル基 ( R A 1 )、分枝アルキル基 ( R A 2 )、環状アルキル基 ( R A 3 ) と同様のものが挙げられ、原料の入手性、合成の容易性の観点から好ましくは炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分枝、又は環状のアルキル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基である。

10

## 【 0 0 6 7 】

( R<sup>6</sup> ) の、フルオロアルキル基としては、上記直鎖フルオロアルキル基 ( R F 1 )、分枝フルオロアルキル基 ( R F 2 )、環状フルオロアルキル基 ( R F 3 ) と同様のものが挙げられ、原料の入手性、合成の容易性の観点から好ましくは炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分枝、又は環状のフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基及びヘキサフルオロイソプロピル基である。

## 【 0 0 6 8 】

( R<sup>6</sup> ) の、アルケニル基としては、上記アルケニル基 ( R E 1 ) と同様のものが挙げられる。

20

## 【 0 0 6 9 】

( R<sup>6</sup> ) の、アルキニル基としては、上記アルキニル基 ( R Y 1 ) と同様のものが挙げられ、合成の容易性の観点から、1-プロピン-1-イル基、1-ブチン-1-イル基、1-ペンチン-1-イル基、2-フェニルエチン-1-イル基が好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

( R<sup>6</sup> ) の、アリール基としては、上記アリール基 ( R A 5 ) と同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

( R<sup>6</sup> ) の、含ヘテロ原子アリール基としては、上記含ヘテロ原子アリール基 ( R A 6 ) と同様のものが挙げられる。

30

## 【 0 0 7 2 】

( R<sup>6</sup> ) の、アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基 ( R C 7 ) 等が挙げられ、直鎖、分枝または環状アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、フェノキシ、トリルオキシ、ベンジロキシ、デシルオキシ、ナフトキシ、メトキシメトキシ、エトキシメトキシ、2-メトキシエトキシ、1-メトキシエトキシ、ベンジロキシメトキシ、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、トリイソプロピルシロキシ及びtert-ブチルジメチルシロキシ等) 等であり、合成の容易性の観点から好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチロキシ、ヘキシロキシ、ベンジロキシ及びtert-ブチルジメチルシロキシである。

40

## 【 0 0 7 3 】

( R<sup>6</sup> ) の、アルキルチオ基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオ基 ( R C 8 ) 等が挙げられ、直鎖、分枝または環状アルキルチオ基 (メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、tert-ペンチルチオ、フェニルチオ、トリルチオ、ベンジルチオ、オクチルチオ、デシルチオ及びナフチルチオ等) 等であり、合成の容易性の観点から好ましくはメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、オクチルチオ、フェニルチオ

50

である。

【0074】

(R<sup>6</sup>)の、アルキルカルボニル基としては、上記アルキルカルボニル基(RC1)と同様のものが挙げられ、合成の容易性の観点から好ましくはアセチル、プロピオニル、ブタノイル、2-メチルブタノイル及び2,2-ジメチルプロパノイルである。

【0075】

(R<sup>6</sup>)の、アリールカルボニル基としては、上記アリールカルボニル基(RC2)と同様のものが挙げられる。

【0076】

(R<sup>6</sup>)の、アルコキシカルボニル基としては、上記アルコキシカルボニル基(RC3)と同様のものが挙げられ、合成の容易性の観点から好ましくはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、tert-アミロキシカルボニル、及び2-エチルヘキシロキシカルボニルである。

10

【0077】

(R<sup>6</sup>)の、アリールオキシカルボニル基としては、上記アリールオキシカルボニル基(RC4)と同様のものが挙げられる。

【0078】

(R<sup>6</sup>)の、アルキルカルボニロキシ基としては、炭素数1~10(カルボニル炭素を含まない)のアルキルカルボニロキシ基(RC9)等が挙げられ、直鎖または分枝アルキルカルボニロキシ基(アセトキシ、エチルカルボニロキシ、プロピルカルボニロキシ、イソプロピルカルボニロキシ、ブチルカルボニロキシ、イソブチルカルボニロキシ、sec-ブチルカルボニロキシ、tert-ブチルカルボニロキシ、ペンチルカルボニロキシ、ヘキシルカルボニロキシ、オクチルカルボニロキシ、2-エチルヘキシルカルボニロキシ、デシルカルボニロキシ及びベンジルカルボニロキシ等)等であり、原料の入手性の観点から好ましくはアセトキシ、エチルカルボニロキシ、プロピルカルボニロキシ、イソプロピルカルボニロキシ、ブチルカルボニロキシ、イソブチルカルボニロキシ、sec-ブチルカルボニロキシ、tert-ブチルカルボニロキシ、ペンチルカルボニロキシ、ヘキシルカルボニロキシ及び2-エチルヘキシルカルボニロキシである。

20

【0079】

(R<sup>6</sup>)の、アリールカルボニロキシ基としては、炭素数6~10(カルボニル炭素を含まない)のアリールカルボニロキシ基(RC10)等が挙げられ、フェニルカルボニロキシ基、1-ナフチルカルボニロキシ基、2-ナフチルカルボニロキシ基、1-アズレニルカルボニロキシ基、2-トリルカルボニロキシ基、3-トリルカルボニロキシ基、4-トリルカルボニロキシ基、2-クロロフェニルカルボニロキシ基、3-クロロフェニルカルボニロキシ基、4-クロロフェニルカルボニロキシ基、2,4-キシリルカルボニロキシ基、2,6-キシリルカルボニロキシ基、3,5-キシリルカルボニロキシ基、2,4,6-メシチルカルボニロキシ基、3,5-ピストリフルオロメチルフェニルカルボニロキシ基及びペンタフルオロフェニルカルボニロキシ基等が挙げられる。

30

【0080】

(R<sup>6</sup>)の、アルキルカーボネート基としては、炭素数1~10(カルボニル炭素を含まない)のアルキルカーボネート基(RC11)等が挙げられ、メチルカーボネート基、エチルカーボネート基、プロピルカーボネート基、2-プロピルカーボネート基、ブチルカーボネート基、2-ブチルカーボネート基、イソブチルカーボネート基、tert-ブチルカーボネート基、tert-アミルカーボネート基、ベンジルカーボネート基、2-エチルヘキシルカーボネート基及びメンチルカーボネート基等であり、原料の入手性の観点から好ましくはメチルカーボネート基、エチルカーボネート基、プロピルカーボネート基、イソプロピルカーボネート基、ブチルカーボネート基、イソブチルカーボネート基、tert-ブチルカーボネート基、tert-アミルカーボネート基、2-エチルヘキシルカーボネート基である。

40

50

## 【 0 0 8 1 】

( R <sup>6</sup> ) の、アリールカーボネート基としては、炭素数 6 ~ 1 0 ( カルボニル炭素を含まない ) のアリールカーボネート基 ( R C 1 2 ) 等が挙げられ、フェニルカーボネート基、1 - ナフチルカーボネート基、2 - ナフチルカーボネート基、1 - アズレニルカーボネート基、2 - トリルカーボネート基、3 - トリルカーボネート基、4 - トリルカーボネート基、2 - クロロフェニルカーボネート基、3 - クロロフェニルカーボネート基、4 - クロロフェニルカーボネート基、2 , 4 - キシリルカーボネート基、2 , 6 - キシリルカーボネート基、3 , 5 - キシリルカーボネート基、2 , 4 , 6 - メシチルカーボネート基、3 , 5 - ビストリフルオロメチルフェニルカーボネート基及びペンタフルオロフェニルカーボネート基等が挙げられる。

10

## 【 0 0 8 2 】

( R <sup>6</sup> ) の、アルキルスルホニル基としては、上記アルキルスルホニル基 ( R C 5 ) と同様のものが挙げられ、原料の入手性の観点から好ましくはメチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ノナフルオロブタンスルホニル及びパーフルオロオクタンスルホニルである。

## 【 0 0 8 3 】

( R <sup>6</sup> ) の、アリールスルホニル基としては、上記アリールスルホニル基 ( R C 6 ) と同様のものが挙げられ、原料の入手性の観点から好ましくはベンゼンスルホニル、4 - トルエンスルホニル、2 - ニトロベンゼンスルホニル及びペンタフルオロベンゼンスルホニルである。

20

## 【 0 0 8 4 】

( R <sup>6</sup> ) の、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、原料の入手性及び合成の容易性の観点から好ましくはフッ素原子、塩素原子及び臭素原子である。

## 【 0 0 8 5 】

上記化合物において、立体構造 ( E , Z ) については、どちらか一方であっても、混合物であってもよい。

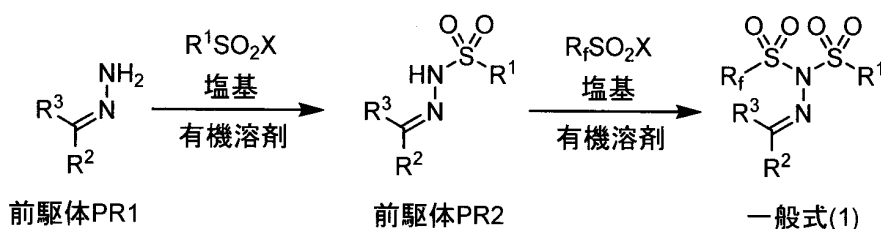
## 【 0 0 8 6 】

本発明の非イオン系光酸発生剤 ( A ) に含有されるスルホンアミド化合物の合成方法は目的物を合成できれば特に限定はされないが、例えば、一般式 ( 1 ) の化合物は以下に述べる方法で製造できる。

30

## 【 0 0 8 7 】

## 【 化 7 】



40

## 【 0 0 8 8 】

上記の反応式中、R <sup>1</sup> ~ R <sup>3</sup> 及び R <sub>f</sub> は一般式 ( 1 ) における定義に同じである。

第 1 段目の反応は、前駆体 ( P R 1 ) 、 R <sup>1</sup> S O <sub>2</sub> X で表されるスルホン酸ハロゲン化物等価体、塩基 ( 炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、ルチジン、2 , 6 - ジターシャリーブチルピリジン、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジアザビシクロウンデセン ( D B U ) 、テトラメチルピペリジン ( T M P ) 、テトラメチルグアニジン ( T M G ) 、ヘキサメチルジシラザン ( H M D S ) 、カリウムターシャリーブトキシド、リチウム

