

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7079647号

(P7079647)

(45)発行日 令和4年6月2日(2022.6.2)

(24)登録日 令和4年5月25日(2022.5.25)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 335/16 (2006.01)

C 0 7 D 335/16

C S P

C 0 7 D 409/04 (2006.01)

C 0 7 D 409/04

C 0 7 C 381/12 (2006.01)

C 0 7 C 381/12

C 0 7 D 311/86 (2006.01)

C 0 7 D 311/86

C 0 8 F 212/14 (2006.01)

C 0 8 F 212/14

請求項の数 14 (全71頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-78963(P2018-78963)

(22)出願日 平成30年4月17日(2018.4.17)

(65)公開番号 特開2019-182813(P2019-182813

A)

(43)公開日 令和1年10月24日(2019.10.24)

審査請求日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(73)特許権者 000222691

東洋合成工業株式会社

千葉県市川市上妙典1603番地

(74)代理人 110001139 S K弁理士法人

(74)代理人 100130328

弁理士 奥野 彰彦

(74)代理人 100130672

弁理士 伊藤 寛之

(72)発明者 榎本 智至

千葉県市川市上妙典1603番地 東洋

合成工業株式会社内

(72)発明者 菅 優介

千葉県市川市上妙典1603番地 東洋

合成工業株式会社内

審査官 武貞 亜弓

最終頁に続く

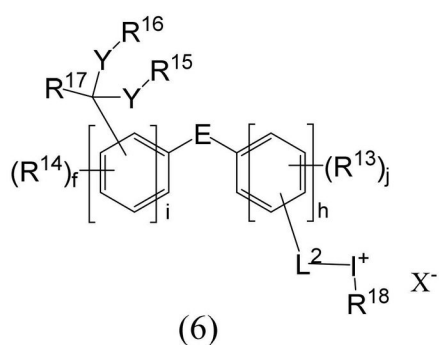
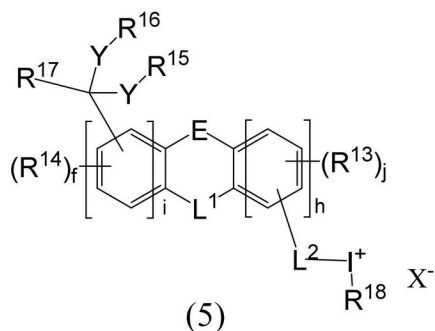
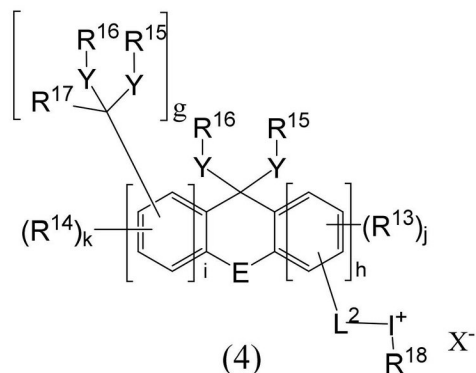
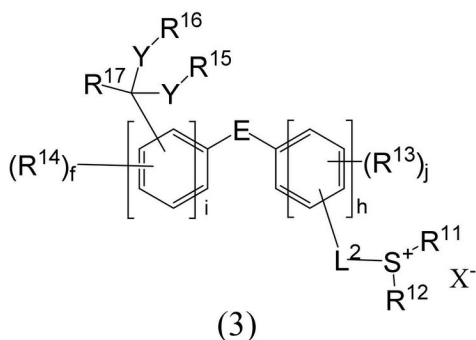
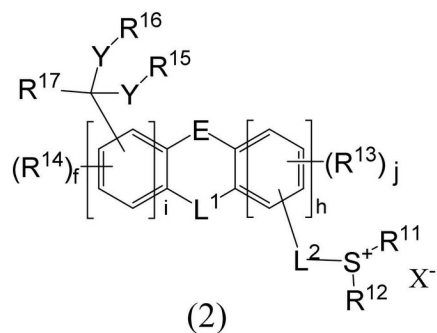
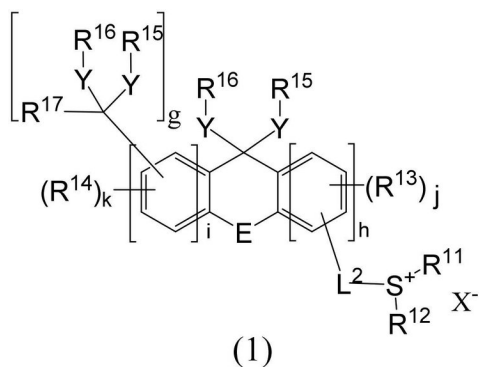
(54)【発明の名称】 組成物及びそれを用いたデバイスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)~(6)から選択されるいずれかで表されるオニウム塩。

