

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-505946**(P2007-505946A)**(43) 公表日 **平成19年3月15日(2007.3.15)**

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 7 C 381/12	(2006.01)	C O 7 C 381/12	C S P	2 H O 2 5
C O 7 C 69/63	(2006.01)	C O 7 C 69/63		4 H O O 6
C O 7 C 381/00	(2006.01)	C O 7 C 381/00		
C O 7 C 309/75	(2006.01)	C O 7 C 309/75		
C O 7 D 333/46	(2006.01)	C O 7 D 333/46		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2006-529754 (P2006-529754)	(71) 出願人	305010827
(86) (22) 出願日	平成16年5月7日 (2004.5.7)		エイゼット・エレクトロニック・マテリア
(85) 翻訳文提出日	平成18年1月13日 (2006.1.13)		ルズ・ユーエスエイ・コーポレーション
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/004866		アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O
(87) 国際公開番号	W02004/101490		8 8 7 6、サマービル、マイスター・アベ
(87) 国際公開日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		ニュー、7 O
(31) 優先権主張番号	10/439,753	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成15年5月16日 (2003.5.16)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092244
			弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光活性化化合物

(57) 【要約】

本発明は、フォトレジスト組成物の調合に使用することができる新規の光活性化化合物に関する。

【特許請求の範囲】

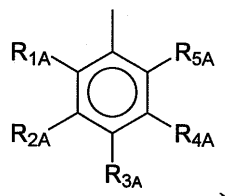
【請求項 1】

次式で表される化合物。

Y Ar

[式中、Arは、

【化 1】

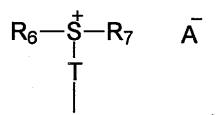


10

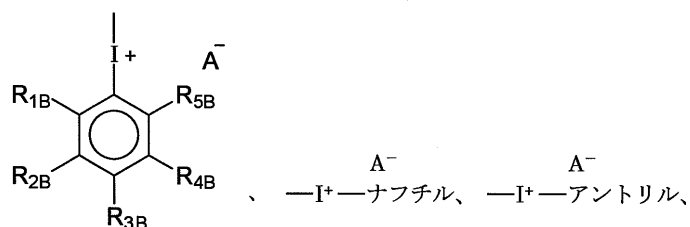
ナフチル、またはアントリルから選択され；

Yは、

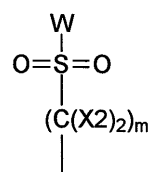
【化 2】



20



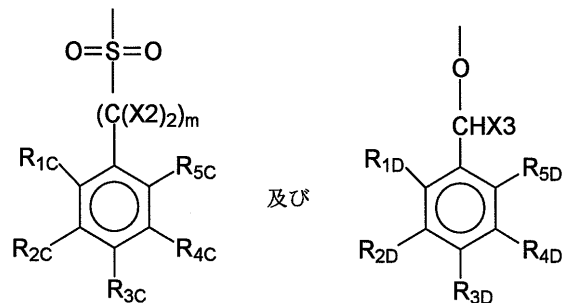
、 —I⁺—ナフチル、 —I⁺—アントリル、



30

から選択され、ここでWは、

【化 3】



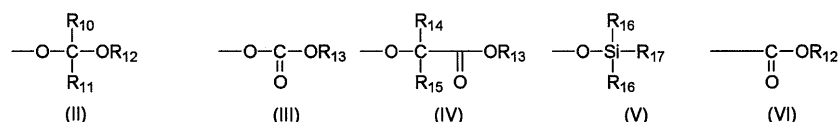
40

から選択され、この際、R_{1A}、R_{1B}、R_{1C}、R_{2A}、R_{2B}、R_{2C}、R_{2D}、R_{3A}、R_{3B}、R_{3C}、R_{3D}、R_{4A}、R_{4B}、R_{4C}、R_{4D}、R_{5A}、R_{5B}及びR_{5C}は、それぞれ独立して、Z、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含むC₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、C₅₋₅₀単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、C₅₋₅₀環状アルキルカルボニル基、C₅₋₅₀アリール基、C₅₋₅₀アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、C₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルコキシ鎖、ニトロ、シアノ、トレシルまたはヒドロキシルから選択され； (i) R_{1D}またはR_{5D}の一方はニトロであり、かつ他の基は、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含むC₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、C₅₋₅₀単環式、二環式もしくは

50

三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、シアノ、またはヒドロキシルから選択されるか、あるいは(ii) R_{10} 及び R_{50} は双方ともニトロであり； R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、ニトロ、シアノ、またはヒドロキシルから選択されるか、あるいは R_6 及び R_7 は、それらが結合するS原子と一緒に、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む5員、6員もしくは7員の飽和または不飽和環を形成し； Tは、直接結合、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む二価の C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル基、二価の C_{5-50} アリール基、二価の C_{5-50} アラルキル基、または二価の C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基であり； Zは、 $-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ であり、この際、(i) X11またはX12の一方は、少なくとも一つのフッ素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、他の基は、水素、ハロゲン、または C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか、あるいは(ii) X11及びX12は、双方とも少なくとも一つのフッ素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； Vは、直接結合、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む二価の C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル基、二価の C_{5-50} アリール基、二価の C_{5-50} アラルキル基、または二価の C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基から選択される連結基であり； X2は、水素、ハロゲン、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； R_8 は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、または C_{5-50} アリール基であり； X3は、水素、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、ハロゲン、シアノまたは $-C(=O) - R_{50}$ であり、ここで、 R_{50} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖または $-O - R_{51}$ から選択され、ここで、 R_{51} は、水素または C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； jは0~10であり； mは0~10であり； そしてnは0~10であり、ただし上記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルコキシ鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アラルキル基、 C_{5-50} アリール基、ナフチル、アントリル、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む5員、6員もしくは7員の飽和もしくは不飽和環、またはアリールカルボニルメチレン基は、置換されていないか、またはZ、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} 環状アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{3-20} 環状アルコキシ、ジ C_{1-20} アルキルアミノ、二環式ジ C_{1-20} アルキルアミノ、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、トレスル、オキソ、アリール、アラルキル、酸素原子、 CF_3SO_3 、アリールオキシ、アリールチオ、及び次式(II)~(VI)で表される基からなる群から選択される一つもしくはそれ以上の基によって置換されており；

【化4】



前記式中、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表すか、あるいは R_{10} 及び R_{11} は一緒にアルキレン基を表して5員もしくは6員の環を形成することができ、

R_{12} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、または C_{5-50} アラルキル基を表すか、あるいは R_{10} 及び R_{12} は一緒にアルキレン基を表し、これが、介在する -

10

20

30

40

50

C-O-基と一緒にあって5員もしくは6員の環を形成し、この際、この環中の炭素原子は場合によっては酸素原子で置換されており、

R_{13} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表し、

R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立して、水素原子、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表し、

R_{16} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基または C_{5-50} アラルキル基を表し、そして

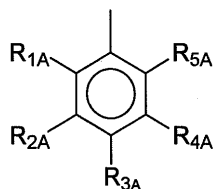
R_{17} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、式 $-Si(R_{16})_2R_{17}$ で表される基、または式 $-O-Si(R_{16})_2R_{17}$ で表される基を表し、この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基及び C_{5-50} アラルキル基は、置換されていないかまたは上述の通り置換されており；そして

A^- はアニオンである]

【請求項2】

Arが、

【化5】

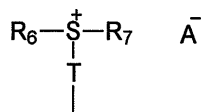


である、請求項1の化合物。

【請求項3】

Yが、

【化6】



である請求項2の化合物。

【請求項4】

R_6 及び R_7 が、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} アリール基から選択される、請求項3の化合物。

【請求項5】

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{3A} 、 R_{4A} 、及び R_{5A} の各々が、それぞれ独立して、Z、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖から選択され、この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} アリール基は置換されていないかまたは置換されている、請求項4の化合物。

【請求項6】

R_6 及び R_7 が、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖から選択される、請求項3の化合物。

【請求項7】

R_{3A} がZである、請求項4の化合物。

【請求項8】

10

20

30

40

50

R_8 が、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖である、請求項 4 の化合物。

【請求項 9】

4-0-アセチル-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレートである、請求項 3 の化合物。

【請求項 10】

4-0-アセチル-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムビス-パーフルオロブタンスルホンイミドである、請求項 3 の化合物。

【請求項 11】

R_6 及び R_7 が、それぞれ独立して、 C_{5-50} アリール基から選択される、請求項 4 の化合物。

10

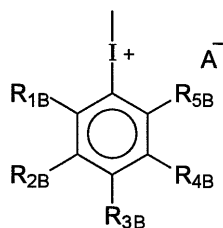
【請求項 12】

R_{3A} が Z である、請求項 11 の化合物。

【請求項 13】

Y が、

【化 7】



20

である、請求項 2 の化合物。

【請求項 14】

R_{3A} が Z である、請求項 13 の化合物。

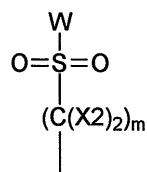
【請求項 15】

R_{3B} が Z または水素である、請求項 13 の化合物。

【請求項 16】

Y が

【化 8】



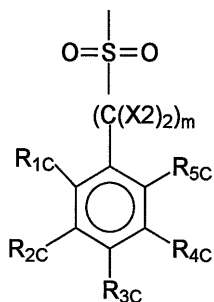
30

である、請求項 2 の化合物。

【請求項 17】

W が、

【化 9】



40

である、請求項 16 の化合物。

【請求項 18】

X2 が水素であり、そして m が 1 である、請求項 17 の化合物。

【請求項 19】

50

X₂がメチルであり、そしてmが1である、請求項17の化合物。

【請求項20】

X₂がパーフルオロメチルであり、そしてmが1である、請求項17の化合物。

【請求項21】

R_{3A}がZである、請求項17の化合物。

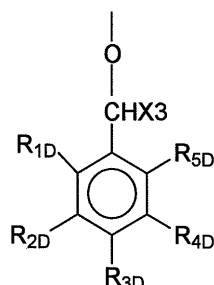
【請求項22】

R_{3C}がZまたは水素から選択される、請求項17の化合物。

【請求項23】

Wが、

【化10】



10

である、請求項16の化合物。

【請求項24】

R_{1D}またはR_{5D}の一方がニトロであり、他方が、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含むC₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、C₅₋₅₀単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、C₅₋₅₀環状アルキルカルボニル基、C₅₋₅₀アリール基、C₅₋₅₀アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、シアノ、またはヒドロキシルから選択され、但し、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含むC₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、C₅₋₅₀単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、C₅₋₅₀環状アルキルカルボニル基、C₅₋₅₀アリール基、C₅₋₅₀アラルキル基、及びアリールカルボニルメチレン基は置換されていないかまたは置換されている、請求項23の化合物。

20

【請求項25】

R_{1D}がニトロである、請求項23の化合物。

30

【請求項26】

R_{5D}がニトロである、請求項23の化合物。

【請求項27】

R_{1D}及びR_{5D}が両方ともニトロである、請求項23の化合物。

【請求項28】

R_{3A}がZである、請求項23の化合物。

【請求項29】

R_{3D}がZまたは水素である、請求項23の化合物。

【請求項30】

Arがナフチルである、請求項1の化合物。

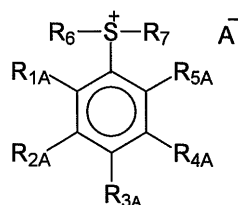
40

【請求項31】

Arがアントリルである、請求項1の化合物。

【請求項32】

【化11】

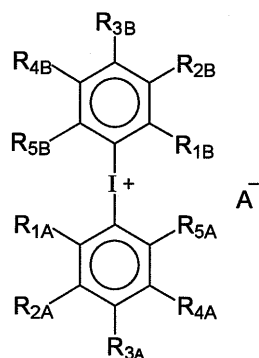


50

である、請求項 1 の化合物。

【請求項 3 3】

【化 1 2】

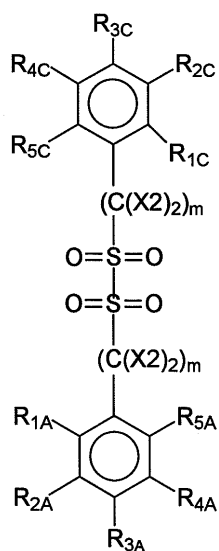


10

である、請求項 1 の化合物。

【請求項 3 4】

【化 1 3】



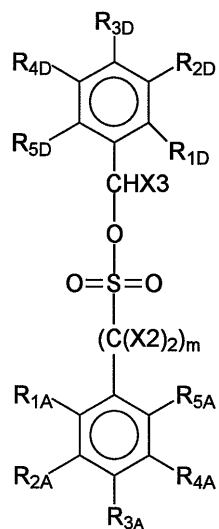
20

30

である、請求項 1 の化合物。

【請求項 3 5】

【化 1 4】



40

である、請求項 1 の化合物。

【請求項 3 6】

50

a) 酸感応性基を含むポリマー、及び
b) 請求項 1 の化合物、
を含む、深紫外線で像を形成するのに有用なフォトレジスト組成物。

【請求項 37】

a) 請求項 36 の組成物で基材をコーティングする段階；
b) 基材をベーク処理して溶剤を実質的に除去する段階；
c) フォトレジスト塗膜を像様露光する段階；
d) フォトレジスト塗膜を露光後ベーク処理する段階； 及び
e) フォトレジスト塗膜を水性アルカリ性溶液で現像する段階；
を含む、フォトレジストに像を形成する方法。