50

ジイソプロピルアミド、ナトリウムヘキサメチルジシラザン等)を有機溶剤(トルエン、酢酸ブチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンズトリフルオリド等)や水中、-78~還流条件で5分~3時間反応させる。反応完了後、析出する固体をろ過するか適当な溶剤で抽出することで前駆体(PR2)が得られる。(PR2)は必要に応じて再結晶するか溶剤で洗浄して精製することができる。場合により未精製のまま引き続く反応を行うこともできる。

【0089】

第2段目の反応は、前駆体(PR2)、 $R_fSO_2X$ で表されるスルホン酸ハロゲン化物等価体、塩基(炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、2,6-ジターシャリーブチルピリジン、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、TMP、TMG、HMDS、カリウムターシャリーブトキシド、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムビスヘキサメチルジシラザン等)を有機溶剤(トルエン、酢酸ブチル、アセトニトリル、DMF、DMAC、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンズトリフルオリド等)中、-78~30で5分~3時間反応させる。反応完了後、析出する固体をろ過するか適当な溶剤で抽出し揮発分を留去することで固体の一般式(1)のスルホンアミド化合物が得られる。得られた固体は、必要に応じてカラムクロマトグラフィー、有機溶剤で洗浄、再結晶などで精製することができる。

10

【0090】

本発明の非イオン系光酸発生剤(A)は、光照射によって超強酸が発生することから、フォトリソグラフィ用樹脂組成物(レジスト)用途に好適である。

20

【0091】

本発明の非イオン系光酸発生剤(A)は、レジスト材料への溶解を容易にするため、あらかじめ反応を阻害しない溶剤に溶かしておいてもよい。

【0092】

レジスト材料への溶解を容易にする溶剤としては、カーボネート(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等)、エステル(酢酸エチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン及び $\gamma$ -カプロラクトン等)、エーテル(エチ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エチルエーテル、ジエレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等)、及びエーテルエステル(エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びジエレングリコールモノブチルエーテルアセテート等)等が挙げられる。

30

【0093】

溶剤を使用する場合、溶剤の使用割合は、本発明の非イオン系光酸発生剤(A)100重量部に対して、15~1000重量部が好ましく、30~500重量部がさらに好ましい。

【0094】

本発明のフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)は、非イオン系光酸発生剤(A)を必須成分として含むため、紫外線照射及び露光後加熱(PEB)を行うことで、露光部と未露光部の現像液に対する溶解性に差がつく。非イオン系光酸発生剤(A)は1種単独、又は2種以上を組み合わせ使用することも、スルホニウム塩等のイオン系光酸発生剤と併用することもできる。

40

フォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)としては、ネガ型化学増幅樹脂(QN)と非イオン系光酸発生剤(A)との混合物;及びポジ型化学増幅樹脂(QP)と非イオン系光酸発生剤(A)との混合物が挙げられる。

【0095】

ネガ型化学増幅樹脂(QN)としては、フェノール性水酸基含有樹脂(QN1)と架橋剤(QN2)から構成される。

50

## 【 0 0 9 6 】

フェノール性水酸基含有樹脂（QN1）としてはフェノール性水酸基を含有している樹脂であれば特に制限はなく、例えば、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体、フェノール/キシリレングリコール縮合樹脂、クレゾール/キシリレングリコール縮合樹脂、フェノール性水酸基を含有するポリイミド、フェノール性水酸基を含有するポリアミック酸、フェノール-ジシクロペンタジエン縮合樹脂が用いられる。これらのなかでも、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体、フェノール/キシリレングリコール縮合樹脂が好ましい。尚、これらのフェノール性水酸基含有樹脂（QN1）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

10

## 【 0 0 9 7 】

上記ノボラック樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを触媒の存在下で縮合させることにより得ることができる。

上記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、1-ナフトール、2-ナフトールが挙げられる。

20

また、上記アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

## 【 0 0 9 8 】

上記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノール/ナフトール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂が挙げられる。

## 【 0 0 9 9 】

また、上記フェノール性水酸基含有樹脂（QN1）には、成分の一部としてフェノール性低分子化合物が含有されていてもよい。

30

上記フェノール性低分子化合物としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,3-ビス[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]ベンゼン、4,6-ビス[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]-1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-[4-[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]フェニル]エタン、1,1,2,2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、4,4'-{1-[4-[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン}ビスフェノールが挙げられる。これらのフェノール性低分子化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

40

## 【 0 1 0 0 】

このフェノール性低分子化合物のフェノール性水酸基含有樹脂（QN1）中における含有割合は、フェノール性水酸基含有樹脂（QN1）を100重量%とした場合、40重量%以下であることが好ましく、1~30重量%がさらに好ましい。

## 【 0 1 0 1 】

フェノール性水酸基含有樹脂（QN1）の重量平均分子量は、得られる絶縁膜の解像性、熱衝撃性、熱安定性、残膜率等の観点から、2000以上であることが好ましく、200

50

0 ~ 20000 がさらに好ましい。

また、ネガ型化学増幅樹脂 (QN) 中におけるフェノール性水酸基含有樹脂 (QN1) の含有割合は、溶剤を除いた組成物の全体を 100 重量%とした場合に、30 ~ 90 重量%であることが好ましく、40 ~ 80 重量%がさらに好ましい。このフェノール性水酸基含有樹脂 (QN1) の含有割合が 30 ~ 90 重量%である場合には、感光性絶縁樹脂組成物を用いて形成された膜がアルカリ水溶液による十分な現像性を有しているため好ましい。

【0102】

架橋剤 (QN2) としては、非イオン系光酸発生剤 (A) から発生した強酸によりフェノール性水酸基含有樹脂 (QN1) を架橋し得る化合物であれば特に限定されない。

【0103】

架橋剤 (QN2) としては、例えば、ビスフェノール A 系エポキシ化合物、ビスフェノール F 系エポキシ化合物、ビスフェノール S 系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、オキセタン化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物及びカルボキシメチル基含有フェノール化合物が挙げられる。

【0104】

これら架橋剤 (QN2) のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物及びアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、メトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物及びメトキシメチル基含有ウレア化合物等がさらに好ましい。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

【0105】

架橋剤 (QN2) の含有量は、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤及び現像性の観点から、フェノール性水酸基含有樹脂 (QN1) 中の全酸性官能基に対して、通常、5 ~ 60 モル%であり、10 ~ 50 モル%が好ましく、15 ~ 40 モル%がさらに好ましい。

【0106】

ポジ型化学増幅樹脂 (QP) としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、又はスルホン基等の 1 種以上の酸性官能基を含有するアルカリ可溶性樹脂 (QP1)、及び (QP1) 中の酸性官能基の水素原子の一部あるいは全部を、酸解離性基で置換した保護基導入樹脂 (QP2) が挙げられる。

保護基導入樹脂 (QP2) は、それ自体としてはアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性である。

なお、酸解離性基とは非イオン系光酸発生剤 (A) から発生した超強酸の存在下で解離することができる基である。

【0107】

アルカリ可溶性樹脂 (QP1) としては、例えば、フェノール性水酸基含有樹脂 (QP11)、カルボキシル基含有樹脂 (QP12)、及びスルホン酸基含有樹脂 (QP13) 等が挙げられる。

フェノール性水酸基含有樹脂 (QP11) としては、上記水酸基含有樹脂 (QN1) と同

10

20

30

40

50

じものが使用できる。

【0108】

カルボキシル基含有樹脂（QP12）としては、カルボキシル基を有するポリマーであれば特に制限はなく、例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー（Va）と、必要により疎水基含有ビニルモノマー（Vb）とをビニル重合することで得られる。

【0109】

カルボキシル基含有ビニルモノマー（Va）としては、例えば、不飽和モノカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、クロトン酸および桂皮酸等〕、不飽和多価（2～4価）カルボン酸〔（無水）マレイン酸、イタコン酸、フマル酸およびシトラコン酸等〕、不飽和多価カルボン酸アルキル（炭素数1～10のアルキル基）エステル〔マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステルおよびシトラコン酸モノアルキルエステル等〕、並びにこれらの塩〔アルカリ金属塩（ナトリウム塩およびカリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩およびマグネシウム塩等）、アミン塩およびアンモニウム塩等〕が挙げられる。

10

これらのうち重合性、及び入手のしやすさの観点から不飽和モノカルボン酸が好ましく、（メタ）アクリル酸がさらに好ましい。

【0110】

疎水基含有ビニルモノマー（Vb）としては、（メタ）アクリル酸エステル（Vb1）、及び芳香族炭化水素モノマー（Vb2）等が挙げられる。

【0111】

（メタ）アクリル酸エステル（Vb1）としては、アルキル基の炭素数1～20のアルキル（メタ）アクリレート〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレートおよび2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等〕および脂環基含有（メタ）アクリレート〔ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シジクロペンテニル（メタ）アクリレートおよびイソボルニル（メタ）アクリレート等〕等が挙げられる。

20

【0112】

芳香族炭化水素モノマー（Vb2）としては、例えば、スチレン骨格を有する炭化水素モノマー〔スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレンおよびベンジルスチレン等〕およびビニルナフタレンが挙げられる。

30

【0113】

カルボキシル基含有樹脂（QP12）における、（Va）/（Vb）の仕込みモノマーモル比は、通常10～100/0～90であり、現像性の観点から10～80/20～90が好ましく、25～85/15～75がさらに好ましい。

【0114】

スルホン酸基含有樹脂（QP13）としては、スルホン酸基を有するポリマーであれば特に制限はなく、例えば、スルホン酸基含有ビニルモノマー（Vc）と、必要により疎水基含有ビニルモノマー（Vb）とをビニル重合することで得られる。

40

疎水基含有ビニルモノマー（Vb）としては、上記と同じものが使用できる。

【0115】

スルホン酸基含有ビニルモノマー（Vc）としては、例えば、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらの塩が挙げられる。塩としてはアルカリ金属（ナトリウムおよびカリウム等）塩、アルカリ土類金属（カルシウムおよびマグネシウム等）塩、第1～3級アミン塩、アンモニウム塩および第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0116】

スルホン酸基含有樹脂（QP13）における、（Vc）/（Vb）の仕込みモノマーモル

50

比は、通常 10 ~ 100 / 0 ~ 90 であり、現像性の観点から 10 ~ 80 / 20 ~ 90 が好ましく、25 ~ 85 / 15 ~ 75 がさらに好ましい。