【化 1】



(前記式(1)中、R¹¹及びR¹²は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

前記R¹¹、R¹²及びスルホニウム基が結合したアリール基のうちいずれかが2つ以上は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

前記R¹¹及びR¹²中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

R¹³及びR¹⁴は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、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、アリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニ

ル基、アリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、炭素を有する場合の炭素原子数が1~12であり、かつ、これらは置換基を有していても良く、

R¹⁵及びR¹⁶は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルケニル基；置換基を有してもよい炭素原子数6~14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4~12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

前記R¹⁵及びR¹⁶は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、前記R¹⁵及びR¹⁶中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

R¹⁷は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6~14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4~12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

L²は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキレン基；炭素原子数1~12のアルケニレン基；炭素原子数6~14アリールレン基；炭素原子数4~12のヘテロアリールレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されるいずれかであり、

Eは、スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかの2価の電子吸引性基であり、

Yは酸素原子又は硫黄原子であり、

gは0~1の整数であり、

hは1であり、

iは1~3の整数であり、

jは、hが1のとき0~3の整数であり、

g+kはiが1のとき0~4、iが2のとき0~6、iが3のとき0~8の整数であり、

X⁻は1価の対アニオンを表す。

前記式(2)中、R¹¹~R¹⁷、L²、E、Y、h、j及びX⁻は独立して各々に、前記式(1)のR¹¹~R¹⁷、L²、E、Y、h、j及びX⁻各々と同じ選択肢から選択され、

L¹は、上記2価の電子吸引性基、直接結合、メチレン基、硫黄原子、窒素原子含有基及び酸素原子からなる群より選択されるいずれかであり、

iは1であり、

fは、iが1のとき0~3の整数である。

前記式(3)中、R¹¹~R¹⁷、L²、E、Y、h~i及びX⁻は独立して各々に、前記式(2)のR¹¹~R¹⁷、L²、E、Y、h~i及びX⁻各々と同じ選択肢から選択され、

fは、iが1のとき0~4の整数であり、

jは、hが1のとき0~4の整数である。

前記式(4)中、R¹³~R¹⁷、L²、E、Y、g~k及びX⁻は独立して各々に、前記式(1)のR¹³~R¹⁷、L²、E、Y、g~k及びX⁻各々と同じ選択肢から選択され、

R¹⁸は、置換基を有していてもよいアリール基；及び、置換基を有していてもよいヘテロアリール基からなる群より選択されるいずれかであり、R¹⁸とヨードニウム基が結合したアリール基と互いに結合してこれらが結合するヨウ素原子と共に環構造を形成してもよい。

前記式(5)中、R¹³~R¹⁷、L¹、L²、E、Y、h~j、f及びX⁻は独立して

各々に、前記式(2)の $R^{13} \sim R^{17}$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択され、前記式(5)の R^{18} は、前記式(4)の R^{18} と同じ選択肢から選択される。

前記式(6)中、 $R^{13} \sim R^{18}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独立して各々に、前記式(3)の j 及び f 並びに前記式(5)の $R^{13} \sim R^{18}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim i$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。)

【請求項2】

E がカルボニル基であり、 L^1 が前記2価の電子吸引性基である請求項1に記載のオニウム塩。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のオニウム塩を少なくとも含む光酸発生剤。