10

【請求項 38】

像様露光波長が 200 nm 未満である、請求項 37 の方法。

【請求項 39】

水性アルカリ性溶液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む、請求項 37 の方法。

【請求項 40】

水性アルカリ性溶液が更に界面活性剤を含む、請求項 37 の方法。

【請求項 41】

基材が、微細電子デバイス及び液晶ディスプレイ基材から選択される、請求項 37 の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロリソグラフィの分野のフォトレジスト組成物に有用な新規の光活性化化合物、特に、半導体デバイスの製造においてネガ型及びポジ型のパターンを像形成するのに有用な光活性化化合物、並びにフォトレジスト組成物、及びフォトレジストに像を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップ及び集積回路の製造など、微細化された電子部品の製造のためのマイクロリソグラフィプロセスに使用される。これらのプロセスでは、一般的に、先ずフォトレジスト組成物のフィルムの薄い塗膜が、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基材に塗布される。次いで、このコーティングされた基材はベーク処理しフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させて、基材上に塗膜を定着させる。次に、基材上にコーティングしたフォトレジストは放射線による像様露光に付す。

30

【0003】

この放射線露光は、コーティングされた表面の露光された領域において化学的な変化を引き起こす。可視光線、紫外線 (UV)、電子ビーム及び X 線放射エネルギーが、現在マイクロリソグラフィプロセスに常用されている放射線種である。この像様露光の後、このコーティングされた基材は現像剤溶液で処理して、フォトレジストの放射線露光された領域もしくは未露光の領域のいずれかを溶解除去する。半導体デバイスは微細化される傾向にあり、そのため、このような微細化に伴う問題を解決するために、より一層短い波長の放射線に感度を示す新しいタイプのフォトレジストや、精巧な多層系が使用されている。

40

【0004】

フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。リソグラフィプロセスの特定の時点で使用されるフォトレジストのタイプは、半導体デバイスの設計に応じて決定される。ネガ型フォトレジスト組成物を放射線で像様露光すると、放射線で露光された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液に溶解難くなり (例えば、架橋反応が起こる)、他方、フォトレジスト塗膜の未露光の領域は現像剤溶液に対し比較的可溶性のまま残る。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、フォトレジス

50

ト塗膜の未露光の領域が除去されて、塗膜にネガ型の像が形成される。それによって、フォトレジスト組成物が付着していたその下にある基材表面の所望の部分が裸出される。

【 0 0 0 5 】

これに対し、ポジ型フォトレジスト組成物を放射線で像様露光すると、放射線で露光された領域のフォトレジスト組成物が、現像剤溶液に溶け易くなり（例えば転位反応が起こる）、他方、未露光の領域は現像剤溶液に対し比較的不溶性のまま残る。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、塗膜の露光された領域が除去されて、フォトレジスト塗膜にポジ型の像が形成される。この場合もまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

【 0 0 0 6 】

フォトレジスト解像度は、露光及び現像後に高いレベルの鋭い像縁をもってレジスト組成物がフォトマスクから基材に転写できる最小の図形(feature)と定義される。現在、多くの最先端の製造用途では、半ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要される。加えて、現像されたフォトレジストの壁の側面が基材に対してほぼ垂直であることが大概の場合に望まれる。レジスト塗膜の現像された領域と現像されていない領域との間でのこのような明確な境界画定が、基材へのマスク像の正確なパターン転写につながるのである。微細化に向かう傾向がデバイス上での微小寸法を小さくしているのでこのことはより一層重大な事柄となっている。フォトレジストの寸法が150nm未満に微細化される場合には、フォトレジストパターンのラフネスが重要な問題となる。通常ラインエッジラフネスとして知られる縁の粗さは、典型的には、ライン・アンド・スペースパターンにはフォトレジストラインに沿った粗さとして、他方、コンタクトホールには側壁の粗さとして観察される。エッジラフネスは、フォトレジストのリソグラフィ性能に悪影響を及ぼす恐れがある。これは、特に、微小寸法慣用度の低下、並びにフォトレジストのラインエッジラフネスの基材への転写を招く恐れがある。このような場合には、エッジラフネスを最小化するフォトレジストが非常に望ましい。

【 0 0 0 7 】

半ミクロン以下の幾何形状が必要とされる場合には、約100nm～約300nmの範囲の短波長に感度を示すフォトレジストがしばしば使用される。特に好ましいものは、非芳香族系ポリマー、光酸発生剤、場合によっては溶解防止剤、及び溶剤を含むフォトレジストである。

【 0 0 0 8 】

四分の一ミクロン未満の幾何形状を有する像をパターン形成するためには、高解像度の化学増幅型深紫外線(100～300nm)ポジ型及びネガ型フォトレジストを利用することができる。これまで、微細化に大きな進展をもたらした技術としては、三つの主要な深紫外線(UV)露光技術がある。これらは248nm、193nm及び157nmで放射線を発するレーザーを使用する。深紫外線で使用されるフォトレジストは、典型的には、酸感応性基を有しそして酸の存在下に解保護化され得るポリマー、光を吸収して酸を生成する光活性成分、及び溶剤を含む。

【 0 0 0 9 】

248nm用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びこれのコポリマー、例えばUS4,491,628及びUS5,350,660に記載のこれらのものに基づく。他方、193nm露光用のフォトレジストは非芳香族系ポリマーを必要とする。なぜならば、芳香族類はこの波長で不透明であるからである。US5,843,624及びGB2,320,718は、193nm露光用に有用なフォトレジストを開示している。一般的に、200nm未満の露光用のフォトレジストには、脂環式炭化水素を含むポリマーが使用される。脂環式炭化水素は多くの理由からポリマーに組み込まれる。その主な理由は、それらが、耐エッチング性を高める比較的高い炭素：水素比を有すること、またこれらは短波長において透明性を供し、さらに比較的高いガラス転移温度を有するからである。157nmに感度を示すフォトレジストは、この波長で実質的に透明であることが知られているフッ素化ポリマーに基づく。フッ素化基を含むポリマーから誘導されるフォトレジストは、W000/67072及び

10

20

30

40

50

W000/17712に記載されている。

【 0 0 1 0 】

フォトレジスト中に使用されるポリマーは、像形成波長に透明であるように設計されるが、他方、光活性成分は、典型的には、感光性を最大にするために像形成波長において吸光性であるように設計されている。フォトレジストの感光度は、光活性成分の吸光特性に依存し、吸光性が高い程に、酸を発生させるために必要なエネルギーが少なくて済み、かつフォトレジストの感光性がより高くなる。

【 本 発 明 の 概 要 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、次式で表される化合物に関する。

10

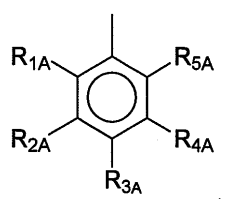
Y Ar

式中、

Arは、

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



20

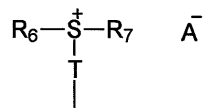
【 0 0 1 3 】

ナフチル、またはアントリルから選択され、

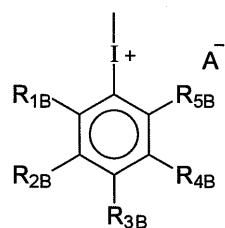
Yは、

【 0 0 1 4 】

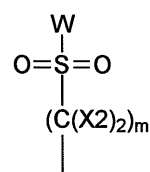
【 化 2 】



30



、 $\text{—I}^+\text{—}$ ナフチル、 $\text{—I}^+\text{—}$ アントリル、



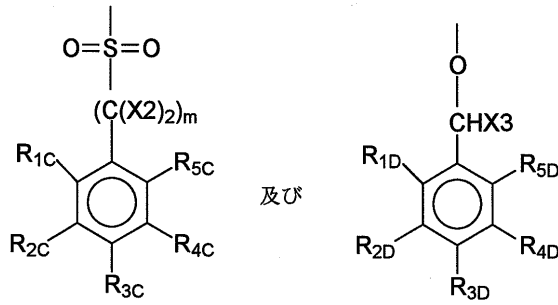
40

【 0 0 1 5 】

から選択され、ここでWは、

【 0 0 1 6 】

【化 3】



【 0 0 1 7 】

から選択され、

R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 、 R_{2D} 、 R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 、 R_{4D} 、 R_{5A} 、 R_{5B} 及び R_{5C} は、各々独立して、Z、水素、場合によっては一つまたはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルコキシ鎖、ニトロ、シアノ、トレシルまたはヒドロキシルから選択され； (i) R_{1D} または R_{5D} の一方はニトロであり、他の基は、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、シアノまたはヒドロキシルから選択されるか、あるいは(ii) R_{1D} 及び R_{5D} の両方がニトロであり； R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、ニトロ、シアノまたはヒドロキシルから選択されるか、あるいは R_6 及び R_7 は、それらが結合するS原子と一緒に、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含みそして置換されていないかもしくは置換されていてもよい、5員、6員もしくは7員の飽和もしくは不飽和環を形成し； Tは、直接結合、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む二価の C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル基、二価の C_{5-50} アリール基、二価の C_{5-50} アラルキル基、または二価の C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基であり； Zは、 $-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ であり、ここで、(i) X11もしくはX12の一方は、少なくとも一つのフッ素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、そして他の基は、水素、ハロゲンまたは C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか、あるいは(ii) X11及びX12の両方が、少なくとも一つのフッ素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； Vは、直接結合、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む直鎖状もしくは分枝状二価 C_{1-20} アルキル基、二価の C_{5-50} アリール基、二価の C_{5-50} アラルキル基、または二価の C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基から選択される連結基であり； X2は、水素、ハロゲン、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； R_8 は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、または C_{5-50} アリール基であり； X3は、水素、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、ハロゲン、シアノまたは $-C(=O) - R_{50}$ であり、ここで、 R_{50} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または $-O - R_{51}$ から選択され、この際、 R_{51} は水素または C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； jは0~10であり； mは0~10であり； そしてnは0~10であり、但し、上記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルコキシ鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アラルキル基、 C_{5-50} アリール基、ナフチル、アントリル、場合によっては

10

20

30

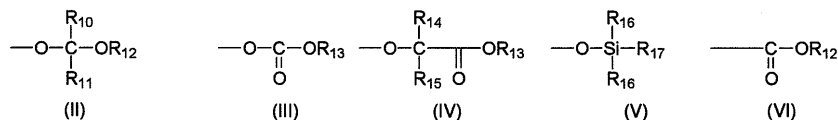
40

50

一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む5員、6員もしくは7員の飽和もしくは不飽和環、またはアリールカルボニルメチレン基は、置換されていないか、またはZ、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} 環状アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{3-20} 環状アルコキシ、ジ C_{1-20} アルキルアミノ、二環式ジ C_{1-20} アルキルアミノ、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、トレスル、オキソ、アリール、アラルキル、酸素原子、 CF_3SO_3 、アリールオキシ、アリールチオ、及び次の式(II)~(VI)で表される基からなる群から選択される一つもしくはそれ以上の基によって置換されており：

【0018】

【化4】



10

【0019】

R_{10} 及び R_{11} は、各々独立して、水素原子、場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基であるか、あるいは R_{10} と R_{11} は一緒になってアルキレン基を表して5員もしくは6員の環を形成することができ、

R_{12} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、または C_{5-50} アラルキル基を表すか、あるいは R_{10} と R_{12} は一緒になってアルキレン基を表して、これが、介在する-C-O-基と共に5員もしくは6員の環を形成し、この際、この環中の炭素原子は、場合によっては酸素原子によって置換されており、

R_{13} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表し、

R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立して、水素原子、場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表し、

R_{16} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基または C_{5-50} アラルキル基を表し、そして

R_{17} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、 $-Si(R_{16})_2R_{17}$ で表される基、または $-O-Si(R_{16})_2R_{17}$ で表される基を表し、ここで、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上の酸素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基及び C_{5-50} アラルキル基は、置換されていないか、または上述のように置換されており；そして

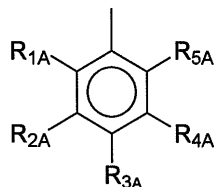
A^- は、アニオンである。

【0020】

態様の一つでは、Arは、

【0021】

【化5】



【0022】

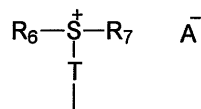
であり、Yは、

40

50

【 0 0 2 3 】

【 化 6 】



【 0 0 2 4 】

である。

【 0 0 2 5 】

他の態様の一つでは、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} アリール基から選択され、そして R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{3A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} の各々は、独立して、Z、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖から選択され、この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖または C_{5-50} アリール基は、置換されていないかまたは置換されている。

10

【 0 0 2 6 】

更に別の態様の一つでは、 R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{3A} 、 R_{4A} または R_{5A} のいずれか一つはZである。

【 0 0 2 7 】

更に別の態様の一つでは、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、 R_{3A} はZであり、そして

20

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

30

R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

40

R_{1A} 及び R_{2A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} は水素であり、そして R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または

50

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、それぞれ、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないか、または置換されている。

【0028】

更に別の態様では、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立して C_{5-50} アリール基であり、 R_{3A} はZであり、そして