【0117】

アルカリ可溶性樹脂 (QP1) の HLB 値は、アルカリ可溶性樹脂 (QP1) の樹脂骨格によって好ましい範囲が異なるが、4 ~ 19 が好ましく、5 ~ 18 がさらに好ましく、6 ~ 17 が特に好ましい。

HLB 値が 4 以上であれば現像を行う際に、現像性がさらに良好であり、19 以下であれば硬化物の耐水性がさらに良好である。

【0118】

なお、本発明における HLB 値は、小田法による HLB 値であり、親水性 - 疎水性バランス値のことであり、有機化合物の有機性の値と無機性の値との比率から計算することができる。

10

< HLB の評価方法 >

HLB = 10 × 無機性 / 有機性

また、無機性の値及び有機性の値は、文献「界面活性剤の合成とその応用」(槇書店発行、小田、寺村著)の 501 頁; または、「新・界面活性剤入門」(藤本武彦著、三洋化成工業株式会社発行)の 198 頁に詳しく記載されている。

【0119】

保護基導入樹脂 (QP2) 中の酸解離性基としては、置換メチル基、1 - 置換エチル基、1 - 分枝アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基及び環式酸解離性基等を挙げることができる。これらは 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0120】

置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、tert - ブトキシカルボニルメチル基が挙げられる。

30

【0121】

1 - 置換エチル基としては、例えば、1 - メトキシエチル基、1 - メチルチオエチル基、1, 1 - ジメトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、1 - エチルチオエチル基、1, 1 - ジエトキシエチル基、1 - エトキシプロピル基、1 - プロポキシエチル基、1 - シクロヘキシルオキシエチル基、1 - フェノキシエチル基、1 - フェニルチオエチル基、1, 1 - ジフェノキシエチル基、1 - ベンジルオキシエチル基、1 - ベンジルチオエチル基、1 - シクロプロピルエチル基、1 - フェニルエチル基、1, 1 - ジフェニルエチル基、1 - メトキシカルボニルエチル基、1 - エトキシカルボニルエチル基、1 - プロポキシカルボニルエチル基、1 - イソプロポキシカルボニルエチル基、1 - ブトキシカルボニルエチル基、1 - tert - ブトキシカルボニルエチル基が挙げられる。

40

【0122】

1 - 分枝アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、1, 1 - ジメチルプロピル基、1 - メチルブチル基、1, 1 - ジメチルブチル基が挙げられる。

【0123】

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、ジイソプロピルメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、ジ - t

50

tert - ブチルメチルシリル基、トリ - tert - ブチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基が挙げられる。

【0124】

ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、tert - ブチルジメチルゲルミル基、ジ - tert - ブチルメチルゲルミル基、トリ - tert - ブチルゲルミル基、ジメチルフェニルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基が挙げられる。

10

【0125】

アルコキシカルボニル基としては、例えば、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、tert - ブトキシカルボニル基が挙げられる。

【0126】

アシル基としては、例えば、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、p - トルエンシルホニル基、メシル基が挙げられる。

20

【0127】

環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4 - メトキシシクロヘキシル基、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 - プロモテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3 - テトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシド基が挙げられる。

30

【0128】

これらの酸解離性基のうち、tert - ブチル基、ベンジル基、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、トリメチルシリル基、tert - ブトキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニルメチル基、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及びテトラヒドロチオフラニル基が好ましい。

【0129】

保護基導入樹脂(QP2)における酸解離性基の導入率{保護基導入樹脂(QP2)中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合}は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが10~100%が好ましく、15~100%がさらに好ましい。

40

【0130】

保護基導入樹脂(QP2)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は1,000~150,000が好ましく、3,000~100,000がさらに好ましい。

【0131】

また、保護基導入樹脂(QP2)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常1~10であり、1~5が好ましい。

【0132】

50

フォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)の固形分の重量に基づく非イオン系光酸発生剤(A)の含有量は、0.001~20重量%が好ましく、0.01~15重量%がさらに好ましく、0.05~7重量%が特に好ましい。

0.001重量%以上であれば紫外線に対する感度がさらに良好に発揮でき、20重量%以下であればアルカリ現像液に対し不溶部分の物性がさらに良好に発揮できる。

#### 【0133】

本発明のフォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)を用いたレジストは、露光後のパターンの形状や経時変化等を改善する目的で、クエンチャー(酸拡散制御剤)を含有していても良い。クエンチャーとしては、非イオン系光酸発生剤(A)が発生する酸より大きい $pK_a$ を示す塩基性サイトを持つ化合物であれば特に限定されない。例えば、公知のアミン類(トリペンチルアミン、トリスプロパノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン等)、公知のピリジン類(ピリジン、2,6-ルチジン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2,6-ジフェニルピリジン等)、公知のアニリン類(2,6-ジイソプロピルアニリン等)、公知のイミダゾール類(2,4,5-トリフェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等)、及び露光時に分解して弱酸を発生する公知のオニウムと弱酸アニオンとの塩類(安息香酸トリフェニルスルホニウム、サリチル酸トリフェニルスルホニウム、3,5-ビストリフルオロメチル安息香酸トリフェニルスルホニウム、ペンタフルオロ安息香酸ジフェニルヨードニウム、4-フルオロ安息香酸-4-イソブチル-4'-トリルヨードニウム等)が挙げられる。クエンチャーの含有量は、非イオン系光酸発生剤(A)の含有量に依存するが、フォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)の全固形分に対して5重量%以下であり、好ましくは3重量%以下である。5重量%を超えると露光時に発生した酸の有効濃度が減少し、現像後にパターンが得られない問題がある。

#### 【0134】

本発明のフォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)を用いたレジストは、例えば、所定の有機溶剤に溶解(無機微粒子を含んだ場合は溶解と分散)した樹脂溶液を、スピコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、スクリーン印刷等公知の方法を用いて基板に塗布後、加熱又は熱風吹き付けにより溶剤を乾燥させることで形成することができる。

#### 【0135】

フォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)を溶解させる有機溶剤(レジスト溶媒)としては、樹脂組成物を溶解させることができ、樹脂溶液をスピコート等に適用できる物性(粘度等)に調整できるものであれば特に限定されない。例えば、N-メチルピロリドン、DMF、ジメチルスルホキシド、トルエン、エタノール、シクロヘキサノン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン及びキシレン等の公知の溶媒が使用できる。

これらの溶剤のうち、乾燥温度等の観点から、沸点が200以下のもの(トルエン、エタノール、シクロヘキサノン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン及びキシレン)が好ましく、単独又は2種類以上組み合わせで使用することもできる。

有機溶剤を使用する場合、溶剤の配合量は、特に限定されないが、フォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)の固形分の重量に基づいて、通常30~1,000重量%が好ましく、40~900重量%がさらに好ましく、50~800重量%が特に好ましい。

#### 【0136】

塗布後の樹脂溶液の乾燥条件は、使用する溶剤により異なるが好ましくは50~200で1~30分の範囲で実施され、乾燥後のフォトリソグラフィー用樹脂組成物(Q)の残留溶剤量(重量%)等で適宜決定する。

#### 【0137】

基板にレジストを形成した後、配線パターン形状の光照射を行う。その後、露光後加熱(

PEB)を行った後に、アルカリ現像を行い、配線パターンを形成する。

【0138】

光照射する方法として、配線パターンを有するフォトリソマスクを介して活性光線により、レジストの露光を行う方法が挙げられる。光照射に用いる活性光線としては、本発明のフォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)中の非イオン系光酸発生剤(A)を分解させることができれば特に制限はない。

活性光線としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハロゲンランプ、電子線照射装置、X線照射装置、レーザー(アルゴンレーザー、アルゴン・フッ素(ArF)エキシマレーザー、クリプトン・フッ素(KrF)エキシマレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、LED、ヘリウムカドミウムレーザー等)等がある。これらのうち、好ましくは高圧水銀灯、超高圧水銀灯、LED及びクリプトン・フッ素(KrF)エキシマレーザーである。

10

【0139】

露光後加熱(PEB)の温度としては、通常40~200であって、50~190が好ましく、60~180がさらに好ましい。40未満では脱保護反応、又は架橋反応が十分にできないため、紫外線照射部と紫外線未照射部の溶解性に差が不足しパターンが形成できず、200より高いと生産性が低下する問題がある。

加熱時間としては、通常0.5~120分であり、0.5分未満では時間と温度の制御が困難で、120分より大きいと生産性が低下する問題がある。

【0140】

アルカリ現像する方法としては、アルカリ現像液を用いて配線パターン形状に溶解除去する方法が挙げられる。アルカリ現像液としては、フォトリソグラフィ用樹脂組成物(Q)の紫外線照射部と紫外線未照射部の溶解性に差ができる条件であれば特に制限はない。アルカリ現像液としては水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム及びテトラメチルアンモニウム塩水溶液等がある。

20

これらアルカリ現像液は水溶性の有機溶剤を加えてもよい。水溶性の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、THF、N-メチルピロリドン等がある。

【0141】

現像方法としては、アルカリ現像液を用いたディップ方式、シャワー方式、及びスプレー方式があるが、スプレー方式が好ましい。

30

現像液の温度は、好ましくは25~40で使用される。現像時間は、レジストの厚さに応じて適宜決定される。

【実施例】

【0142】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

【0143】

<製造例1>

<9-フルオレノンヒドラゾン[前駆体(P1)]の合成>

40

9-フルオレノン原料として、文献(Angew. Chem., Int. Ed., 2019, 58, 8762.)に記載の方法に従って前駆体(P1)を得た。

【0144】

<製造例2>

<2-ブチル-9-フルオレノンヒドラゾン[前駆体(P2)]の合成>

2-ブチル-9-フルオレノン原料に、再表2014/084269に記載の方法と同様にしてアルキル化体を得た。

次いで、得られたアルキル化体を用いて製造例1に記載の方法に従って前駆体(P2)を得た。

【0145】

50

< 製造例 3 >

< 9 ( 1 0 H ) - アントラセノンヒドラゾン [ 前駆体 ( P 3 ) ] の合成 >

アントロンを原料に、文献 ( Chem . Sci . , 2 0 1 1 , 2 , 2 0 2 9 . ) に記載の方法と同様にして前駆体 ( P 3 ) を得た。