【請求項4】

請求項3に記載の光酸発生剤と、酸反応性化合物と、を含む組成物。

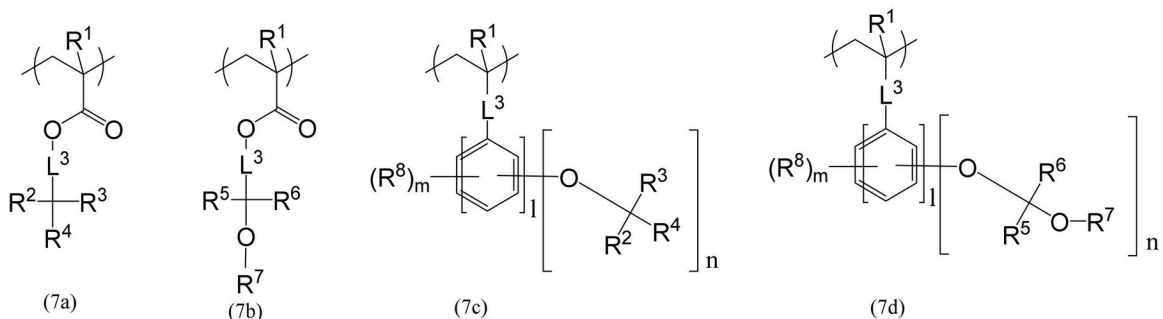
【請求項5】

酸拡散制御剤をさらに含む請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記酸反応性化合物が酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂(B)であり、前記樹脂(B)が、下記(7a)～(7d)で表される単位の少なくともいずれかを有する、請求項4又は5に記載の組成物。

【化2】



(前記式(7a)～(7d)中、 R^1 は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、

R^2 及び R^3 は独立して各々に、直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、

R^4 は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、

前記 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち2つ以上が、単結合で直接に、又は、メチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよく、

R^5 及び R^6 は独立して各々に、水素原子、及び、直鎖、分岐又は環状のアルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、

R^7 は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、

前記 R^5 、 R^6 、及び R^7 のうち2つ以上が、単結合で直接に、又は、メチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

L^3 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルオキシ基、及び、アルキレンカルボニルアミノ基からなる群より選択されるいずれかであり、

R^8 は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、

l は1～2の整数であり、

m は、 l が1のとき0～4、 l が2のとき0～6の整数であり、

n は、 l が1のとき1～5、 l が2のとき1～7の整数であり、

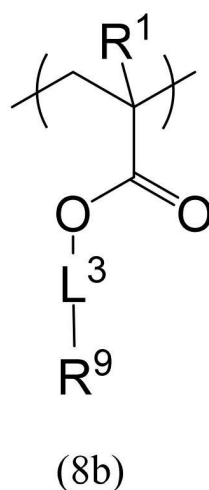
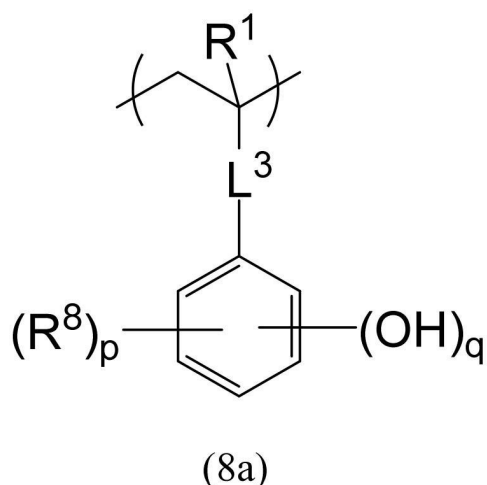
$m+n$ は、 l が1のとき1～5であり、 l が2のとき1～7である。)

【請求項 7】

前記樹脂 (B) が下記一般式 (8a) ~ (8b) で表される単位の少なくともいずれかを含む、又は、

前記組成物が下記一般式 (8a) ~ (8b) で表される単位の少なくともいずれかを含む樹脂 (C) をさらに含む請求項 6 に記載の組成物。

【化 3】



10

20

(前記式 (8a) 及び (8b) 中、 R^1 、 R^8 及び L^3 は独立して各々、前記式 (7c) の R^1 、 R^8 及び L^3 の各々と同じ選択枝から選択され、

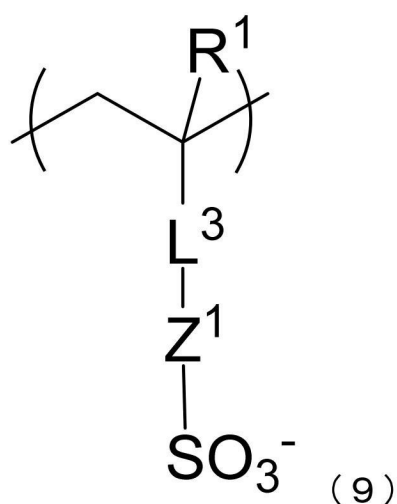
R^9 は、 $-C(O)-O-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-O-SO_2-$ からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基であり、

p は 0 ~ 4 の整数であり、 q は 1 ~ 5 の整数である。

【請求項 8】

前記光酸発生剤が、前記オニウム塩における X^- が下記一般式 (9) で表される単位を有する酸発生剤単位含有樹脂である、請求項 4 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【化 4】