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{2A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} は水素であり、そして R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、それぞれ、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

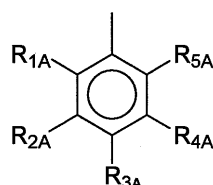
この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないかまたは置換されている。

【0029】

他の態様の一つでは、Arは、

【0030】

【化7】



【0031】

10

20

30

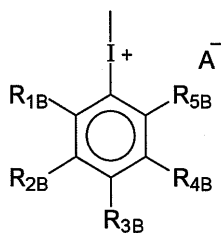
40

50

であり、そしてYは、

【 0 0 3 2 】

【 化 8 】



10

【 0 0 3 3 】

である。

【 0 0 3 4 】

更に別の態様の一つでは、 R_{1B} 、 R_{2B} 、 R_{3B} 、 R_{4B} または R_{5B} のいずれか一つはZまたは水素である。

【 0 0 3 5 】

更に別の態様の一つでは、 R_{3A} はZであり、そして

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

20

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

30

R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{2A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

40

R_{4A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} は水素であり、そして R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、それぞれ、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないかまたは置換されている。

50

【 0 0 3 6 】

更に別の態様の一つでは、 R_{3B} はZまたは水素であり、そして

R_{1B} 、 R_{2B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であるか；

R_{1B} 、 R_{2B} 及び R_{4B} はそれぞれ水素であり、そして R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} 、 R_{2B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{4B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{2B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{1B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 10

R_{4B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{1B} 及び R_{2B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{1B} 及び R_{4B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2B} 及び R_{4B} はそれぞれ水素であり、そして R_{1B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{2B} 及び R_{4B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} 及び R_{4B} はそれぞれ水素であり、そして R_{2B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 20

R_{1B} 及び R_{2B} はそれぞれ水素であり、そして R_{4B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5B} は水素であり、そして R_{1B} 、 R_{2B} 及び R_{4B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4B} は水素であり、そして R_{1B} 、 R_{2B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2B} は水素であり、そして R_{1B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} は水素であり、そして R_{2B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または 30

R_{1B} 、 R_{2B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} は、それぞれ、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

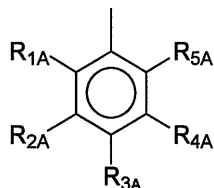
この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は、置換されていないかまたは置換されている。

【 0 0 3 7 】

他の態様の一つでは、Arは、

【 0 0 3 8 】

【 化 9 】



40

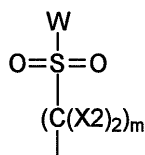
【 0 0 3 9 】

であり、

Yは、

【 0 0 4 0 】

【化 1 0】

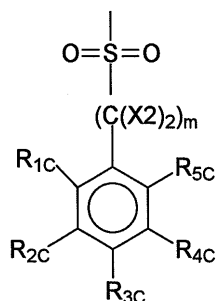


【 0 0 4 1】

であり、そしてWは、

【 0 0 4 2】

【化 1 1】



10

【 0 0 4 3】

である。

20

【 0 0 4 4】

更に別の態様としては、 $\text{R}_{3\text{A}}$ がZであり、そして $\text{R}_{1\text{A}}$ 、 $\text{R}_{2\text{A}}$ 、 $\text{R}_{4\text{A}}$ 及び $\text{R}_{5\text{A}}$ が上述の通りである場合も挙げられる。更に別の態様では、X2は、水素、メチルまたはパーフルオロメチルから選択され、そしてmは1である。更に別の態様では、 $\text{R}_{3\text{C}}$ はZもしくは水素であり、かつこの際、

$\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{2\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{2\text{C}}$ 、 $\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ 及び $\text{R}_{2\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

30

$\text{R}_{2\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ 及び $\text{R}_{4\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{2\text{C}}$ 及び $\text{R}_{4\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{1\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{2\text{C}}$ 及び $\text{R}_{4\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{1\text{C}}$ 及び $\text{R}_{4\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{2\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{1\text{C}}$ 及び $\text{R}_{2\text{C}}$ はそれぞれ水素であり、そして $\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

40

$\text{R}_{5\text{C}}$ は水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{2\text{C}}$ 及び $\text{R}_{4\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{4\text{C}}$ は水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{2\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{2\text{C}}$ は水素であり、そして $\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

$\text{R}_{1\text{C}}$ は水素であり、そして $\text{R}_{2\text{C}}$ 、 $\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または

$\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{2\text{C}}$ 、 $\text{R}_{4\text{C}}$ 及び $\text{R}_{5\text{C}}$ は、それぞれ、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含

50

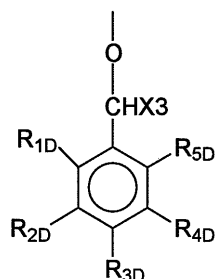
む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、
この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないかまたは置換されている。

【0045】

更に別の態様の一つでは、Wは、

【0046】

【化12】



10

【0047】

である。

【0048】

態様の一つでは、 R_{1D} または R_{5D} のうちの一方はニトロであり、かつ他の基は、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、シアノまたはヒドロキシルから選択され、この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基及びアリールカルボニルメチレン基は置換されていないかまたは置換されており、そして R_{2D} 、 R_{3D} または R_{4D} のいずれかはZまたは水素である。他の態様の一つでは、 R_{1D} 及び R_{5D} は両方ともニトロである。

20

【0049】

他の態様の一つでは、 R_{3D} はZであり、そして

30

R_{1D} 、 R_{2D} 及び R_{4D} は、それぞれ独立して、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、そして R_{5D} はニトロであるか；

R_{2D} 、 R_{4D} 及び R_{5D} は、それぞれ独立して、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、そして R_{1D} はニトロであるか； または

R_{2D} 及び R_{4D} は、それぞれ独立して、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、 R_{1D} 及び R_{5D} はニトロであり、

この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないかまたは置換されている。

40

【0050】

更に別の態様の一つでは、Arはナフチルもしくはアントリルのいずれかであり、これらは各々置換されていないかまたは置換されていることができ、そしてY及びW及び各々の置換基は上述した通りである。

【0051】

A⁻ のアニオンの例には、光酸発生体に常用のものが挙げられ、例えば、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CHF_2SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CCl_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2HF_4SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、 $(R_fSO_2)_3C^-$ 及び $(R_fSO_2)_2N^-$ などが挙げられ得る。この際、各々の R_f は、独立して、高度にフッ素化されているかもしくは過フッ素化されたアルキルまたはフッ素化ア

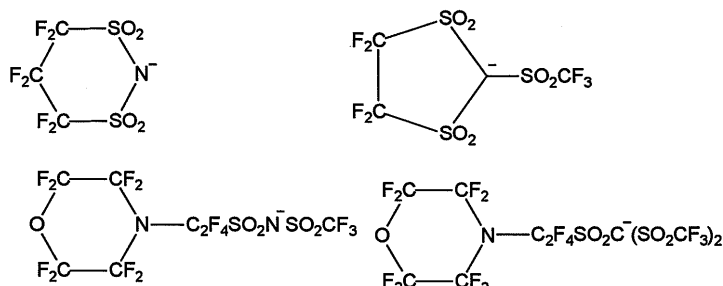
50

リール基からなる群から選択され、そして環状であることができ、更に、任意の二つの R_f 基の組み合わせが連結して橋を形成する場合は、二価の酸素、三価の窒素もしくは六価の硫黄が主鎖中に割り込み得るように、 R_f アルキル鎖は1～20個の炭素原子を含みそして直鎖状、分枝状もしくは環状であることができ、更に、 R_f が環状構造を含む場合は、この構造は5もしくは6個の環員を有し、この際場合によっては前記環員のうちの1つもしくは2つはヘテロ原子である。これらの例には、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $(3,5-ビス(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$ 、 $C_6F_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$ 、

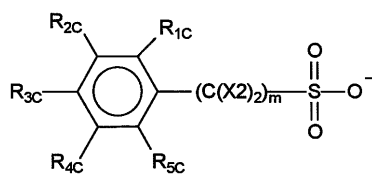
10

【0052】

【化13】



20



【0053】

[式中、 R_{1C} 、 R_{2C} 、 R_{3C} 、 R_{4C} 、 R_{5C} 、 X_2 及び m は上に記載の通りである]
 などが挙げられる。

【0054】

30

更に本発明は、a) 酸感応性基を含むポリマー、及びb) 本発明の化合物を含み、更に場合によっては更に別の光活性化合物も含む、深紫外線領域で像を形成するのに有用なフォトレジスト組成物に関する。

【0055】

更に本発明は、次の段階、すなわちa) 該新規フォトレジスト組成物で基材をコーティングする段階、b) この基材をベーク処理して溶剤を実質的に除去する段階、c) フォトレジスト塗膜を像露光する段階、d) フォトレジスト塗膜を露光後ベーク処理する段階、及びe) フォトレジスト塗膜を水性アルカリ性溶液で現像する段階を含む、フォトレジストに像を形成する方法にも関する。

【本発明の詳細な説明】

40

【0056】

本発明は、次式で表される化合物に関する。

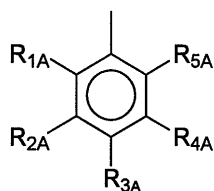
Y Ar

式中、

Arは、

【0057】

【化 1 4】



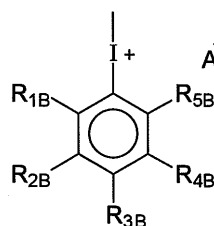
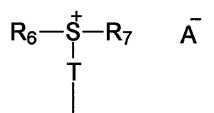
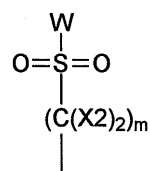
【 0 0 5 8】

ナフチル、またはアントリルから選択され；

Yは、

【 0 0 5 9】

【化 1 5】

、 —I⁺—ナフチル、 —I⁺—アントリル、

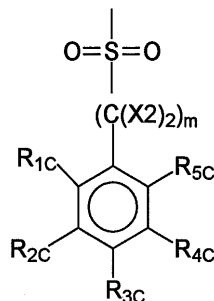
【 0 0 6 0】

から選択され、

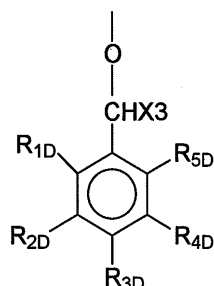
Wは、

【 0 0 6 1】

【化 1 6】



及び



【 0 0 6 2】

から選択され、

R_{1A}、R_{1B}、R_{1C}、R_{2A}、R_{2B}、R_{2C}、R_{2D}、R_{3A}、R_{3B}、R_{3C}、R_{3D}、R_{4A}、R_{4B}、R_{4C}、R_{4D}、R_{5A}、R_{5B}及びR_{5C}は、それぞれ独立して、Z、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含むC₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、C₅₋₅₀単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、C₅₋₅₀環状アルキルカルボニル基、C₅₋₅₀アリール基、C₅₋₅₀アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、C₁₋₂₀直鎖状もしくは分枝状アルコキシ鎖、ニトロ、シアノ、トレシルまたはヒドロキシルから選択され； (i) R_{1D}もしくはR_{5D}の一方はニトロ

10

20

30

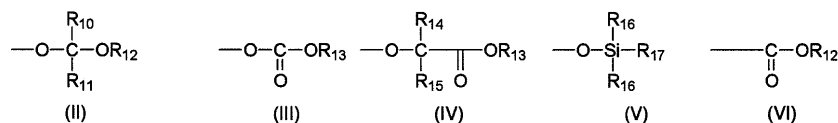
40

50

であり、他の基は水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、シアノまたはヒドロキシルから選択されるか；あるいは(ii) R_{10} 及び R_{50} は両方ともニトロであり； R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、ニトロ、シアノまたはヒドロキシルから選択されるか、あるいは R_6 と R_7 は、それらが結合するS原子と一緒にあって、置換されていないかもしくは置換されていることができる、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む5員、6員もしくは7員の飽和もしくは不飽和環を形成し；Tは、直接結合、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む二価の C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル基、二価の C_{5-50} アリール基、二価の C_{5-50} アラルキル基、または二価の C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基であり；Zは、 $-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ であり、ここで(i)X11もしくはX12の一方は、少なくとも一つのフッ素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、他の基は水素、ハロゲンまたは C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか、あるいは(ii)X11とX12は両方とも、少なくとも一つのフッ素原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり；Vは、直接結合、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む二価の C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル基、二価の C_{5-50} アリール基、二価の C_{5-50} アラルキル基、または二価の C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基から選択される連結基であり；X2は、水素、ハロゲン、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり； R_8 は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、または C_{5-50} アリール基であり；X3は、水素、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、ハロゲン、シアノ、または $-C(=O) - R_{50}$ であり、ここで、 R_{50} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または $-O - R_{51}$ から選択され、ここで R_{51} は、水素、または C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、jは0~10であり；mは0~10であり；そしてnは0~10であり、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルコキシ鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アラルキル基、 C_{5-50} アリール基、ナフチル、アントリル、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む5員、6員もしくは7員の飽和もしくは不飽和環、またはアリールカルボニルメチレン基は、置換されていないか、またはZ、ハロゲン、 C_{1-20} アルキル、 C_{3-20} 環状アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{3-20} 環状アルコキシ、ジ C_{1-20} アルキルアミノ、二環式ジ C_{1-20} アルキルアミノ、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、トレシル、オキソ、アリール、アラルキル、酸素原子、 CF_3SO_3 、アリールオキシ、アリールチオ、及び次の式(III)~(VII)で表される基からなる群から選択される一つまたはそれ以上の基によって置換されており；