【 0 1 4 6 】

< 製造例 4 >

< チオキサントンヒドラゾン [ 前駆体 ( P 4 ) ] の合成 >

チオキサントンを原料として、文献 ( Angew . Chem . , Int . Ed . , 2 0 1 0 , 4 9 , 6 5 8 0 . ) に記載の合成法に従って前駆体 ( P 4 ) を合成した。

【 0 1 4 7 】

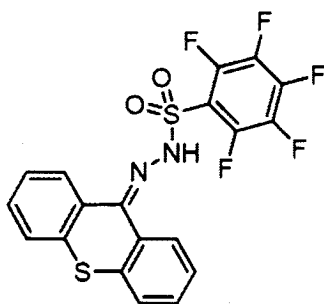
< 製造例 5 >

< 前駆体 ( P 5 ) の合成 >

製造例 4 で合成した前駆体 ( P 4 ) をジクロロメタンに分散し、 - 7 8 に冷却したスラリーにトリエチルアミンを滴下し、5 分間攪拌した。次いでペンタフルオロベンゼンスルホン酸クロリドを滴下し 1 時間攪拌後、0 まで昇温した。脱イオン水を入れて反応停止後、析出した固体をろ過して減圧乾燥することで下記式の前駆体 ( P 5 ) を得た。

【 0 1 4 8 】

【 化 8 】



**P5**

【 0 1 4 9 】

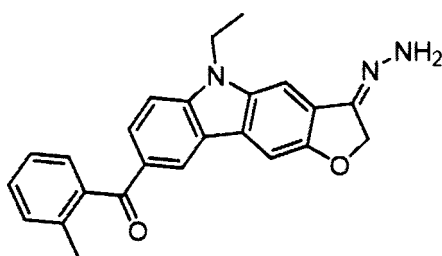
< 製造例 6 >

< 前駆体 ( P 6 ) の合成 >

4 - ヒドロキシカルバゾールを原料として、文献 ( J . Photopolym . Sci . Technol . , 2 0 1 8 , 3 1 , 3 7 . ) に記載の方法に従ってケトン体を合成した。次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 6 ) を得た。

【 0 1 5 0 】

【 化 9 】



**P6**

【 0 1 5 1 】

< 製造例 7 >

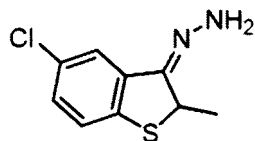
< 前駆体 ( P 7 ) の合成 >

特開 2 0 1 0 - 0 2 4 2 9 0 に記載の方法に従って対応するケトン体を合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 7 ) を得た。

【 0 1 5 2 】

【 化 1 0 】



**P7**

10

【 0 1 5 3 】

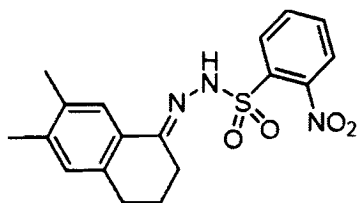
< 製造例 8 >

< 前駆体 ( P 8 ) の合成 >

6, 7 - ジメチル - 1 - テトラロンを原料として、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸クロリドを 2 - ニトロベンゼンスルホニルクロリドとしたこと以外は製造例 1 次いで製造例 5 と同様にすることで下記式の前駆体 ( P 8 ) を得た。

【 0 1 5 4 】

【 化 1 1 】



**P8**

20

30

【 0 1 5 5 】

< 製造例 9 >

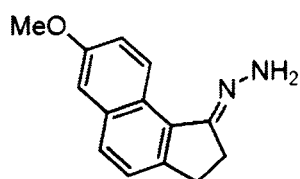
< 前駆体 ( P 9 ) の合成 >

6 - メトキシ - 2 - ナフタレンプロピオン酸を原料として、文献 ( S y n t h e s i s , 2 0 0 5 , 1 7 8 9 . ) に記載の方法に従って、ケトン体である 2, 3 - ジヒドロ - 7 - メトキシ - 1 H - ベンズ [ e ] インデン - 1 - オンを合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 9 ) を得た。

【 0 1 5 6 】

【 化 1 2 】



**P9**

40

【 0 1 5 7 】

50

## &lt; 製造例 10 &gt;

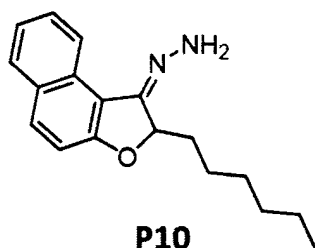
## &lt; 前駆体 ( P 1 0 ) の合成 &gt;

2 - ナフトール及び 2 - ブロモオクタン酸エチルを原料として、特開 2 0 1 1 - 2 0 9 7 1 9 に記載の方法に従って、ケトン体である 2 - ヘキシルナフト [ 2 , 1 - b ] フラン - 1 ( 2 H ) - オンを合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 0 ) を得た。

【 0 1 5 8 】

【 化 1 3 】



10

【 0 1 5 9 】

## &lt; 製造例 11 &gt;

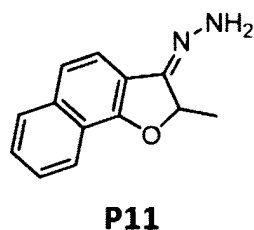
## &lt; 前駆体 ( P 1 1 ) の合成 &gt;

1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸メチル及び 2 - ブロモプロピオン酸メチルを原料として、文献 ( Synthetic Communications , 2 0 1 2 , 4 2 , 9 8 9 . ) に記載の方法に従って、ケトン体である 2 - メチルナフト [ 1 , 2 - b ] フラン - 3 ( 2 H ) - オンを合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 1 ) を得た。

【 0 1 6 0 】

【 化 1 4 】



30

【 0 1 6 1 】

## &lt; 製造例 12 &gt;

## &lt; 前駆体 ( P 1 2 ) の合成 &gt;

ジフェニルスルフィド及びヘプタノイルクロリドを原料に、溶媒をジクロロメタンにしたこと以外は特開 2 0 0 9 - 2 4 2 4 6 9 に記載の方法に従って、ケトン体である 1 - [ 4 - ( フェニルチオ ) フェニル ] - 1 - ヘプタノン

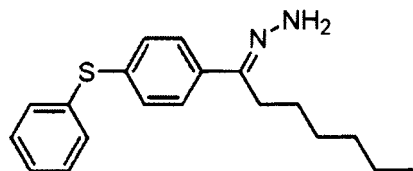
を合成した。次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 2 ) を得た。

【 0 1 6 2 】

40

50

## 【化 1 5】

**P12**

## 【0 1 6 3】

10

&lt; 製造例 1 3 &gt;

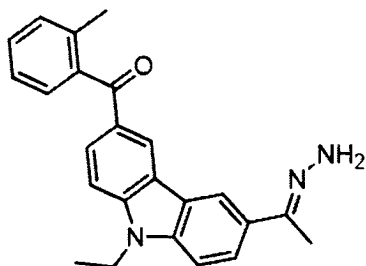
&lt; 前駆体 ( P 1 3 ) の合成 &gt;

9 - エチルカルバゾールを原料として、特開 2 0 0 9 - 2 4 2 4 6 9 に記載の方法に従って、対応するケトン体を合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 3 ) を得た。

## 【0 1 6 4】

## 【化 1 6】

**P13**

20

## 【0 1 6 5】

30

&lt; 製造例 1 4 &gt;

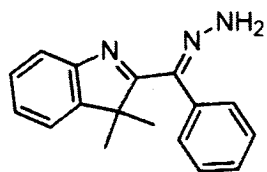
&lt; 前駆体 ( P 1 4 ) の合成 &gt;

特開 2 0 1 6 - 1 1 3 5 0 4 に記載の方法に従って、2 - ベンジル - 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドールを合成し、さらに文献 ( Chem . Sci . , 2 0 1 6 , 7 . 3 4 6 . ) に記載の方法に従って対応するケトン体を合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 4 ) を得た。

## 【0 1 6 6】

## 【化 1 7】

**P14**

40

## 【0 1 6 7】

&lt; 製造例 1 5 &gt;

&lt; 前駆体 ( P 1 5 ) の合成 &gt;

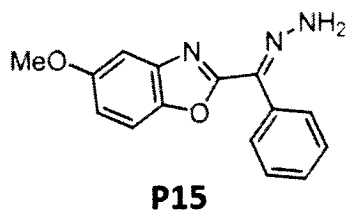
50

2 - アミノ - 4 - メトキシフェノール及び 2, 2 - ジブロモアセトフェノン ( 文献 *C h e m . A s i a n J . , 2 0 1 2 , 7 , 2 2 4 0 .* に従って合成 ) を原料に、文献 ( *J . O r g . C h e m . , 2 0 1 6 , 8 1 . 5 1 .* ) に記載の方法に従ってケトン体である 2 - ベンゾイル - 5 - メトキシ - 1 , 3 - ベンゾオキサゾールを合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 5 ) を得た。

【 0 1 6 8 】

【 化 1 8 】



10

【 0 1 6 9 】

< 製造例 1 6 >

< 前駆体 ( P 1 6 ) の合成 >

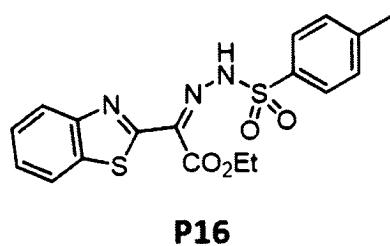
ベンゾチアゾール及びクロログリオキシル酸エチルを原料に、文献 ( *S y n t h e s i s , 2 0 1 1 , 1 6 3 3 .* ) に記載の方法に従って対応するケトン体を合成し、さらに製造例 1 に記載の方法に従って対応するヒドラゾン体を合成した。

20

次いで、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸クロリドを p - トルエンスルホン酸クロリドにしたこと以外は製造例 5 と同様にすることで下記式の前駆体 ( P 1 6 ) を得た。

【 0 1 7 0 】

【 化 1 9 】



30

【 0 1 7 1 】

< 製造例 1 7 >

< 前駆体 ( P 1 7 ) の合成 >

ベンゾチアゾール及び 4 - シアノベンゾイルクロリドを原料として、文献 ( *S y n l e t t , 2 0 1 3 , 2 4 , 2 2 3 3 .* ) に記載の方法に従って、ケトン体である 4 - ( 2 - ベンゾチアゾリルカルボニル ) ベンゾニトリルを合成した。