30

40

(前記式 (9) 中、 R^1 及び L^3 は各々独立に、前記式 (7a) の R^1 及び L^3 と同じ選択枝からそれぞれ選択され、

Z^1 は、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルケニレン基、及び、炭素原子数 6 ~ 14 のアリーレン基からなる群から選択されるいずれかであり、

前記アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基が有する水素の一部又は全てがフッ素原子に置換されてもよく、

50

前記アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基中の少なくとも１つのメチレン基が、２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。）

【請求項 9】

請求項 4 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物を基板上に塗布しレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に第 1 活性エネルギー線を照射する工程と、

前記第 1 活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第 2 活性エネルギー線を照射する工程と、

前記第 2 活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 活性エネルギー線の波長が、前記第 2 活性エネルギー線の波長よりも短い請求項 9 に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 活性エネルギー線が電子線又は極端紫外線である、請求項 9 又は 10 に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 活性エネルギー線を照射する工程と、前記第 2 活性エネルギー線を照射する工程と、の間に、電熱線又はレーザーにより加熱する工程を含む請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 13】

前記第 1 活性エネルギー線照射によりレジスト膜中で前記組成物から第 1 活性種を発生させ、

前記第 1 活性種により前記光酸発生剤を構造変化させ、

前記第 2 活性エネルギー線照射により、前記構造変化した光酸発生剤から第 2 活性種を発生させる請求項 9 ～ 12 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 14】

前記構造変化した光酸発生剤がケトン誘導体である請求項 13 に記載のデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明のひとつの態様は、組成物に関する。また、本発明の別の態様は、該組成物を用いたデバイスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、フォトリソグラフを用いるフォトリソグラフィ技術を駆使して、液晶ディスプレイ（LCD）及び有機 EL ディスプレイ（OLED）等の表示装置の製造並びに半導体素子の形成が盛んに行われている。上記の電子部品や電子製品のパッケージ等には、活性エネルギー線として波長 365 nm の i 線、それより長波長の h 線（405 nm）及び g 線（436 nm）等の光が広く用いられている。

【0003】

デバイスの高集積化が進み、リソグラフィ技術の微細化に対する要求が高まっており、KrF エキシマレーザ（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザ（波長 193 nm）、極端紫外線（EUV、波長 13.5 nm）及び電子線（EB）のような非常に波長の短い光が露光に使用される傾向にある。これらの波長の短い光、特に EUV 又は電子線を用いたリソグラフィ技術はシングルパターンニングでの製造が可能であることから、EUV 又は電子線等に対し高い感応性を示すレジスト組成物の必要性は、今後更に高まると考えられる。

【0004】

露光光源の短波長化に伴い、レジスト組成物には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性のリソグラフィ特性の向上が求められている。このような要

10

20

30

40

50

求を満たすレジスト組成物として化学増幅型レジストが知られている（特許文献１）。しかしながら、従来の化学増幅型レジストはＥＵＶ又は電子線等用の化学増幅型レジスト組成物は、ＥＵＶ又は電子線の吸収が小さく、感度、解像度及びパターン性能の特性を同時に満たすことは難しい。特に、吸収が小さいことに起因する低感度によるスループット低下と、レジストの解像線幅が微細化するにつれて生じるレジストパターン倒れ及びラインパターンのラインワイズラフネス（ＬＷＲ）の悪化と、を克服することは難しい。

【０００５】

上記の課題に対して、ＥＵＶ又は電子線リソグラフィのスループット向上を目的としてＥＵＶ又は電子線等の第１活性エネルギー線を用いたリソグラフィにより酸と増感剤を生成させた後、可視光又は紫外線等の第２活性エネルギー線を照射するための光増感化学増幅レジスト組成物が提案されている。（特許文献２～３及び非特許文献１）