【0063】

【化17】



【0064】

R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表すか、あるいは R_{10} と R_{11} は、一緒にあって、アルキレン基を表して

5員もしくは6員の環を形成することができ、

R_{12} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、または C_{5-50} アラルキル基を表すか、あるいは R_{10} と R_{12} は、一緒になってアルキレン基を表して、これが、介在する-C-O-基と一緒に5員もしくは6員の環を形成し、この際、この環中の炭素原子は場合によっては酸素原子で置換されており、

R_{13} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表し、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立して、水素原子、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基を表し、

R_{16} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基、または C_{5-50} アラルキル基を表し、そして

R_{17} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、 $-\text{Si}(R_{16})_2R_{17}$ で表される基、または $-\text{O}-\text{Si}(R_{16})_2R_{17}$ で表される基を表し、

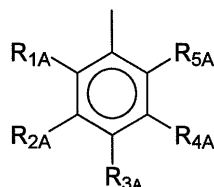
前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} アリール基及び C_{5-50} アラルキル基は、置換されていないかもしくは上述のように置換されており；そして A^- は、アニオンである。

【0065】

態様の一つでは、Arは、

【0066】

【化18】

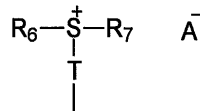


【0067】

であり、そしてYは、

【0068】

【化19】



【0069】

である。

【0070】

他の態様の一つでは、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} アリール基から選択され、そして R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{3A} 、 R_{4A} 、及び R_{5A} は、それぞれ独立して、Z、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖から選択され、この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、または C_{5-50} アリール基は置換されていないか、または置換されている。

【0071】

更に別の態様の一つでは、 R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{3A} 、 R_{4A} 、または R_{5A} のいずれか一つはZである。

【 0 0 7 2 】

更に別の態様の一つでは、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立して、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、 R_{3A} はZであり、そして

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 10

R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 20

R_{1A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 及び R_{2A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 30

R_{1A} は水素であり、そして R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} の各々は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

ここで前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないかまたは置換されている。

【 0 0 7 3 】

更に別の態様では、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立して C_{5-50} アリール基であり、 R_{3A} はZであり、そして 40

R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{2A} は、場合によっては一つもしくはそ 50

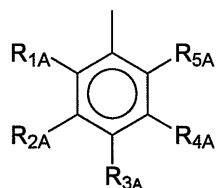
れ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{2A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{2A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{1A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{1A} 及び R_{5A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{1A} 及び R_{4A} はそれぞれ水素であり、そして R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{1A} 及び R_{2A} はそれぞれ水素であり、そして R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{5A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{4A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{4A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{2A} は水素であり、そして R_{1A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；
 R_{1A} は水素であり、そして R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または
 R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} の各々は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、
この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないか、または置換されている。

【0074】

他の態様の一つでは、Arは

【0075】

【化20】

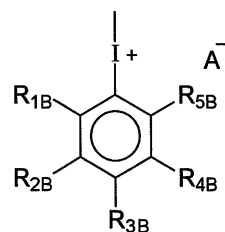


【0076】

であり、そしてYは、

【0077】

【化21】



【0078】

である。

【0079】

更に別の態様の一つでは、 R_{1B} 、 R_{2B} 、 R_{3B} 、 R_{4B} または R_{5B} のいずれか一つはZまたは水素である。

【0080】

更に別の態様の一つでは、 R_{3A} はZであり、そして

30

40

50

【 0 0 8 1 】

50

R_{1B} 及び R_{5B} はそれぞれ水素であり、そして R_{2B} 及び R_{4B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} 及び R_{4B} はそれぞれ水素であり、そして R_{2B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} 及び R_{2B} はそれぞれ水素であり、そして R_{4B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5B} は水素であり、そして R_{1B} 、 R_{2B} 及び R_{4B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4B} は水素であり、そして R_{1B} 、 R_{2B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2B} は水素であり、そして R_{1B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1B} は水素であり、そして R_{2B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または

R_{1B} 、 R_{2B} 、 R_{4B} 及び R_{5B} の各々は、場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

ここで、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上の O 原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないか、もしくは置換されている。

10

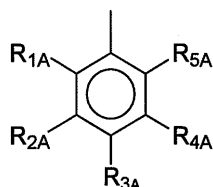
【 0 0 8 2 】

他の態様の一つでは、Arは、

20

【 0 0 8 3 】

【 化 2 2 】



【 0 0 8 4 】

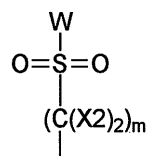
であり、

Yは、

30

【 0 0 8 5 】

【 化 2 3 】



【 0 0 8 6 】

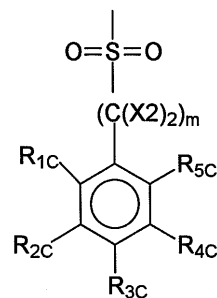
であり、そして

Wは、

40

【 0 0 8 7 】

【 化 2 4 】



50

【 0 0 8 8 】

である。

【 0 0 8 9 】

更に別の態様としては、 R_{3A} がZであり、そして R_{1A} 、 R_{2A} 、 R_{4A} 及び R_{5A} が上述の通りである場合も挙げられる。更に別の態様の一つでは、X2は、水素、メチルまたはパーフルオロメチルから選択され、そしてmは1である。更に別の態様の一つでは、 R_{3C} はZまたは水素であり、かつこの際、

R_{1C} 、 R_{4C} 及び R_{5C} はそれぞれ水素であり、そして R_{2C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2C} 、 R_{4C} 及び R_{5C} はそれぞれ水素であり、そして R_{1C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 10

R_{4C} 及び R_{5C} はそれぞれ水素であり、そして R_{1C} 及び R_{2C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2C} 及び R_{5C} はそれぞれ水素であり、そして R_{1C} 及び R_{4C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2C} 及び R_{4C} はそれぞれ水素であり、そして R_{1C} 及び R_{5C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1C} 及び R_{5C} はそれぞれ水素であり、そして R_{2C} 及び R_{4C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1C} 及び R_{4C} はそれぞれ水素であり、そして R_{2C} 及び R_{5C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； 20

R_{1C} 及び R_{2C} はそれぞれ水素であり、そして R_{4C} 及び R_{5C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{5C} は水素であり、そして R_{1C} 、 R_{2C} 及び R_{4C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{4C} は水素であり、そして R_{1C} 、 R_{2C} 及び R_{5C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{2C} は水素であり、そして R_{1C} 、 R_{4C} 及び R_{5C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか；

R_{1C} は水素であり、そして R_{2C} 、 R_{4C} 及び R_{5C} は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であるか； または 30

R_{1C} 、 R_{2C} 、 R_{4C} 及び R_{5C} の各々は、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、

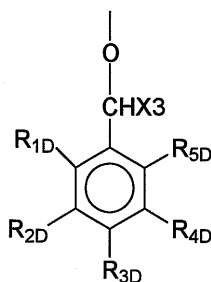
この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないか、もしくは置換されている。

【 0 0 9 0 】

更に別の態様の一つでは、Wは、

【 0 0 9 1 】

【 化 2 5 】



40

【 0 0 9 2 】

である。

【 0 0 9 3 】

50

態様の一つでは、 R_{1D} または R_{5D} の一方はニトロであり、かつ他の基は、水素、場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、アリールカルボニルメチレン基、シアノ、またはヒドロキシルから選択され、この際、上記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基、 C_{5-50} アラルキル基、及びアリールカルボニルメチレン基は置換されていないかまたは置換されており、そして R_{2D} 、 R_{3D} または R_{4D} のいずれかはZまたは水素である。他の態様の一つでは、 R_{1D} と R_{5D} は両方ともニトロである。

10

【0094】

他の態様の一つでは、 R_{3D} はZであり、そして

R_{1D} 、 R_{2D} 及び R_{4D} は、それぞれ独立して、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、そして R_{5D} はニトロであるか；

R_{2D} 、 R_{4D} 及び R_{5D} は、それぞれ独立して、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、そして R_{1D} はニトロであるか； または

R_{2D} 及び R_{4D} は、それぞれ独立して、水素、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖であり、そして R_{1D} 及び R_{5D} はニトロであり、

20

この際、前記の場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖は置換されていないか、もしくは置換されている。

【0095】

更に別の態様の一つでは、Arはナフチルまたはアントリルのいずれかであり、これらはそれぞれ置換されていないかまたは置換されていることができ、そしてY及びW並びに各々の置換基は上述の通りである。

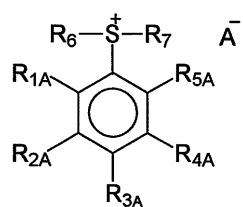
【0096】

本発明の化合物の非限定的な例には、例えば、次のものが挙げられる。

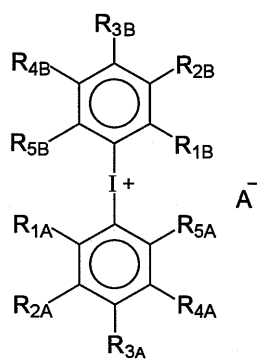
【0097】

30

【化 2 6】

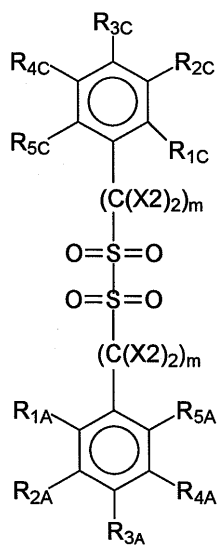


(A)

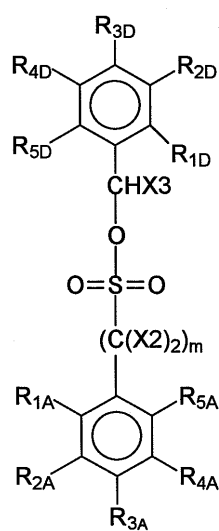


(B)

10



(C)

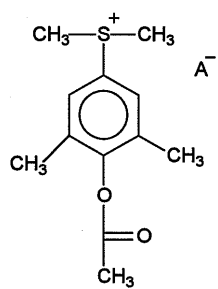


(D)

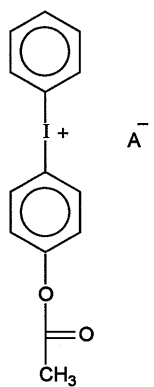
20

【 0 0 9 8 】

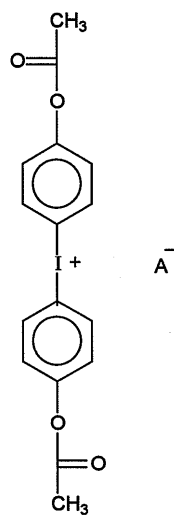
【化 2 7】



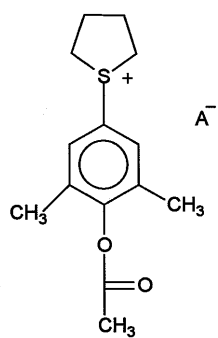
(1)



(2)



(3)



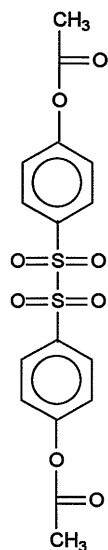
(4)

10

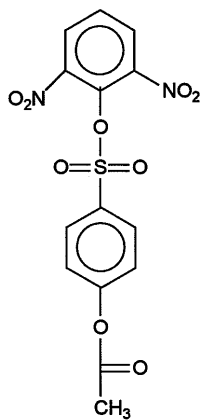
20

【 0 0 9 9 】

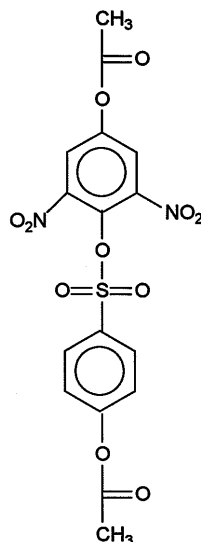
【化 2 8】



(5)

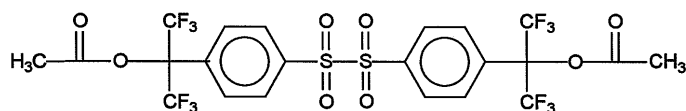


(6)



(7)

10

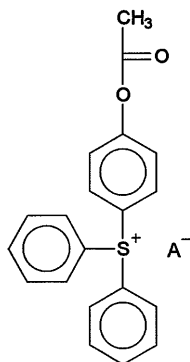


(8)

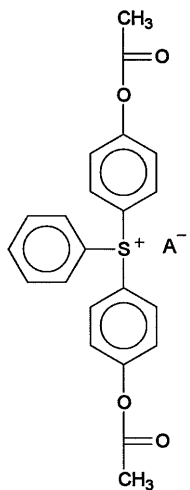
20

【 0 1 0 0 】

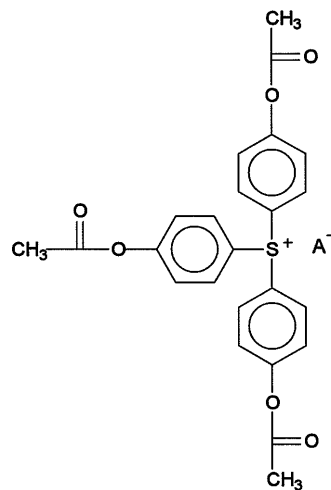
【化 2 9】



(9)