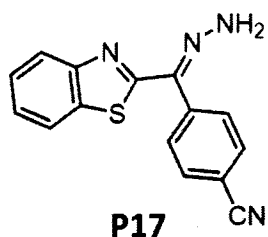
40

次いで、得られたケトン体を用いて製造例 1 に記載の方法に従って下記式の前駆体 ( P 1 7 ) を得た。

【 0 1 7 2 】

50

## 【化20】



10

## 【0173】

&lt;製造例18&gt;

&lt;前駆体(P18)の合成&gt;

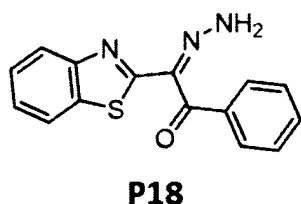
2-アミノベンゼンチオール及び3-(ジメチルアミノ)-1-フェニル-2-プロペン-1-オンを原料として、文献(Green Chem., 2016, 18, 402.)に記載の方法に従って、ケトン体である1-(2-ベンゾチアゾイル)-2-フェニル-1,2-エタンジオンを合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例1に記載の方法に従って下記式の前駆体(P18)を得た。

## 【0174】

20

## 【化21】



## 【0175】

30

&lt;製造例19&gt;

&lt;前駆体(P19)の合成&gt;

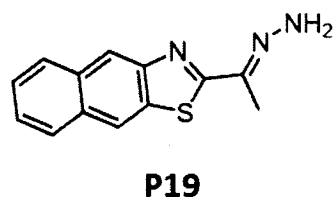
3-アミノ-2-ナフタレンチオールを原料として、WO2015/087094に記載の方法に従って、ケトン体である2-アセチルナフト[2,3-d]チアゾールを合成した。

次いで、得られたケトン体を用いて製造例1に記載の方法に従って下記式の前駆体(P19)を得た。

## 【0176】

## 【化22】

40



## 【0177】

&lt;実施例1&gt;

&lt;化合物(A1)の合成&gt;

製造例1で合成した前駆体(P1)10部をジクロロメタン350部に分散し0に冷却

50

したスラリーに 2, 6 - ジ - t e r t - ブチルピリジン 30 部を滴下し、5 分間攪拌した。次いでトリフルオロメタンスルホン酸無水物 35 部を滴下し 1 時間攪拌した。反応液に脱イオン水を加えて反応を停止し、有機層を脱イオン水で 3 回洗浄した。有機層を濃縮することで黄色固体の化合物 (A 1) 18 部を得た。

【0178】

<実施例 2>

<化合物 (A 2) の合成>

製造例 1 で合成した前駆体 (P 1) を原料に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物をノナフルオロブタンスルホン酸無水物 72 部としたこと以外実施例 1 と同様にするこ

10

【0179】

<実施例 3>

<化合物 (A 3) の合成>

製造例 1 で合成した前駆体 (P 1) を原料に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物をペンタフルオロベンゼンスルホン酸クロリド 30 部としたこと以外は実施例 1 と同様

【0180】

<実施例 4>

<化合物 (A 4) の合成>

製造例 1 で合成した前駆体 (P 1) を原料に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物をペルフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホニルジフルオライド 36 部としたこと以外

20

【0181】

<実施例 5>

<化合物 (A 5) の合成>

製造例 2 で合成した前駆体 (P 2) を原料に、実施例 1 と同様にするこ

【0182】

<実施例 6>

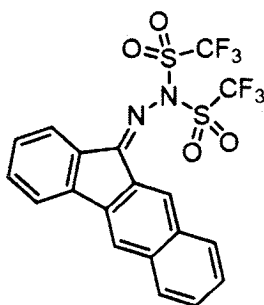
<化合物 (A 6) の合成>

11H - ベンゾ [b] フルオレン - 11 - オンを原料に製造例 1 に記載の方法に従って合成した前駆体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にするこ

30

【0183】

【化 23】



**A6**

40

【0184】

<実施例 7>

<化合物 (A 7) の合成>

製造例 3 で合成した前駆体 (P 3) 10 部をジクロロメタン 320 部に分散し 0 に冷却

50

したスラリーにN - エチルジイソプロピルアミン19部を滴下し、5分間攪拌した。次いでトリフルオロメタンスルホン酸無水物33部を滴下し1時間攪拌した。反応液に脱イオン水を加えて反応を停止し、有機層を脱イオン水で3回洗浄した。有機層を濃縮することで黄褐色固体の化合物(A7)16部を得た。

**【0185】**

<実施例8~実施例10>

<化合物(A8)~(A10)の合成>

対応する原料から製造例1または3に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は、実施例7に記載の合成法と同様にすることで、化合物(A8)~(A10)を合成した。

**【0186】**

<実施例11>

<化合物(A11)の合成>

製造例4で合成した前駆体(P4)を原料に、実施例7と同様にすることで化合物(A11)14部を得た。

**【0187】**

<実施例12>

<化合物(A12)の合成>

製造例5で合成した前駆体(P5)10部、ジクロロメタンを150部、N - エチルジイソプロピルアミンを4.2部、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を7.4部にしたこと以外は実施例7と同様にすることで化合物(A12)10部を得た。

**【0188】**

<実施例13及び14>

<化合物(A13)及び(A14)の合成>

対応する原料から製造例4に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は、実施例7に記載の合成法と同様にすることで、化合物(A13)及び(A14)を合成した。

**【0189】**

<実施例15>

<化合物(A15)の合成>

対応する原料(製造例4に記載の方法に従って合成)からペンタフルオロベンゼンスルホン酸クロリドをメタンスルホニルクロリドにして製造例5に記載の方法と同様に合成した前駆体を用いた以外は実施例7と同様にすることで、化合物(A15)10部を得た。

**【0190】**

<実施例16~実施例22>

<化合物(A16)~(A22)の合成>

対応する原料から製造例1または4に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は、実施例1または7に記載の合成法と同様にすることで、化合物(A16)~(A22)を合成した。

**【0191】**

<実施例23>

<化合物(A23)の合成>

製造例6で合成した前駆体(P6)を原料に、実施例1に記載の合成法と同様にすることで下記式の化合物(A23)10部を得た。

**【0192】**

10

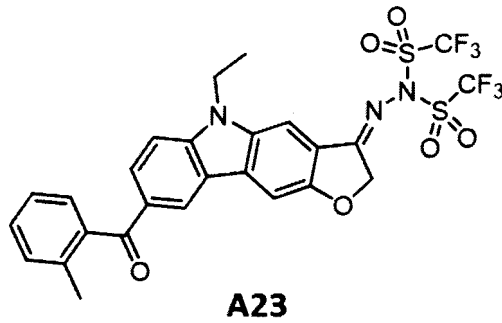
20

30

40

50

## 【化 2 4】



10

## 【0193】

&lt;実施例 2 4 &gt;

&lt;化合物 (A 2 4) の合成 &gt;

製造例 7 で合成した前駆体 (P 7) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 (A 2 4) 1 6 部を得た。

## 【0194】

&lt;実施例 2 5 &gt;

&lt;化合物 (A 2 5) の合成 &gt;

前駆体 (P 1) を製造例 8 で合成した前駆体 (P 8) 1 0 部、ジクロロメタンを 1 8 0 部、2, 6 - ジ - tert - ブチルピリジンを 7 . 7 部、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を 9 . 1 部にしたこと以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 (A 2 5) 1 1 部を得た。

20

## 【0195】

&lt;実施例 2 6 及び 2 7 &gt;

&lt;化合物 (A 2 6) 及び (A 2 7) の合成 &gt;

対応する原料から製造例 1 に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 (A 2 6) 及び (A 2 7) を合成した。

## 【0196】

&lt;実施例 2 8 及び 2 9 &gt;

&lt;化合物 (A 2 8) 及び (A 2 9) の合成 &gt;

対応する原料から製造例 7 に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は実施例 2 4 と同様にすることで化合物 (A 2 8) 及び (A 2 9) を合成した。

30

## 【0197】

&lt;実施例 3 0 &gt;

&lt;化合物 (A 3 0) の合成 &gt;

製造例 9 で合成した前駆体 (P 9) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 (A 3 0) 1 5 部を得た。

## 【0198】

&lt;実施例 3 1 &gt;

&lt;化合物 (A 3 1) の合成 &gt;

対応する原料から製造例 7 に記載の方法に従って合成した前駆体を原料として、トリフルオロメタンスルホン酸無水物をヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸フルオリド 6 1 部としたこと以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 (A 3 1) 3 5 部を得た。

40

## 【0199】

&lt;実施例 3 2 &gt;

&lt;化合物 (A 3 2) の合成 &gt;

製造例 1 0 で合成した前駆体 (P 1 0) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 (A 3 2) 1 4 部を得た。

## 【0200】

50

<実施例 33 >

<化合物 (A33) の合成 >

2 - ナフトール及び 2 - クロロプロピオニルクロリドを用いて製造例 10 に記載の方法に従って合成した前駆体を原料に用いた以外は実施例 32 と同様にすることで化合物 (A33) 16 部を得た。

【0201】

<実施例 34 ~ 実施例 36 >

<化合物 (A34) ~ (A36) の合成 >

対応する原料から製造例 7 に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は実施例 24 と同様にすることで化合物 (A34 ~ A36) を合成した。

【0202】

<実施例 37 >

<化合物 (A37) の合成 >

製造例 11 で合成した前駆体 (P11) を原料に、実施例 2 に記載の合成法と同様にすることで化合物 (A37) 22 部を得た。

【0203】

<実施例 38 >

<化合物 (A38) の合成 >

2 - プロモプロピオン酸メチルを 2 - プロモオクタン酸メチルにして製造例 11 に記載の方法と同様に合成した前駆体を用いた以外は実施例 37 と同様にすることで化合物 (A38) 12 部を得た。

【0204】

<実施例 39 >

<化合物 (A39) の合成 >

前駆体 (P1) をベンゾフェノンヒドラゾンにしたこと以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 (A39) 18 部を得た。

【0205】

<実施例 40 >

<化合物 (A40) の合成 >

製造例 12 で合成した前駆体 (P12) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 (A40) 12 部を得た。

【0206】

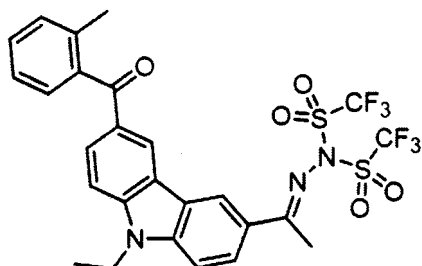
<実施例 41 >

<化合物 (A41) の合成 >

製造例 13 で合成した前駆体 (P13) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで下記式の化合物 (A41) 10 部を得た。