(10)



(11)

30

40

【 0 1 0 1 】

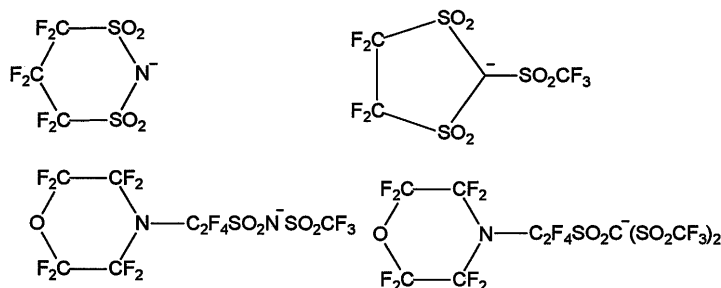
前記式において、アニオンである A^- の例には、光酸発生剤に常用されるものが挙げられ、これには、例えば、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CHF_2SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CCl_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2HF_4SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、 $(R_fSO_2)_3C^-$ 及び $(R_fSO_2)_2N^-$ などを挙げることができ、この際、各々の R_f は、独立して、高フッ素化もしくは過フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基からなる群から選択され、そして環状であることができ、更に、任意の二つの R_f 基の組み合わせが結合して橋を形成する場合は、 R_f アルキル鎖は、二価の

50

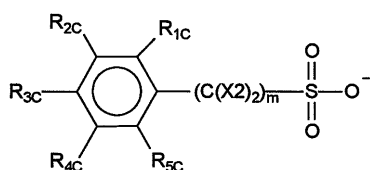
酸素、三価の窒素または六価の硫黄がその主鎖中に割り込み得るように、1～20個の炭素原子を含みそして直鎖状、分枝状もしくは環状であることができ、更に、 R_f が環状構造を含む場合は、この構造は5員もしくは6員の環員を有し、場合によってはこれらの環員の一つもしくは二つはヘテロ原子である。これらの例には、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $(3,5-ビス(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$ 、 $C_6F_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$ 、

【0102】

【化30】



10



20

【0103】

[R_{1C} 、 R_{2C} 、 R_{3C} 、 R_{4C} 、 R_{5C} 、 X_2 、及び m は上に記載した通りである]

などが挙げられる。上記の種々のアニオンの製造法は、例えば、米国特許第5,554,664号に記載されている。

【0104】

光活性化合物にジニトロベンゼン（例えば、上記の式(5)及び(6)）を使用することは米国特許第4,996,136号及び同第5,200,544号に記載されている。これらの米国特許の内容は本明細書に掲載されたものとする。

30

【0105】

更に本発明は、a) 酸感応性基を含むポリマー、及びb) 本発明の化合物、並びに場合によっては他の光活性化合物を含む、深紫外線で像形成するのに有用なフォトレジスト組成物に関する。

【0106】

更に本発明は、次の段階、すなわちa) 該新規フォトレジスト組成物で基材をコーティングする段階、b) この基材をバーク処理して溶剤を実質的に除去する段階、c) フォトレジスト塗膜を像露光する段階、d) フォトレジスト塗膜を露光後バーク処理する段階、及びe) フォトレジスト塗膜を水性アルカリ性溶液で現像する段階を含む、フォトレジストに像を形成する方法にも関する。

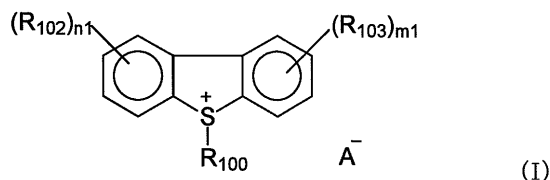
40

【0107】

更に本発明は、上記の $-(V)_j - (C(X_{11})(X_{12}))_n - O - C(=O) - R_8$ 基を含む他の光酸発生剤にも関する。例えば、この $-(V)_j - (C(X_{11})(X_{12}))_n - O - C(=O) - R_8$ 基は、次のような光酸発生剤上に存在することができる。

【0108】

【化 3 1】



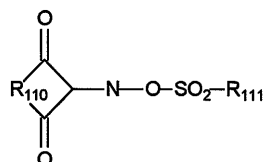
【 0 1 0 9 】

[式中、 R_{100} は、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式もしくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基または C_{5-50} アラ
 ルキル基であり、前記の C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状アルキル鎖、 C_{5-50} 単環式、二環式も
 しくは三環式アルキル基、 C_{5-50} 環状アルキルカルボニル基、 C_{5-50} アリール基または C_{5-50}
 0アラルキル基は、置換されていないか、またはハロゲン、 C_{1-20} 直鎖状もしくは分枝状ア
 ルキル鎖、 C_{1-8} パーフルオロアルキル、 C_{1-20} アルコキシ、シアノ、ヒドロキシルまたは
 ニトロから選択される一つもしくはそれ以上の基によって置換されており； R_{102} 及び R_{103}
 03は、それぞれ独立して、水素、 $-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ 、ニトロ、シ
 アノ、または場合によっては一つもしくはそれ以上のO原子を含む C_{1-20} 直鎖状もしくは
 分枝状アルキル鎖から選択され、 R_8 は本明細書に記載の通りであり、 C_{1-20} 直鎖状もしくは
 分枝状アルキル鎖、 C_{1-20} アルコキシ、ニトロ、ハロゲン、カルボキシル、ヒドロキシル
 ル、及びスルフェートであり； $m1$ 及び $n1$ はそれぞれ独立して0または正の整数であり；
 そして A^- は、アニオンである]；

N-ヒドロキシイミドスルホン酸エステル、例えば

【 0 1 1 0 】

【化 3 2】



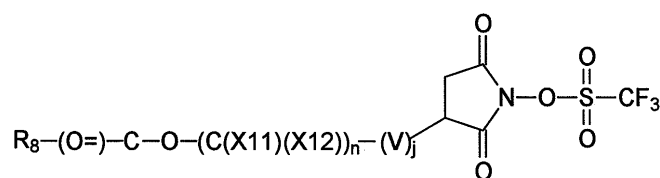
【 0 1 1 1 】

[式中、

R_{110} は、炭素原子数6～10のアリーレン基、炭素原子数1～6のアルキレン基、または
 炭素原子数2～6のアルケニレン基であり、ここで、 R_{110} の少なくとも一つの水素原子は
 、 $-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ に置き換えられており、そして R_{111} は、上記の
 R_{1A} と同じ定義である]、例えば、

【 0 1 1 2 】

【化 3 3】



【 0 1 1 3 】

$-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ 基で置換されたハロゲン化スルホニルオキシジ
 カルボキシイミド、例えば米国特許第6,406,828号に記載のハロゲン化スルホニルオキシ
 ジカルボキシイミド；

水素原子が $-(V)_j - (C(X11)(X12))_n - O - C(=O) - R_8$ 基に置き換えられた、ジアゾメタン誘導
 体； グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、 $-\text{ケツスルホン誘導体}$ 、ジスルホン
 誘導体、及びこれらの類似物。

【 0 1 1 4 】

以下の説明に拘束されることは望まないが、カルボキシレート部分、カップリングフェ

10

20

30

40

50

ノールもしくはフルオロアルコール側鎖部分を含む本発明の化合物は、カルボキシレート部分の迅速な解裂を可能にするフォトレジスト表面の親水性の故に、フォトレジストの露光領域において塩基によって誘発される加水分解を受けると考えられる。これは、残留光活性化合物及び／または光生成物が溶解を阻害するのを防ぐと考えられる。また、カルボキシレートキャッピング基は、光活性化合物がレジスト塗布溶剤及びマトリックス中に良好な溶解性を維持することを可能し、他方これと同時に、露光された領域において塩基溶解性を可能にする機構を供するものとも考えられる。

【 0 1 1 5 】

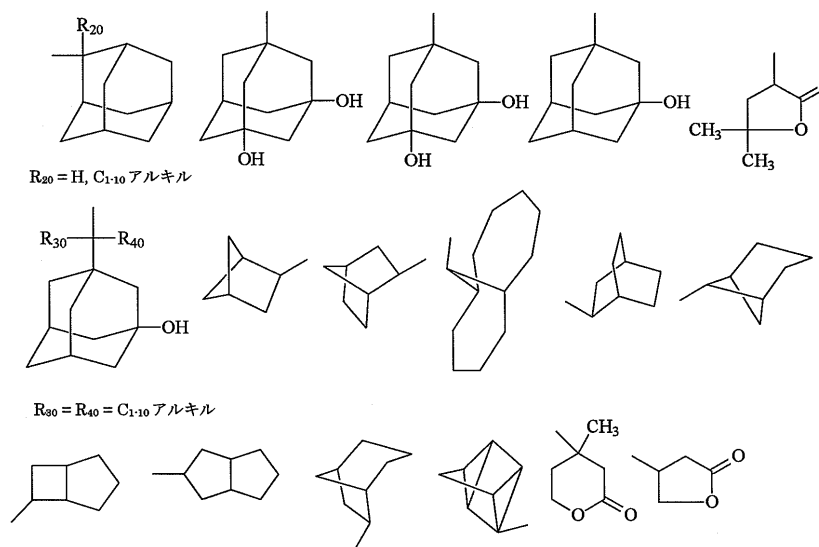
該フォトレジスト組成物中に有用なポリマーには、水性アルカリ性溶液中にポリマーを不溶性にする酸感応性基を有するポリマーなどが挙げられる。しかし、このポリマーは、酸の存在下に触媒作用により解保護化し、そうして水性アルカリ性溶液中に可溶性になる。これらのポリマーは、好ましくは200nm未満において透明であり、そして本質的に非芳香族系であり、そして好ましくはアクリレート及び／またはシクロオレフィンポリマーである。このようなポリマーは、次のものには限定されないが、例えばUS 5,843,624、US 5,879,857、WO 97/33,198、EP 789,278及びGB 2,332,679に記載されているものである。200nm未満での照射に好ましい非芳香族系ポリマーは、置換されたアクリレート、シクロオレフィン、置換されたポリエチレンなどである。ポリヒドロキシステレン及びそのコポリマーに基づく芳香族ポリマーも、特に248nmでの露光に、使用することができる。

【 0 1 1 6 】

アクリレートに基づくポリマーは、一般的には、脂環式側鎖基を含む少なくとも一種の単位と、ポリマー主鎖及び／または脂環式基から側鎖基として伸びる酸感応性基を含むポリ(メタ)アクリレートに基づく。脂環式側鎖基の例は、アダマンチル、トリシクロデシル、イソボルニル、メンチル及びそれらの誘導体であることができる。他の側鎖基もポリマー中に組み込むことができる。このような他の側鎖基としては、例えばメバロノラクトン、ガンマブチロラクトン、アルキルオキシアルキルなどがある。脂環式基の構造の例には次のものが挙げられる：

【 0 1 1 7 】

【 化 3 4 】



【 0 1 1 8 】

ポリマーに組み込まれるモノマーの種類とその割合は、最良のリソグラフィ性能が得られるように最適化される。このようなポリマーは、R.R. Dammel et al., Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol. 3333, p144, (1998)に記載されている。これらのポリマーの例には、ポリ(2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート-co-メバロノラクトンメタクリレート)、ポリ(カルボキシ-テトラシクロドデシルメタクリレート-co-

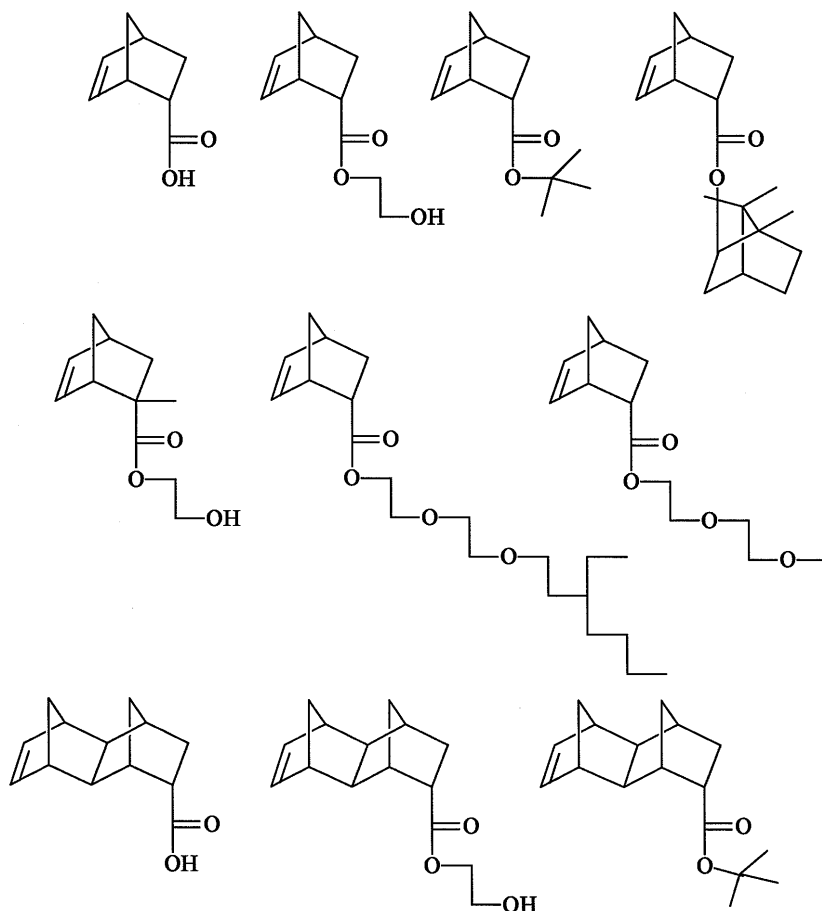
-テトラヒドロピラニルカルボキシテトラシクロドデシルメタクリレート)、ポリ(トリシクロドシルアクリレート-co-テトラヒドロピラニルメタクリレート-co-メタクリル酸)、ポリ(3-オキシシクロヘキシルメタクリレート-co-アダマンチルメタクリレート)などが挙げられる。