【0207】

【化25】



**A41**

【0208】

10

20

30

40

50

< 実施例 4 2 ~ 実施例 4 4 >

< 化合物 ( A 4 2 ) ~ ( A 4 4 ) の合成 >

対応する原料から製造例 1 に記載の方法に従って合成した前駆体を用いて、実施例 1 または 2 に記載の合成法と同様にすることで化合物 ( A 4 2 ~ A 4 4 ) を合成した。

【 0 2 0 9 】

< 実施例 4 5 及び 4 6 >

< 化合物 ( A 4 5 ) 及び ( A 4 6 ) の合成 >

対応する原料から製造例 1 2 に記載の方法に従って合成した前駆体を用いた以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 ( A 4 5 ) 及び ( A 4 6 ) を合成した。

【 0 2 1 0 】

< 実施例 4 7 >

< 化合物 ( A 4 7 ) の合成 >

製造例 1 4 で合成した前駆体 ( P 1 4 ) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 ( A 4 7 ) 1 2 部を得た。

【 0 2 1 1 】

< 実施例 4 8 >

< 化合物 ( A 4 8 ) の合成 >

製造例 1 5 で合成した前駆体 ( P 1 5 ) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 ( A 4 8 ) 1 3 部を得た。

【 0 2 1 2 】

< 実施例 4 9 >

< 化合物 ( A 4 9 ) の合成 >

前駆体 ( P 1 ) を製造例 1 6 で合成した前駆体 ( P 1 6 ) 1 0 部、ジクロロメタンを 1 7 0 部、2, 6 - ジ - tert - ブチルピリジンを 7 . 1 部、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を 8 . 4 部にしたこと以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 ( A 4 9 ) 1 1 部を得た。

【 0 2 1 3 】

< 実施例 5 0 >

< 化合物 ( A 5 0 ) の合成 >

製造例 1 7 で合成した前駆体 ( P 1 7 ) を原料に、実施例 1 に記載の合成法と同様にすることで化合物 ( A 5 0 ) 1 4 部を得た。

【 0 2 1 4 】

< 実施例 5 1 >

< 化合物 ( A 5 1 ) の合成 >

製造例 1 8 で合成した前駆体 ( P 1 8 ) を原料に、実施例 2 に記載の合成法と同様にすることで化合物 ( A 5 1 ) 1 8 部を得た。

【 0 2 1 5 】

< 実施例 5 2 >

< 化合物 ( A 5 2 ) の合成 >

ベンゾチアゾールを 1 - メチルベンゾイミダゾールにして製造例 1 6 に記載の方法と同様に合成したヒドラゾン体 ( 前駆体 ) を用いた以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 ( A 5 2 ) 1 5 部を得た。

【 0 2 1 6 】

< 実施例 5 3 >

< 化合物 ( A 5 3 ) の合成 >

2 - アミノ - 4 - メトキシフェノールを 3 - アミノ - 2 - ナフトールにして製造例 1 5 に記載の方法と同様に合成した前駆体を用いた以外は実施例 1 と同様にすることで化合物 ( A 5 3 ) 1 2 部を得た。

【 0 2 1 7 】

< 実施例 5 4 >

10

20

30

40

50

<化合物(A54)の合成>

製造例19で合成した前駆体(P19)を原料に、実施例1に記載の合成法と同様にすることで化合物(A54)13部を得た。

【0218】

化合物(A1)~(A54)の構造及び性状を表1~表4に記載した。

【0219】

【表1】

実施例	一般式	R <sub>f</sub>	R <sup>1</sup>	(R <sup>6</sup> ) <sub>n</sub>	G <sup>1</sup>	化合物	性状
実施例1	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	単結合	A1	黄色固体
実施例2	(1)-1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	(なし)	単結合	A2	黄色固体
実施例3	(1)-1	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	(なし)	単結合	A3	黄色固体
実施例4	(1)-1	-(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		(なし)	単結合	A4	黄色固体
実施例5	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2- <sup>n</sup> Bu	単結合	A5	黄色固体
実施例6	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	化合物A6を参照	単結合	A6	橙色固体
実施例7	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	-CH <sub>2</sub> -	A7	黄褐色固体
実施例8	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	A8	黄褐色固体
実施例9	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	-O-	A9	黄色固体
実施例10	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	3-MeO	-O-	A10	黄褐色固体
実施例11	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	-S-	A11	黄色固体
実施例12	(1)-1	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	(なし)	-S-	A12	黄色固体
実施例13	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2- <sup>i</sup> Pr	-S-	A13	黄褐色固体
実施例14	(1)-1	F	F	2,4-Et <sub>2</sub>	-S-	A14	黄褐色固体
実施例15	(1)-1	CF <sub>3</sub>	Me	2-CF <sub>3</sub>	-S-	A15	黄色固体
実施例16	(1)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	-NMe-	A16	黄色固体
実施例17	(1)-1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	(なし)	-NPh-	A17	黄赤色固体
実施例18	(1)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	(なし)	A18	黄褐色固体
実施例19	(1)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	2- <sup>t</sup> Bu	(なし)	A19	黄褐色固体

【0220】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例	一般式	R <sub>f</sub>	R <sup>1</sup>	(R <sup>6</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	G <sup>2</sup>	化合物	性状
実施例20	(2)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	H	H	-CH <sub>2</sub> -	A20	白色固体
実施例21	(2)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	<sup>n</sup> Bu	H	-CH <sub>2</sub> -	A21	白色固体
実施例22	(2)-1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	(なし)	H	H	-O-	A22	淡黄色固体
実施例23	(2)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	化合物A23を参照	H	H	-O-	A23	橙色固体
実施例24	(2)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	5-Cl	Me	H	-S-	A24	淡黄色固体
実施例25	(2)-2	CF <sub>3</sub>	2-NO <sub>2</sub> -Ph	6,7-Me <sub>2</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> -	A25	乳白色固体
実施例26	(2)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	7-MeS	H	H	-CH <sub>2</sub> -	A26	淡褐色固体
実施例27	(2)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	6-MeO	H	Ph	-O-	A27	黄色固体
実施例28	(2)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	7-MeO	H	H	-S-	A28	淡黄色固体
実施例29	(2)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	7-Cl	Me	H	-NMe-	A29	淡褐色固体
実施例30	(2)-3	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	7-MeO	H	H	-CH <sub>2</sub> -	A30	淡褐色固体
実施例31	(2)-3	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	(なし)	H	H	-O-	A31	黄色固体
実施例32	(2)-3	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	<sup>n</sup> Hex	H	-O-	A32	黄色固体
実施例33	(2)-3	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Me	H	-O-	A33	黄褐色固体
実施例34	(2)-3	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	H	H	-S-	A34	黄色固体
実施例35	(2)-4	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Me	Me	-S-	A35	褐色固体
実施例36	(2)-5	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	H	H	-O-	A36	黄色固体
実施例37	(2)-5	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	(なし)	Me	H	-O-	A37	黄色固体
実施例38	(2)-5	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	<sup>n</sup> Hex	H	-O-	A38	黄色固体

10

20

【0221】

【表 3】

実施例	一般式	R <sub>f</sub>	R <sup>1</sup>	(R <sup>6</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>	G <sup>3</sup> , G <sup>4</sup>	R <sup>3</sup> 結合位置	化合物	性状
実施例39	(3)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Ph	(なし)	1位	A39	白色固体
実施例40	(3)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	<sup>n</sup> Hex	(なし)	1位	A40	乳白色固体
実施例41	(3)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	化合物A41を参照	Me	(なし)	3位	A41	黄褐色固体
実施例42	(3)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	6-MeO	Me	(なし)	2位	A42	淡褐色固体
実施例43	(3)-2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	(なし)	Ph	(なし)	2位	A43	乳白色固体
実施例44	(3)-3	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	<sup>n</sup> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(なし)	1位	A44	黄褐色固体
実施例45	(3)-4	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Ph	-O-, 単結合	2位	A45	黄色固体
実施例46	(3)-4	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-CH <sub>2</sub> -, 単結合	2位	A46	黄色固体

30

【0222】

[表3中、R<sup>3</sup>結合位置とは、一般式(1)中、R<sup>3</sup>-CR<sup>2</sup>=Nで表されるR<sup>3</sup>と結合する炭素の結合位置を表す。]

【0223】

【表 4】

実施例	一般式	R <sub>f</sub>	R <sup>1</sup>	(R <sup>6</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>	G <sup>5</sup>	化合物	性状
実施例47	(4)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Ph	-CMe <sub>2</sub> -	A47	淡黄色固体
実施例48	(4)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	5-MeO	Ph	-O-	A48	淡黄色固体
実施例49	(4)-1	CF <sub>3</sub>	4-Me-Ph	(なし)	CO <sub>2</sub> Et	-S-	A49	淡褐色固体
実施例50	(4)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-S-	A50	淡黄色固体
実施例51	(4)-1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	(なし)	Bz	-S-	A51	黄褐色固体
実施例52	(4)-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	CO <sub>2</sub> Et	-NMe-	A52	淡黄色固体
実施例53	(4)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Ph	-O-	A53	黄褐色固体
実施例54	(4)-2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(なし)	Me	-S-	A54	淡褐色固体

40

【0224】

50

表 1 ~ 表 4 中、H は水素原子、Me はメチル基、Et はエチル基、Pr はプロピル基、Bu はブチル基、Hex はヘキシル基、Ph はフェニル基、Bz はベンゾイル基を表す。

【0225】

< 比較例 1 >

< イオン系光酸発生剤[化合物(A'1)]の合成 >

トリフェニルスルホニウムブロミド 10 部をクロロホルム 109 部に分散し、ナトリウムビストリフルオロメタンスルホンアミド 9.3 部と脱イオン水 109 部を加えた。1 時間激しく攪拌した後静置して分離した水層を取り除き、さらに 2 回有機層を水洗した。有機層を濃縮し減圧乾燥器で乾燥することで比較例のイオン系光酸発生剤[化合物(A'1)] 13 部を得た。