【0119】

シクロオレフィンとノルボルネン及びテトラシクロドデセン誘導体から合成されるポリマーは、開環メタセシスもしくは遊離基重合によりまたは有機金属触媒を用いて重合することができる。シクロオレフィン誘導体は、環状酸無水物またはマレイミドもしくはこれの誘導体と共重合することもできる。環状酸無水物の例は、無水マレイン酸及び無水イタコン酸である。シクロオレフィン、ポリマーの主鎖に組み込むことができ、そして不飽和結合を含む任意の置換されたもしくは置換されていない多環式炭化水素であることができる。このモノマーには、酸感应性基が結合されていてもよい。ポリマーは、不飽和結合を有する一種もしくはそれ以上のシクロオレフィンモノマーから合成することができる。前記シクロオレフィンモノマーは、置換されているかもしくは置換されていないノルボルネン、またはテトラシクロドデカンであることができる。シクロオレフィン上の置換基は、脂肪族もしくは環状脂肪族アルキル、エステル、酸、ヒドロキシル、ニトリルまたはアルキル誘導体であることができる。シクロオレフィンモノマーの例には、次のものには限定されないが、次の式で表されるものなどが挙げられる。

【0120】

【化35】

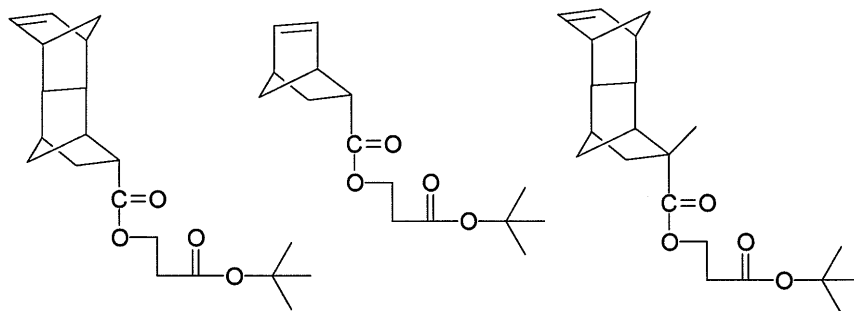


【0121】

上記ポリマーの合成に使用することができる他のシクロオレフィンモノマーは、次のものである。

【0122】

【化 3 6】



10

【 0 1 2 3】

このようなポリマーは、M-D. Rahman et al, Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol. 3678, p1193, (1999)に記載されている。なお、この文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。これらのポリマーの例としては、ポリ(t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-5-ノルボルネン-2-カルボン酸-co-無水マレイン酸)、ポリ(t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-イソボルニル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-5-ノルボルネン-2-カルボン酸-co-無水マレイン酸)、ポリ(テトラシクロドデセン-5-カルボキシレート-co-無水マレイン酸)、ポリ(t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-無水マレイン酸-co-2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)、ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクロレート)、及びこれらの類似物などが挙げられる。

20

【 0 1 2 4】

上述のようなアクリレートモノマー、シクロオレフィンモノマー及び環状酸無水物の混合物を含むポリマーを組み合わせるハイブリッドポリマーとすることもできる。シクロオレフィンモノマーの例には、t-ブチルノルボルネンカルボキシレート(BNC)、ヒドロキシエチルノルボルネンカルボキシレート(HNC)、ノルボルネンカルボン酸(NC)、t-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1.^{2,6}1.^{7,10}]ドデカン-8-エン-3-カルボキシレート、及びt-ブチルシカルボニルメチルテトラシクロ[4.4.0.1.^{2,6}1.^{7,10}]ドデカン-8-エン-3-カルボキシレートから選択されるものなどが挙げられる。幾つかの場合には、シクロオレフィンの好ましい例には、t-ブチルノルボルネンカルボキシレート(BNC)、ヒドロキシエチルノルボルネンカルボキシレート(HNC)、及びノルボルネンカルボン酸(NC)などが挙げられる。アクリレートモノマーの例には、なかでも、メバロノラクトンメタクリレート(MLMA)、2-メチルアダマンチルメタクリレート(MAdMA)、イソアダマンチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-メタクリルオキシアダマンタン、3,5-ジヒドロキシ-1-メタクリルオキシアダマンタン、-メタクリルオキシ- -ブチロラクトン、-ブチロラクトンメタクリレート(GBLMA)、メタクリロイルオキシノルボルナンメタクリレート(MNBL)、及び-メタクリルオキシ- -ブチロラクトンなどが挙げられる。

30

【 0 1 2 5】

前記シクロオレフィン及び環状酸無水物モノマーは交互ポリマー性構造を構成すると考えられ、そしてポリマーに組み込まれるアクリレートモノマーの量は、最適なリソグラフィ性を得るために変えることができる。ポリマー内におけるシクロオレフィン/酸無水物モノマーに対するアクリレートモノマーの割合は、約95モル%~約5モル%、好ましくは約75モル%~約25モル%、最も好ましくは約55モル%~約45モル%の範囲である。

40

【 0 1 2 6】

157nm露光に有用なフッ素化非フェノール系ポリマーもラインエッジラフネスを示すために、本願に記載の光活性化化合物からなる新規の混合物を使用することにより利益を受け得る。このようなポリマーは、W0 00/17712及びW0 00/67072に記載されている。これ

50

らの特許文献の内容は本明細書中に掲載されたものとする。このようなポリマーの一つの例は、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-ノルボルネン-co-5-ヘキサフルオロイソプロパノール-置換2-ノルボルネン)である。

【0127】

2001年5月11日に出願された米国特許出願第09/854,312号に記載されている、シクロオレフィン及びシアノ含有エチレン性モノマーから合成されるポリマーも使用することができる。この特許文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。

【0128】

ポリマーの分子量は、使用するケミストリーの種類及び所望のリソグラフィ性能に依存して最適化される。典型的には、重量平均分子量は3,000~30,000の範囲であり、そして多分散性は1.1~5、好ましくは1.5~2.5の範囲である。

【0129】

興味深い他のポリマーとしては、2003年2月21日に出願された米国特許出願第10/371,262号に記載のものなどが挙げられる。この米国特許出願明細書の内容は本明細書に掲載されたものとする。更に他のポリマー、例えば2003年5月16日に出願された、代理人事件番号が第2003US309号で発明の名称が“Photoresist Composition for Deep UV and Process Thereof”(深紫外線用のフォトレジスト組成物及びその製法)の米国特許出願第_____号に記載のポリマーも使用することができる。この米国特許出願明細書の内容も本明細書に掲載されたものとする。

【0130】

本発明の固体成分は有機溶剤中に溶解する。溶剤もしくは溶剤混合物中の固形物の量は約1重量%~約50重量%の範囲である。ポリマーは、固形物中の5重量%~90重量%の範囲であることができ、そして光酸発生剤は固形物中の1重量%~約50重量%の範囲であることができる。このようなフォトレジストに好適な溶剤には、グリコールエーテル誘導体、例えばエチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、もしくはジエチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル誘導体、例えばエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、もしく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；カルボキシレート類、例えば酢酸エチル、酢酸n-ブチル、及び酢酸アミル；二塩基酸のカルボキシレート類、例えばジエチルオキシレート及びジエチルマロネート；グリコール類のジカルボキシレート類、例えばエチレングリコールジアセテート及びプロピレングリコールジアセテート；及びヒドロキシカルボキシレート類、例えば乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル、及び3-ヒドロキシプロピオン酸エチル；ケトンエステル類、例えばピバル酸メチルもしくはピバル酸エチル；アルコキシカルボン酸エステル類、例えば3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、もしくはメチルエトキシプロピオネート；ケトン誘導体、例えばメチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンもしくは2-ヘプタノン；ケトンエーテル誘導体、例えばジアセトンアルコールメチルエーテル；ケトンアルコール誘導体、例えばアセトールもしくはジアセトンアルコール；ラクトン類、例えばブチロラクトン；アミド誘導体、例えばジメチルアセトアミドもしくはジメチルホルムアミド、アニソール、及びこれらの混合物などが挙げられ得る。

【0131】

様々な他の添加剤、例えば着色剤、非化学線染料(non-actinic dyes)、アンチストライエーション剤、可塑剤、粘着性促進剤、溶解防止剤、塗布助剤、感光速度増強剤、追加の光酸発生剤、及び溶解性増強剤(例えば、主溶剤の一部として使用されていない或る少量の溶剤(この例には、グリコールエーテル類及びグリコールエーテルアセテート類、バレロラクトン、ケトン類、ラクトン類、及びこれらの類似物などが挙げられる))、及び界面活性剤を、基材に塗布する前のフォトレジスト組成物に加えることができる。膜厚均

一性を向上させる界面活性剤、例えばフッ素化界面活性剤を、フォトレジスト溶液に加えることができる。エネルギーを特定の範囲の波長から異なる露光波長にシフトさせる感光化剤もフォトレジスト組成物に加えることができる。フォトレジスト像の表面においてT-トップもしくはブリッジングを防ぐためにしばしば塩基がフォトレジストに加えられる。塩基の例は、アミン類、水酸化アンモニウム、及び感光性塩基である。特に好ましい塩基は、トリオクチルアミン、ジエタノールアミン、及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシドである。

【0132】

調製されたフォトレジスト組成物溶液は、フォトレジストの分野に使用される任意の慣用の方法で基材に塗布することができる。このような方法には、浸漬塗布法、吹き付け塗布法、及び回転塗布法(spin coating)などが挙げられる。例えば回転塗布法の場合には、使用される回転装置の種類及び回転プロセスに許される時間量の下に、所望の厚さの塗膜を得るために、フォトレジスト溶液を固形物含有率に関して調節することができる。適当な基材には、ケイ素、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、ドーピングした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム/銅混合物；ヒ化ガリウム、及び他のこのような第III/V族化合物などが挙げられる。フォトレジストは、反射防止膜上にコーティングすることもできる。

10

【0133】

上記方法によって調製されるフォトレジストコーティング材は、例えばマイクロプロセッサ及び他の微細化された集積回路部品の製造に使用されるような、ケイ素/二酸化ケイ素ウェハに使用するのに特に適している。アルミニウム/酸化アルミニウムウェハも使用することができる。基材は、様々なポリマー性樹脂、例えばポリエステルなどの透明ポリマーからなることもできる。

20

【0134】

次いで、フォトレジスト組成物溶液は基材上にコーティングされ、そしてこの基材は、約70～約150の温度において、ホットプレートを用いた場合には約30秒～約180秒、または熱対流炉を用いた場合は約15～約90分、処理(ベーク処理)される。この温度処理は、フォトレジスト中の残留溶剤の濃度を減少するために選択され、他方、固形成分を熱分解させることは実質的にない。一般的に、溶剤の濃度は最小化することが望まれるので、この最初の温度処理(ベーク処理)は、実質的に全ての溶剤が蒸発して、半ミクロン(マイクロメータ)のオーダーの厚さのフォトレジスト組成物の薄い塗膜が基材上に残るまで行われる。好ましい態様の一つでは、その温度は約95～約120である。この処理は、溶剤除去の変化の割合が比較的取るに足らないものになるまで行われる。膜厚、温度及び時間の選択は、ユーザーによって所望とされるフォトレジストの性質、並びに使用する装置及び商業的に望ましい塗布時間に依存する。次いで、このコーティングされた基材は、適当なマスク、ネガ、ステンシル、テンプレートなどの使用によって形成される任意の所望のパターンに、化学線、例えば約100nm(ナノメータ)～約300nmの波長の紫外線、X線、電子ビーム、イオンビーム、またはレーザー線により像様露光することができる。

30

【0135】

次いで、フォトレジストは、現像の前に、露光後第二ベーク処理もしくは熱処理に付す。その加熱温度は、約90～約150、より好ましくは約100～約130の範囲であることができる。この加熱は、ホットプレート上では約30秒～約2分、より好ましくは約60秒～約90秒、または熱対流炉を用いた場合は約30～約45分、行うことができる。

40

【0136】

フォトレジストがコーティングされそして露光された基材は、現像溶液中に浸漬するか、または吹き付け現像法によって現像して、像様露光された領域を除去する。好ましくはこの溶液は、例えば窒素噴射攪拌によって、攪拌される。基材は、全てのもしくは実質的に全てのフォトレジスト塗膜が露光された領域から溶解除去されるまで現像剤に曝してお

50

く。現像剤としては、水酸化アンモニウム類もしくはアルカリ金属水酸化物類の水溶液などが挙げられる。好ましい現像剤の一つは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である。コーティングされたウェハを現像溶液から取り出した後、塗膜の粘着性、並びにエッチング条件及び他の物質に対する塗膜の耐化学薬品性を高めるために、任意の現像後熱処理もしくはベーク処理を行うことができる。現像後熱処理は、塗膜の軟化点以下での塗膜及び基材のオープンベーク処理、またはUV硬化プロセスからなることができる。工業的な用途、特にケイ素/二酸化ケイ素タイプの基材上に超微細回路を製造する場合には、現像された基材を、緩衝されたフッ化水素酸に基づくエッチング溶液またはドライエッチングによって処理することができる。ドライエッチングの前に、フォトレジストの耐ドライエッチング性を高めるために、フォトレジストを電子ビーム硬化により処理することができる。

10

【0137】

以下の実施例は、本発明の製造法及び使用法の例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定もしくは減縮することを意図したものではなく、そして本発明を実施するために排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を教示するものとは解釈するべきではない。特に断りがなければ、全ての部及び百分率は重量に基づくものである。

【実施例】

【0138】

例 1

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムクロライド15.01g、水300g、及びアセトン100ml中のパーフルオロブタンスルホン酸カリウム23.35gをフラスコに加えた。得られた混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、この溶液をクロロホルムで抽出し、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして濾過した。この溶液を濃縮しそしてエーテル中に投入した。析出物が生じ、そしてこれを濾過し、そして40 未満の温度で減圧乾燥器中で乾燥した。4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレートが23.9g (71.9%)の収量で得られた。この固形生成物は次の分析結果を与えた：¹H NMR (DMSO-d₆), 2.35 (s, 6H, 2CH₃); 3.5 (s, 6H, 2CH₃); 7.80 (s, 2H, 芳香族), mp 98 。

20

30

【0139】

例 2

4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート20.0gを丸底フラスコ中に入れ、アセトン50ml及び炭酸カリウム5.73gを加え、次いで無水酢酸4.23gを室温で滴下した。得られた混合物を4時間攪拌した。次いで、この溶液をクロロホルムで抽出し、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして濾過した。この溶液を濃縮してそしてエーテル中に投入した。析出物が生じ、これを濾過し、そして40 未満の温度において減圧乾燥器中で乾燥した。4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレートが15.0g (70%)の収量で得られた。この固形生成物は次の分析結果を与えた：¹H NMR (DMSO-d₆), 2.35 (s, 6H, 2CH₃); 2.45 (s, 3h, CH₃); 3.5 (s, 6H, 2CH₃); 7.80 (s, 2H, 芳香族), mp 168 。

40

【0140】

例 3

ポリ(BNC/MA/MAdMA/GBLMA; モル比1/1/1/1) 2.0269g、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート0.034g(30 μmol/g)、4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート(例2) 0.031g (30 μmol/g)、N-(1-アダマンチル)アセトアミドの1重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液0.707g、及び界面活性剤(ミネソタ州セントポール在の3 Mコーポレーションから供給されるFC-430フルオロ脂肪族系ポリマー性エステル)の10重量%濃度プロピレングリコー

50

ルモノメチルエーテルアセテート溶液0.024g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17.229g中に溶解してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を0.2 μ mフィルターに通して濾過した。

【0141】

例4

底面反射防止膜溶液（ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーションから入手可能なAZ^(R) EXP ArF-1 B.A.R.C.）をケイ素基材上に回転塗布しそして175で60秒間ベーク処理することによって、底面反射防止膜(B.A.R.C.)でコーティングされたケイ素基材を用意した。B.A.R.C.膜厚は37nmであった。次いで、例3からのフォトレジスト溶液を、このB.A.R.C.被覆ケイ素基材上にコーティングした。回転速度は、フォトレジストの膜厚が240nmとなるように調節した。形成されたフォトレジスト膜を115で90秒間ベーク処理した。次いで、基材を、クロム - 石英バイナリマスクを用いて、193nmISIミニステッパ（開口数：0.6、コヒーレンス：0.7）で露光した。露光後、ウェハを130で90秒間、露光後ベーク処理した。次いで、像が形成されたフォトレジストを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%濃度水溶液を用いて30秒間現像した。次いで、ライン・アンド・スペースパターンを走査電子顕微鏡で観察した。フォトレジストは、13.0mJ/cm²の感光度及び0.09 μ mの線形解像度を有していた。

【0142】

例5

ポリ(BNC/MA/MAdMA/GBLMA/MNBL; モル比1/1/4/3/1) 8.2086g、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート0.1385g (30 μ mol/g)、4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート（例2）0.1290g (30 μ mol/g)、N-(1-アダマンチル)アセトアミドの1重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液2.38g、界面活性剤（ミネソタ州セントポール在の3Mコーポレーションから供給されるFC-430フルオロ脂肪族系ポリマー性エステル）の10重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液0.12g、及びガンマバレロラクトン1.83g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87.1938g中に溶解してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を、0.2 μ mフィルターに通して濾過した。

【0143】

例6

底面反射防止膜溶液（ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーションから入手できるAZ^(R) EXP ArF-1 B.A.R.C.）をケイ素基材上に回転塗布しそして175で60秒間ベーク処理することによって、底面反射防止膜(B.A.R.C.)がコーティングされたケイ素基材を用意した。B.A.R.C.膜厚は39nmであった。次いで、例5からのフォトレジスト溶液を、前記のB.A.R.C.被覆ケイ素基材上にコーティングした。回転速度は、フォトレジスト膜厚が210nmとなるように調節した。フォトレジスト膜を115で90秒間ベーク処理した。次いで、基材を、クロム - 石英バイナリマスクを用いて、193nm ISI ミニステッパ（開口数：0.6、コヒーレンス：0.7）で露光した。露光後、ウェハを、130で90秒間、露光後ベーク処理した。次いで、像が形成されたフォトレジストを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%濃度水溶液を用いて30秒間、現像した。次いで、ライン・アンド・スペースパターンを走査電子顕微鏡で観察した。フォトレジストは、13.0mJ/cm²の感光度及び0.08 μ mの線形解像度を有していた。

【0144】

例7

ポリ(BNC/MA/MAdMA/GBLMA/MNBL; モル比1/1/4/3/1) 16.2755g、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート0.2746g(30 μ mol/g)、4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート（例2）0.3838g(45 μ mol/g)、N-(1-アダマンチル)アセトアミドの1重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液6.6064g、界面活性剤（ミネソタ州セントポール在の3Mコーポレーションから供給されるフルオロ脂肪族系ポリマー性エステル）の10重量%濃度プロピレングリコール

モノメチルエーテルアセテート溶液0.24g、及びガンマバレロラクトン3.66g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172.56g中に溶解してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を0.2 μ mフィルターに通して濾過した。

【0145】

例 8

底面反射防止膜溶液（ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーションから入手できるAZ^(R) EXP ArF-1 B.A.R.C.）をケイ素基材上に回転塗布しそして175で60秒間ベーク処理することによって、底面反射防止膜(B.A.R.C.)がコーティングされたケイ素基材を用意した。B.A.R.C.膜厚は39nmであった。次いで、例7からのフォトレジスト溶液を、前記のB.A.R.C.被覆ケイ素基材上にコーティングした。回転速度は、フォトレジスト膜厚が210nmとなるように調節した。フォトレジスト膜を115で90秒間ベーク処理した。次いで、基材を、クロム - 石英バイナリマスクを用いて、193nm ISI ミニステッパ（開口数：0.6、コヒーレンス：0.7）で露光した。露光後、ウェハを、130で90秒間、露光後ベーク処理した。次いで、像が形成されたフォトレジストを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%濃度水溶液を用いて30秒間現像した。次いで、ライン・アンド・スペースパターンを走査電子顕微鏡で観察した。フォトレジストは、13.0 mJ/cm²の感光度及び0.09 μ mの線形解像度を有していた。

10

【0146】

例 9

ポリ(BNC/MA/MAdMA/GBLMA/MNBL；モル比1/1/4/3/1) 1.6419g、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート0.0280g(30 μ mol/g)、4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナプレート（例2）0.0258g(30 μ mol/g)、N-(1-アダマンチル)アセトアミドの1重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液0.4801g、界面活性剤（ミネソタ州セントポール在の3Mコーポレーションから供給されるフルオロ脂肪族系ポリマー性エステル）の10重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液0.0261g、及びガンマバレロラクトン0.3655g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17.4374g中に溶解してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を0.2 μ mフィルターに通して濾過した。

20

【0147】

例 10

底面反射防止膜溶液（ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーションから入手できるAZ^(R) EXP ArF-1 B.A.R.C.）をケイ素基材上に回転塗布しそして175で60秒間ベーク処理することによって、底面反射防止膜(B.A.R.C.)がコーティングされたケイ素基材を用意した。B.A.R.C.膜厚は39nmであった。次いで、例9からのフォトレジスト溶液を、前記のB.A.R.C.被覆ケイ素基材上にコーティングした。回転速度は、フォトレジスト膜厚が240nmとなるように調節した。フォトレジスト膜を115で90秒間ベーク処理した。次いで、基材を、クロム - 石英バイナリマスクを用いて、193nm ISI ミニステッパ（開口数：0.6、コヒーレンス：0.7）で露光した。露光後、ウェハを、130で90秒間、露光後ベーク処理した。次いで、像が形成されたフォトレジストを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%濃度水溶液を用いて30秒間現像した。次いで、ライン・アンド・スペースパターンを走査電子顕微鏡で観察した。フォトレジストは、18.0 mJ/cm²の感光度及び0.08 μ mの線形解像度を有していた。

30

40

【0148】

例 11

4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムビス-パーフルオロブタンスルホンイミド

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムクロライド3.0g、水50g、及びビス-パーフルオロブタンスルホンイミド酸13.295g(水中50%)を加えた。析出物が生じ、これを濾過し、そしてクロロホルム中に溶解しそしてエーテルから再析出させた。4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムビス-パーフルオロブタンスルホン

50

イミド (m.p. 84) が得られた。¹H NMR (アセトン-d₆), 2.32 (s, 6H, 2 CH₃); 3.2 (s, 6H, 2CH₃); 7.70 (s, 2H, 芳香族); 9.6 (1H, OH)。

【0149】

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムビス-パーフルオロブタン
スルホンイミド 4.9g を丸底フラスコ中に入れ、アセトン 25g 及び炭酸カリウム 0.89g を加え、
そしてこれを 1 時間攪拌した。無水酢酸 0.66g を滴下し、そして室温で 4 時間攪拌した。
得られた反応混合物をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン層を水で洗浄し、硫酸
ナトリウムで乾燥し、濾過し、そして溶剤を減圧下に蒸発させた。エーテルを加え、固形
物 3.3g を濾過した。4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムビス-パー
フルオロブタンスルホンイミド, mp 68 が得られた。¹H NMR (アセトン-d₆ 2.32 (s, 6H,
2 CH₃)), 2.4 (s, 3H, CH₃), 3.2 (s, 6H, 2CH₃); 7.95 (s, 2H, 芳香族)。

【0150】

例 1 2

ポリ (MAdMA/HAdMA/GBLMA; モル比 5/2/3) 1.4381g、トリフェニルスルホニウムノナフル
オロブタンスルホネート 0.0247g (30 μmol/g)、4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメ
チルスルホニウムビス-パーフルオロブタンスルホンイミド (例 1 1) 0.02347g (30 μmol
/g)、ジイソプロピルアミンの 1 重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルア
セテート溶液 0.3519g、界面活性剤 (ミネソタ州セントポール在の 3 M コーポレーション
から供給されるフルオロ脂肪族系ポリマー性エステル) の 10 重量%濃度プロピレングリ
コールモノメチルエーテルアセテート溶液 0.019g、及びプロピレングリコールモノメチル
エーテル 4.059g 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 9.09g 中に溶解
してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を 0.2 μm フィルターに通して
濾過した。

【0151】

例 1 3

底面反射防止膜溶液 (ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーショ
ンから入手できる AZ^(R) EXP ArF-1 B.A.R.C.) をケイ素基材上に回転塗布しそして 175
で 60 秒間ベーク処理することによって、底面反射防止膜 (B.A.R.C.) がコーティングさ
れたケイ素基材を用意した。B.A.R.C. 膜厚は 37nm であった。次いで、例 1 2 からのフォ
トレジスト溶液を、前記の B.A.R.C. 被覆ケイ素基材上にコーティングした。回転速度は、
フォトレジスト膜厚が 330nm となるように調節した。フォトレジスト膜を 130 で 60 秒間ベ
ーク処理した。次いで、基材を、クロム-石英バイナリマスクを用いて、193nm ISI ミニス
テッパ (開口数: 0.6、コヒーレンス: 0.42/0.7、環帯照射) で露光した。露光後、ウェ
ハを、130 で 60 秒間、露光後ベーク処理した。次いで、像が形成されたフォトレジスト
を、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量%濃度水溶液を用いて 60 秒間現像
した。次いで、ライン・アンド・スペースパターンを走査電子顕微鏡で観察した。フォ
トレジストは、33mJ/cm² の感光度及び 0.11 μm (1:1) の線形解像度を有していた。