【0226】

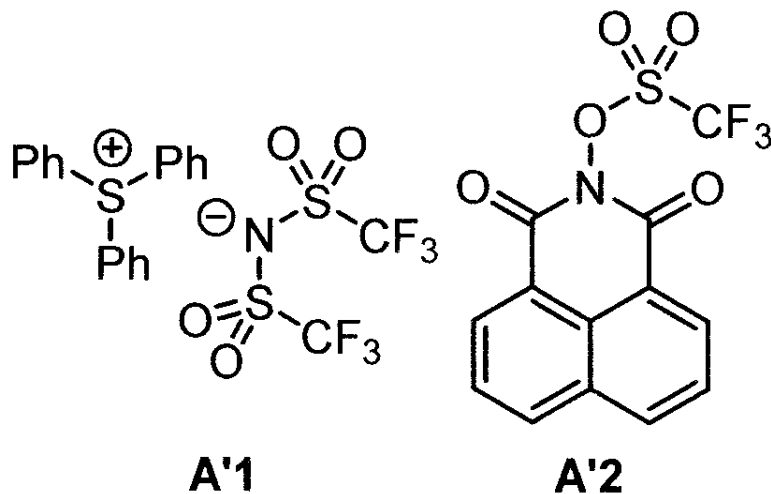
< 比較例 2 >

< 非イオン系光酸発生剤[化合物(A'2)]の合成 >

1,8-ナフタル酸イミドトリフルオロメタンスルホネート(A'2)(Aldrich 社製)をそのまま使用した。

【0227】

【化26】



【0228】

< 実施例 1 ~ 54、比較例 1 及び 2 >

実施例 1 ~ 54 で得られた非イオン系光酸発生剤(A1) ~ (A54)、比較のためのイオン系光酸発生剤(A'1)及び非イオン系光酸発生剤(A'2)のi線感度及びレジスト溶媒溶解性について以下の方法で評価し、その結果を表5及び6に記載した。

【0229】

< i 線分解率 >

重アセトニトリル 100 部に合成した実施例及び比較例の化合物 0.3 部と、標準物質であるパーフルオロベンゼン 0.1 部とを溶解し NMR 管に 0.6 mL 注入し、 $^{19}\text{F}$ -NMR 分析を行った。次いでこの NMR 管に紫外線照射装置(株式会社オーク製作所社製、HMW-661F-01)を用いて、L-34(株式会社ケンコー光学製、340 nm 未満の光をカットするフィルター)フィルターによって波長を限定した紫外光を  $500 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^2$  露光した。なお積算露光量は 365 nm の波長を測定した。露光後の NMR 管を再度  $^{19}\text{F}$ -NMR で分析し、露光前後の化合物の  $^{19}\text{F}$ -NMR シグナルの積分値(標準物質を基準とした)から i 線分解率を算出した。同一の露光量で高い分解率が光酸発生剤として優れているので i 線分解率を以下のように評価し、結果を表 5 及び 6 に記載した。

i 線分解率 = (露光前の化合物シグナルの積分値 - 露光後の化合物シグナルの積分値) / (露光前の化合物シグナルの積分値)

10

20

30

40

50

## 【0230】

## &lt;溶解性&gt;

実施例及び比較例の化合物を50%濃度になるように汎用レジスト溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに加え、ボルテクスミキサーで一分間攪拌した後25℃の恒温槽に浸けて一時間静置し、均一に溶解したか目視で確認した。不均一の場合、濃度が5%ずつ減少するようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを追加し、操作を繰り返した。濃度5%以下は1%刻みで繰り返した。初めて均一になった濃度をその化合物のレジスト溶媒への溶解性とした。溶解性が高い方がフォトリソグラフィ用樹脂組成物にしたとき析出や相分離しにくいので優れている。結果を表5及び6に記載した。

10

## 【0231】

## &lt;ポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物の評価&gt;

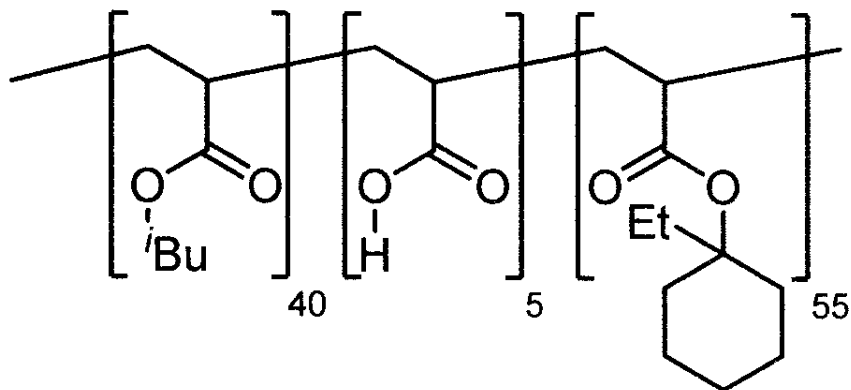
## &lt;ポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(QP-1)の調製&gt;

下記式で示される樹脂40部、m-クレゾールとp-クレゾールとをホルムアルデヒド及び酸触媒の存在下で付加縮合して得たノボラック樹脂60部と実施例及び比較例の化合物1部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート152部に溶解し、メンブレンフィルター(孔径0.45µm、PTFE膜)を通して濾過することでポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(QP-1)を調製した。

## 【0232】

## 【化27】

20



30

## 【0233】

## &lt;最低露光量&gt;

シリコンウェハ基板の上に、上記で調製したポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(QP-1)をスピコートした後、乾燥して約20µmの膜厚を有するフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより130℃で6分間プリベークした。次いでTME-150RSC-12(トプコン社製)を用いてパターン露光(i線)を行い、ホットプレートにより75℃で5分間の露光後加熱(PEB)を行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、5分間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして10µmのラインアンドスペース(L&S)パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められなくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低露光量[mJ/cm<sup>2</sup>]を測定した。最低露光量はi線感度に対応し少ない方が優れる。その結果を表5及び6に記載した。

40

## 【0234】

## &lt;ネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物の評価&gt;

## &lt;ネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物の調製&gt;

50

フェノール樹脂（DIC社製、「フェノライトTD431」）75部、メラミン硬化剤（三井サイアナムッド株式会社製、「サイメル300」）25部、合成した実施例及び比較例の化合物1部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部に溶解し、メンブレンフィルター（孔径0.45 μm、PTFE膜）を通して濾過することでそれぞれのネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物を調製した。

【0235】

<露光部硬化性>

上記で調製した各々のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物を10cm角のガラス基板上にスピコートを用いて200rpmで10秒の条件で塗布した。次いで25で5分間真空乾燥した後、100のホットプレート上で5分間乾燥させることで、膜厚約40 μmのレジストを形成した。このレジストに紫外線照射装置（株式会社オーク製作所社製、HMW-661F-01）を用いて、L-34（株式会社ケンコー光学製、340nmローパスフィルター）によって波長を限定した紫外光を所定量全面に露光した。なお積算露光量は365nmの波長を測定した。次いで、150の順風乾燥機で10分間露光後加熱（PEB）を行った後、0.5%水酸化カリウム溶液を用いて60秒間浸漬することで現像し、直ちに水洗、乾燥を行った。このレジストの膜厚を形状測定顕微鏡（超深度形状測定顕微鏡UK-8550、株式会社キーエンス製）を用いて測定した。ここで現像前後のレジストの膜厚変化が10%以内となる最低露光量 [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ] を露光部硬化性とした。露光部硬化性はi線感度に対応し、最低露光量が少ないほどi線感度は優れる。その結果を表5及び6に記載した。

【0236】

10

20

30

40

50

【表 5】

	化合物	i線分解率	溶解性	最低露光量	露光部硬化性
実施例1	A1	40%	10%	250	250
実施例2	A2	40%	15%	200	200
実施例3	A3	30%	10%	250	300
実施例4	A4	25%	5%	250	400
実施例5	A5	45%	25%	200	200
実施例6	A6	30%	5%	200	250
実施例7	A7	35%	10%	300	350
実施例8	A8	30%	15%	350	350
実施例9	A9	40%	10%	300	300
実施例10	A10	45%	10%	250	250
実施例11	A11	45%	10%	250	300
実施例12	A12	25%	15%	350	400
実施例13	A13	50%	20%	200	250
実施例14	A14	50%	20%	250	300
実施例15	A15	35%	5%	500	500
実施例16	A16	35%	10%	350	450
実施例17	A17	35%	10%	350	450
実施例18	A18	30%	15%	400	450
実施例19	A19	35%	15%	350	450
実施例20	A20	15%	25%	450	500
実施例21	A21	20%	30%	400	400
実施例22	A22	25%	20%	350	350
実施例23	A23	50%	10%	150	200

【 0 2 3 7 】

10

20

30

40

50

【表 6】

実施例24	A24	20%	15%	400	450
実施例25	A25	20%	20%	450	500
実施例26	A26	25%	20%	400	400
実施例27	A27	30%	15%	250	250
実施例28	A28	25%	20%	350	350
実施例29	A29	20%	20%	450	500
実施例30	A30	30%	15%	250	300
実施例31	A31	25%	15%	300	350
実施例32	A32	30%	25%	250	250
実施例33	A33	40%	15%	200	200
実施例34	A34	30%	15%	300	350
実施例35	A35	30%	10%	250	250
実施例36	A36	30%	10%	250	300
実施例37	A37	35%	15%	300	350
実施例38	A38	40%	25%	250	250
実施例39	A39	15%	20%	450	450
実施例40	A40	30%	30%	250	300
実施例41	A41	45%	10%	200	250
実施例42	A42	30%	10%	350	400
実施例43	A43	25%	15%	350	350
実施例44	A44	20%	20%	350	400
実施例45	A45	25%	10%	300	350
実施例46	A46	30%	10%	250	250
実施例47	A47	20%	15%	400	450
実施例48	A48	30%	15%	300	300
実施例49	A49	20%	20%	350	350
実施例50	A50	35%	15%	250	250
実施例51	A51	30%	15%	300	350
実施例52	A52	20%	20%	450	450
実施例53	A53	35%	5%	250	250
実施例54	A54	35%	10%	300	350
比較例1	A'1	3%	1%	1000	1500
比較例2	A'2	10%	3%	>2000	600

## 【0238】

< 実施例55～72、比較例3～8 >

非イオン系光酸発生剤（A5、A13、A23、A33、A40及びA50）、比較のためのイオン系光酸発生剤（A'1）及び非イオン系光酸発生剤（A'2）のポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物（QP-2）～（QP-4）におけるi線感度及びKrF線感度について以下の方法で評価し、その結果を表7及び8に記載した。