【0152】

例 1 4

メトキシメチル誘導体からのポリ (1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-
ヒドロキシ-1,6-ヘプタジエン) の合成

20% のメトキシメチル (MOM) 基で保護されたポリ (1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-4-トリフ
ルオロメチル-4-ヒドロキシ-1,6-ヘプタジエン) 10g (日本国 100-8305 東京都千代田区丸
の内 2-1-2 在の Asahi Glass Co., LTD.) を THF 30ml 中に溶解し、そしてトリフルオロ酢酸 1
0ml 及び水 7.5ml と混合した。この均一溶液を室温で一晩攪拌した。反応後、溶剤をロータ
リーエバポレータで 50 で除去した。残渣をイソプロパノール 30ml 中に溶解し、そして冷
水 750ml 中で析出させた。析出物を濾過し、洗浄し、そして 55 で減圧下 (25" Hg) で乾燥し
た。単離されたポリマーの収率は 98% であった。NMR 分析により、MOM 基の不存在が確認さ
れた。

【0153】

例 1 5

TMAH・5H₂Oを用いた、tert-ブトキシカルボニルメチルで保護されたPPTHHの合成

例 1 4 からの PPTHH (4.0g, 14.81mmol) を、15ml の THF 中に溶解し、そしてこの溶液に固形の TMAH・5H₂O (0.81g, 4.44mmol) を攪拌しながら加えた。25 で 30 分間攪拌した後、t-ブチルプロモアセテート (1.74g, 8.88mmol) をこの反応溶液に加え、そして 25 で更に 16 時間攪拌した。その後、反応中に生じた析出物を濾過して除去した。次いで、ロータリーエバポレータで、得られた濾液から溶剤を除去した。残渣を、濃 HCl (1.0g) を含むメタノール 20ml 中に再溶解した。次いで、この溶液を、水中 15% のメタノール 200ml 中で析出させた。析出物を濾過し、蒸留水で洗浄しそして乾燥した。ポリマーをメタノール中に再溶解し、そして水中で再析出させることによって、ポリマーを更に精製した。55 で減圧下 (25" Hg) で乾燥した後、ポリマーの収率は 92% であった。¹H NMR によって t-ブチル基 (1.48ppm) 及びメチレン基 (4.27ppm) の存在が確認された。tert-ブトキシカルボニルメチル基での保護率は 23mol% であることが確認された。

10

【 0 1 5 4 】

例 1 6 A

例 1 5 からの保護化 PPTHH 1.15g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 14.44g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中のテトラブチルアンモニウムアセテートの 0.4 重量% 濃度溶液 1.850g、及び 4-アセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート (例 2) 0.073g をフラスコ中で一緒に混合してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を 0.2 ミクロン PTFE フィルターに通して濾過した。

20

【 0 1 5 5 】

例 1 6 B

例 1 5 からの保護化 PPTHH 1.15g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 14.44g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中のテトラブチルアンモニウムアセテートの 0.4 重量% 濃度溶液 1.850g、及び 4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート (以下に記載の手順に従い製造したもの) 0.073g をフラスコ中で一緒に混合してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を 0.2 ミクロン PTFE フィルターに通して濾過した。

30

【 0 1 5 6 】

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムクロライド 5.0g (0.023mol) を、冷却器、温度計及び機械的攪拌機を備えたフラスコに入れた。水 45g 及び水酸化ナトリウム 0.92g を加えたところ、強く色づいた。硫酸ジメチル (2.2ml) を室温に加え、そしてその混合物を 60 で 10 分間加熱した。溶液はほぼ無色に変化した。加熱を 15 分後に止め、そして溶液を室温に冷却した。アセトン (50ml) 中のパーフルオロブタンスルホン酸カリウム 7.78g を滴下し、そして 2 時間混合した。ジクロロメタンで抽出し、そしてジクロロメタン層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして濾過した。得られた溶液をエーテル中に投入し、そして生じた析出物を濾過しそして 40 未満の温度で減圧乾燥器中で乾燥した。得られた固形生成物は次の分析結果を与えた：¹H NMR (アセトン-d₆)、2.32 (s, 6H, 2CH₃); 3.4 (s, 6H, 2CH₃); 3.85 (s, 3H, OCH₃); 7.78 (s, 2H, 芳香族)。吸光率は 32.82 L/g.cm である。

40

【 0 1 5 7 】

例 1 6 C

例 1 5 からの保護化 PPTHH 1.15g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 14.44g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中のテトラブチルアンモニウムアセテートの 0.4 重量% 濃度溶液 1.850g、及び 4-t-ブチルアセトキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムノナフレート (以下の手順に従い製造したもの) 0.073g をフラスコ中で一緒に混合してフォトレジスト溶液とした。このフォトレジスト溶液を 0.2 ミクロン PTFE フィルターに通して濾過した。

【 0 1 5 8 】

50

4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルジメチルスルホニウムクロライド5.0g、水100g、及びNaOH 1.0gを加え、0℃に冷却し、そしてt-ブチルプロモアセテート(4.46g)を加え、1時間攪拌し、そして室温で1時間攪拌した。次いで、アセトン中のパーフルオロブタンスルホン酸カリウム8.0gを加えた。得られた混合物を30分間攪拌し、そして生じた溶液をクロロホルムで抽出し、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥しそして濾過した。得られた溶液をエーテル中に投入した。析出物が生じ、これを濾過し、そして40℃未満の温度で減圧乾燥器中で乾燥した。生じた固形生成物は次の分析結果を与えた：¹H NMR (DMSO-d₆) , 1.48 (s, 9H, 3 CH₃) , 2.35 (s, 6H, 2CH₃) ; 3.3 (s, 6H, 2CH₃) ; 7.80 (s, 2H, 芳香族) , mp 120℃。

【0159】

10

例17

個々のケイ素基材を、例16A、16B及び16Cのフォトレジスト溶液で回転塗布(約2,200rpm)し、次いで各々の基材を、135℃で60秒間、ポストバーク処理に付して約1350Åのフォトレジストの膜厚を得た。次いで、各々の塗膜を、テキサス州オースチン在のInternational SEMATECHにおいてフェース-シフトマスク(0.3)を用いてExitech 157nmスモールフィールド(1.5×1.5mm²)ミニステッパ(0.6NA)で露光した。露光された塗膜を、115℃で90秒間、露光後バーク処理に付し、次いで0.26N テトラメチルアンモニウムヒドロキシド中で30秒間、現像した。レジストフィルムのコーティング、バーク処理及び現像にはFSIポラリス2000トラックを使用した。レジスト厚の測定にはプロメトリックス干渉計を使用した。

20

【0160】

残った相対厚と線量との対数目盛上での関係により、本発明の光活性発生剤を含むフォトレジスト(例16A; 例2の本発明の光活性発生剤)が予期できない程に良好な感度を有し、そして例16Bの85mJ/cm²の最小露光量(clearing dose)及び例16Cの100mJ/cm²よりも大きい最小露光量に比して、35mJ/cm²の最小露光量を示すことが確認された。

【0161】

以上、本発明を例示及び説明するものである。付け加えると、以上の開示は、本発明の好ましい態様を記載したものに過ぎず、上述の通り、本発明は、様々な他の組み合わせ、変法及び状況において使用することができ、そして上記の教示及び/または関連技術における技術もしくは技術に相応して、本明細書において表される発明的概念の範囲内において変更もしくは改変することが可能である。更に上記の態様は、本発明を実施する上で現在把握しているベストモードを説明して、当業者が本発明を、そのような態様で、または本発明の特定の適用において要求される様々な変更を加えた上で他の態様で利用できるようにすることを意図したものである。それゆえ、上記の説明は、本発明を上記に記載の形に限定することを意図したものではない。また、添付の特許請求の範囲は、他の態様も包含すると解釈されるよう意図されている。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/004866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C381/12 G03F7/004		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/107093 A (CLARIANT INT LTD) 24 December 2003 (2003-12-24)	1-8,10, 11,22, 23,26-31
P,X	examples 5,12,16-29	9
X	US 2002/076643 A1 (HATAKEYAMA JUN ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) the whole document	1-6,10, 11,22, 23,26-31
X	US 2002/090571 A1 (YUKAWA HIROTO ET AL) 11 July 2002 (2002-07-11) the whole document paragraph [0042]	1-6,10, 11,22, 23,26-31
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 November 2004		Date of mailing of the international search report 22 11. 2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pérez Carlon, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/004866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 365 322 B1 (PADMANABAN MUNIRATHNA ET AL) 2 April 2002 (2002-04-02) the whole document	1-6,10, 11,22, 23,26-31
X	WO 02/19033 A (SHIPLEY CO LLC) 7 March 2002 (2002-03-07) page 2, line 29 - page 3, line 7; examples 1,4; compounds (I), (II)	1-6, 26-31
X	US 2001/036591 A1 (ILG STEPHAN ET AL) 1 November 2001 (2001-11-01) paragraphs '0038! - '0054!; compound I	1,2,10, 11,23, 26-31
X	EP 1 035 105 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 13 September 2000 (2000-09-13) compounds VI, VII, XVI, XI	1,2,10, 11,23
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 June 1997 (1997-06-30) - & JP 09 045134 A (TOSHIBA CHEM CORP), 14 February 1997 (1997-02-14) abstract; compound 5	1-8,22
X	E. A. BARMANN: "Eine einfache und allgemeine Methode zur Herstellung von alpha-Disulfonen (R1SO2SO2R2)" SYNTHESIS, vol. 5, 1993, pages 490-496, XP001184002 page 490, left-hand column, line 17 - line 21; compounds 5A-5M, 5Y, 5AD-5AF, 5AH-5AJ	1,2, 13-15, 24-31
X	A. LEBEL, J. COUVE, M. J. M. ABADIE: "Étude de la photolyse de sels de sulfonium, photoamorceurs cationiques" C. R. ACAD. SCI. PARIS, vol. 1, 1998, pages 201-207, XP002299393 compounds SLM443133, SLM443115	1-6,22, 26
X	M. SHIRAI, M. TSUKOOKA: "Photoacid and photobase generators: chemistry and applications to polymeric materials" PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, vol. 21, 1996, pages 1-45, XP002299394 page 8, line 27, paragraphs 3.1,3.2,3.4; table 3; compounds 1, 2, 711-13, 20-23, 26, 27, page 9, line 11	1-6, 10-13, 16-31
X	EP 1 033 624 A (CLARIANT INT LTD) 6 September 2000 (2000-09-06) examples	1-6,10, 11,22, 23,26-31
X	compound 122	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004866

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03107093	A	24-12-2003	US 2003235775 A1 WO 03107093 A2 US 2003235782 A1	25-12-2003 24-12-2003 25-12-2003
US 2002076643	A1	20-06-2002	JP 2002128758 A	09-05-2002
US 2002090571	A1	11-07-2002	JP 11305441 A US 2002090570 A1 US 2002094489 A1 US 6387587 B1 US 2003152865 A1 US 2002028407 A1	05-11-1999 11-07-2002 18-07-2002 14-05-2002 14-08-2003 07-03-2002
US 6365322	B1	02-04-2002	CN 1408077 T WO 0142853 A2 EP 1240553 A2 JP 2003524799 T TW 573213 B	02-04-2003 14-06-2001 18-09-2002 19-08-2003 21-01-2004
WO 0219033	A	07-03-2002	US 6664022 B1 AU 8670701 A JP 2004521372 T WO 0219033 A2	16-12-2003 13-03-2002 15-07-2004 07-03-2002
US 2001036591	A1	01-11-2001	AT 4212003 A AU 7245900 A BE 1013871 A3 BR 0006227 A CA 2328819 A1 CN 1306224 A CZ 20004772 A3 DE 10063066 A1 DK 200001910 A ES 2181563 A1 FI 20002767 A FR 2802539 A1 GB 2357759 A ,B IT MI20002715 A1 JP 2001181221 A NL 1016959 C2 NL 1016959 A1 SE 522682 C2 SE 0004681 A SG 98433 A1	15-07-2004 28-06-2001 05-11-2002 30-07-2002 21-06-2001 01-08-2001 15-08-2001 13-06-2001 22-06-2001 16-02-2003 22-06-2001 22-06-2001 04-07-2001 17-06-2002 03-07-2001 27-08-2002 25-06-2001 24-02-2004 09-07-2001 19-09-2003
EP 1035105	A	13-09-2000	CA 2299856 A1 EP 1035105 A1 JP 2000290233 A	11-09-2000 13-09-2000 17-10-2000
JP 09045134	A	14-02-1997	NONE	
EP 1033624	A	06-09-2000	EP 1033624 A1 US 6358665 B1 CN 1274433 T WO 0008525 A1	06-09-2000 19-03-2002 22-11-2000 17-02-2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
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	
H 0 1 L 21/027 (2006.01)	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ラーマン・エム・ダリル

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 2 2、フレミントン、コンコード・リッジ・ロード
、 6 2

(72) 発明者 ホウリハン・フランシス・エム

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 9 4 6、ミリントン、ミッドヴェイル・アヴェニュー
、 1 2 7

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD01 AD03 BE07 BG00 FA12 FA17
4H006 AA01 AB40 BJ50 BM30 BM74 TN90