## 【0239】

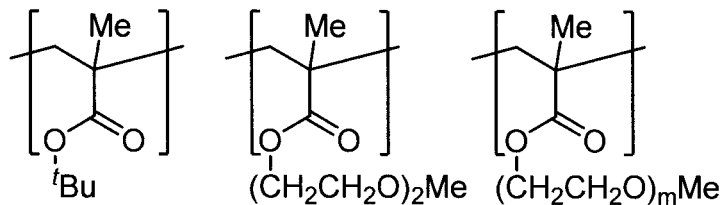
< ポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物の評価 >

< ポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物（QP-2）の調製 >

メタクリル酸 *tert*-ブチル 43 部、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール 30 部、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール 45 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.4 部をジオキサン下で反応させて得られた下記構造単位 (m 9) を有する樹脂 10 部と、ノボラック樹脂 20 部 (m-クレゾールと p-クレゾールとをホルムアルデヒドにより縮合させた共縮合体 (m-クレゾール/p-クレゾール = 40/60 (質量比)、 $M_w = 7,000$ )) と、実施例及び比較例の化合物 1 部と、N,N-ジシクロヘキシメチルアミン 0.03 部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 87 部に混合して溶解させた後、メンブレンフィルター (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ 、PTFE 膜) を通して濾過することでポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (QP-2) を調製した。

【0240】

【化28】



【0241】

<最低露光量>

シリコンウェハー上に銅が蒸着された基板に、上記で調製したポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (QP-2) をスピンコートした後、乾燥してフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより 110 で 3 分間プリベークし膜厚約 5  $\mu\text{m}$  の塗膜を得た。次いで TME-150RSC-12 (トプコン社製) を用いてパターン露光 (i 線) を行い、ホットプレートにより 90 で 60 秒間の露光後加熱 (PEB) を行った。その後、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、5 分間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして 10  $\mu\text{m}$  のラインアンドスペース (L&S) パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められなくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低露光量 [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ] を測定した。最低露光量は i 線感度に対応し少ない方が優れる。その結果を表 7 に記載した。

【0242】

<ポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (QP-3) の調製>

下記構造単位 (構造式中の括弧の右下の数字は、樹脂中の構造単位の含有重量%を表す) を有する樹脂 35 部と、ポリヒドロキシスチレン樹脂 10 部 (p-ヒドロキシスチレン: スチレン: *tert*-ブチルアクリレート = 12:3:5 の共重合体、 $M_w = 1.0 \times 10^4$ ) と、ノボラック樹脂 27.5 部 (m-クレゾールと p-クレゾールとをホルムアルデヒドにより縮合させた共縮合体 (m-クレゾール/p-クレゾール = 40/60 (質量比)、 $M_w = 5,000$ )) とノボラック樹脂 27.5 部 (m-クレゾールと p-クレゾールとをホルムアルデヒドにより縮合させた共縮合体 (m-クレゾール/p-クレゾール = 40/60 (質量比)、 $M_w = 7,000$ )) と、界面活性剤 (BYK 310、ビッグケミー社製) 0.05 部と、実施例及び比較例の化合物 1 部とを、固形分濃度が 40 重量% になるように混合溶剤 (メトキシブチルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート = 60/40 (質量比)) に混合して溶解させた後、メンブレンフィルター (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ 、PTFE 膜) を通して濾過することでポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (QP-3) を調製した。

【0243】

10

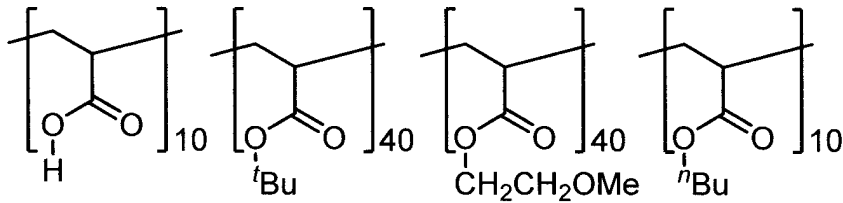
20

30

40

50

## 【化 2 9】



## 【0 2 4 4】

10

## &lt; 最低露光量 &gt;

銅基板上に、上記で調製したポジ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物 (QP-3) をスピコートした後、乾燥して膜厚約 11 μm のフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより 130 °C で 5 分間プリベークした。次いで TME-150RSC-12 (トプコン社製) を用いてパターン露光 (i 線) を行い、ホットプレートにより 90 °C で 90 秒間の露光後加熱 (PEB) を行った。その後、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を基板上に滴下し 23 °C で 30 秒間静置する操作を 2 回行った後、流水洗浄し、窒素でブローして 10 μm のラインアンドスペース (L&S) パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められなくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低露光量 [mJ/cm<sup>2</sup>] を測定した。最低露光量は i 線感度に対応し少ない方が優れる。その結果を表 7 に記載した。

20

## 【0 2 4 5】

## 【表 7】

	化合物	樹脂組成物	最低露光量
実施例 55	A5	QP-2	1000
実施例 56	A13	QP-2	1500
実施例 57	A23	QP-2	1000
実施例 58	A33	QP-2	1000
実施例 59	A40	QP-2	1500
実施例 60	A50	QP-2	1500
実施例 61	A5	QP-3	1000
実施例 62	A13	QP-3	1500
実施例 63	A23	QP-3	1000
実施例 64	A33	QP-3	1000
実施例 65	A40	QP-3	1000
実施例 66	A50	QP-3	1000
比較例 3	A'1	QP-2	解像せず
比較例 4	A'2	QP-2	4000
比較例 5	A'1	QP-3	>5000
比較例 6	A'2	QP-3	3000

30

40

## 【0 2 4 6】

## &lt; ポジ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物 (QP-4) の調製 &gt;

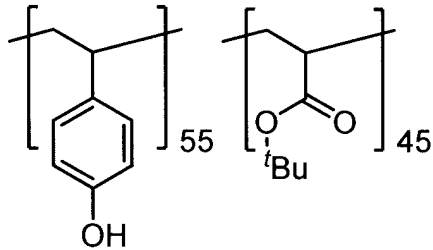
下記構造単位 (構造式中の括弧の右下の数字は、樹脂中の構造単位の含有重量%を表す

50

)を有する樹脂100部と、実施例及び比較例の化合物1部と、2-フェニルベンズイミダゾール0.2部と、界面活性剤(フタージェントFTX-218、ネオス株式会社製)0.1部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート230部に混合して溶解させた後、メンブレンフィルター(孔径0.45 $\mu\text{m}$ 、PTFE膜)を通して濾過することでポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(QP-4)を調製した。

【0247】

【化30】



10

【0248】

<最低露光量>

シリコンウェハー上に銅が蒸着された基板の上に、上記で調製したポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(QP-4)をスピコートした後、乾燥してフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより110 $^{\circ}\text{C}$ で1分間プリベークし膜厚6 $\mu\text{m}$ の塗膜を得た。次いでTME-150RSC-12(トプコン社製)を用いてパターン露光(i線)を行い、ホットプレートにより90 $^{\circ}\text{C}$ で1分間の露光後加熱(PEB)を行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、80秒間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして10 $\mu\text{m}$ のラインアンドスペース(L&S)パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められなくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低露光量(i線)[ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]を測定した。最低露光量はi線感度に対応し少ない方が優れる。その結果を表8に記載した。

20

【0249】

<最低露光量(KrF線)>

シリコンウェハー上に銅が蒸着された基板の上に、上記で調製したポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(QP-4)をスピコートした後、乾燥してフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより110 $^{\circ}\text{C}$ で1分間プリベークし膜厚6 $\mu\text{m}$ の塗膜を得た。次いでFPA-5000ES3(キヤノン社製)を用いてパターン露光(KrF線)を行い、ホットプレートにより90 $^{\circ}\text{C}$ で1分間の露光後加熱(PEB)を行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、80秒間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして10 $\mu\text{m}$ のラインアンドスペース(L&S)パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められなくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低露光量(KrF線)[ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]を測定した。最低露光量はKrF線感度に対応し少ない方が優れる。その結果を表8に記載した。

30

40

【0250】

50

【表 8】

	化合物	樹脂組成物	最低露光量	最低露光量 (KrF線)
実施例67	A5	QP-4	200	100
実施例68	A13	QP-4	200	100
実施例69	A23	QP-4	100	100
実施例70	A33	QP-4	200	100
実施例71	A40	QP-4	300	100
実施例72	A50	QP-4	200	100
比較例7	A'1	QP-4	解像せず	500
比較例8	A'2	QP-4	600	800

10

## 【0251】

表5～表8から明らかなように、本発明の実施例1～72の非イオン系光酸発生剤(A)は、i線照射によって効率よく分解し、またフォトリソグラフィー用樹脂組成物に汎用されるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対して高い溶解性を発揮すると分かるので、本発明の非イオン系光酸発生剤(A)はi線感度及びレジスト溶剤への溶解性に優れた光酸発生剤である。また、本発明の化合物はi線照射によって効率よく超強酸であるビススルホンアミドを発生するので、これを含有するポジ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物の最低露光量は少なく、ネガ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物の露光部硬化性は良好であり、i線感度に優れる。

20

また表8から明らかなように、本発明の非イオン系光酸発生剤(A)は、KrF線照射によって効率よく分解し、超強酸であるビススルホンアミドを発生するので、これを含有するポジ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物の最低露光量は少なく、KrF線感度に優れるので、近紫外線感度に優れるといえる。

一方でイオン系光酸発生剤である比較例(1、3、5、7)は、発生酸はビススルホンアミドであるがi線分解率、溶解性が悪いためそれを含有するフォトリソグラフィー用樹脂組成物はi線感度及びKrF線感度が悪い。また非イオン系光酸発生剤である比較例(2、4、6、8)は、i線分解率は同等であるが、発生酸がトリフルオロメタンスルホン酸であるために、それを含有するフォトリソグラフィー用樹脂組成物はi線及びKrF線感度が低く近紫外線感度が悪いと分かる。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0252】

本発明の非イオン系光酸発生剤(A)は近紫外線(i線、KrF線)に対し高感度に分解し超強酸を発生するため、半導体の製造に代表される微細加工用のフォトリソグラフィー材料として有用である。

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2021/012264(WO,A1)  
国際公開第2021/029158(WO,A1)  
特開平07-098485(JP,A)  
特表2020-501173(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18  
CAplus/REGISTRY(STN)