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特開平９－９０６３７号公報

特許第５８８１０９３号公報

特開２０１５－１７２７４１号公報

【非特許文献】

【０００７】

【文献】Proc. of SPIE Vol. 9776 977607

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、上記の光増感反応を利用した光増感化学増幅レジスト組成物を用いて上記第２活性エネルギー線によりレジスト反応を促進した場合、増感剤（電子供与体）と光酸発生剤（電子受容体）との間で生じる光誘起電子移動反応を用いるために、場合によっては数ｎｍの電子移動反応によっても酸を発生することがある。これは、レジスト組成物中に酸拡散制御剤が含有された場合でも該酸拡散制御剤と反応することなく、意図しない発生酸の拡散が生じる等の原因となるおそれがある。それにより、ＬＷＲ悪化等のパターン劣化が起こることがある。それに対し、パターン劣化抑制のために多量に酸拡散制御剤を添加した場合、上記第１活性エネルギー線で生成した酸の作用により光増感剤を生成させるプロセスでは光増感剤の生成量が少ないため、増感反応が起こりにくく、例えば $1\text{J}/\text{cm}^2$ もの多量のエネルギーを照射してもレジスト反応の促進効果が僅かになってしまう問題がある。

30

【０００９】

本発明のいくつかの態様は、このような事情に鑑み、感度及びＬＷＲ等のパターン特性に優れる光酸発生剤及び組成物を提供することを課題とする。より詳しくは、粒子線若しくは電磁波等の照射を行う場合に用いる光酸発生剤として最適なオニウム塩を提供することを課題とする。また該オニウム塩と、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する特定の樹脂と、を含有する組成物を提供することを課題とする。また、粒子線若しくは電磁波等の第１活性エネルギー線照射後に紫外線若しくは可視光等の第２活性エネルギー線の露光を行う場合に用いる光酸発生剤として最適なオニウム塩を提供することを課題とする。また、該オニウム塩と、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する特定の樹脂と、を含有する組成物を提供することを課題とする。さらに、本発明のいくつかの態様は、該オニウム塩を含有する光酸発生剤、該光酸発生剤を含む組成物を提供することを課題とする。また、該組成物を用いたデバイスの製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するオニウム塩は、紫外線若しくは可視光等の第２活性エネルギー線に顕著な吸収を持たず、粒子

50

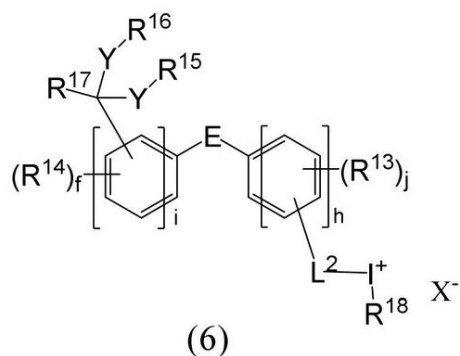
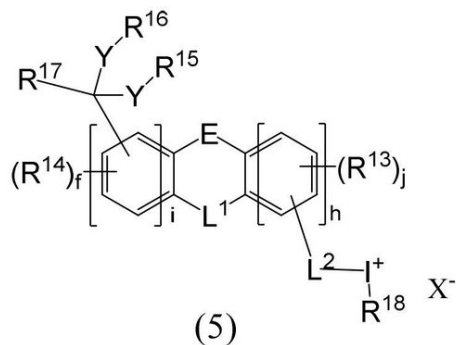
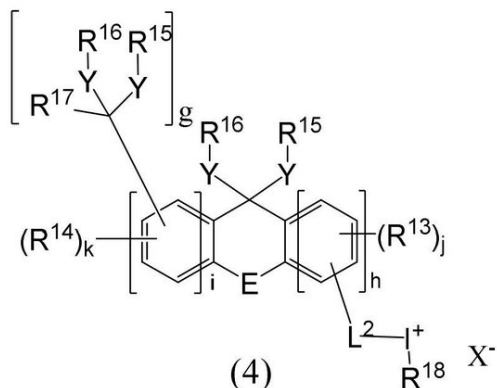
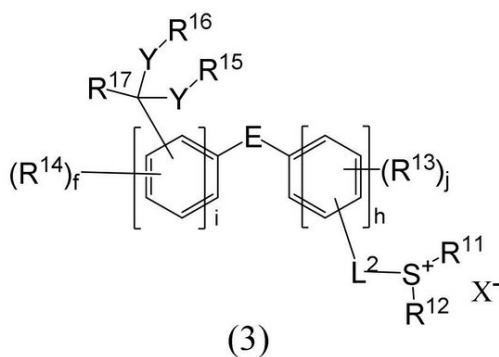
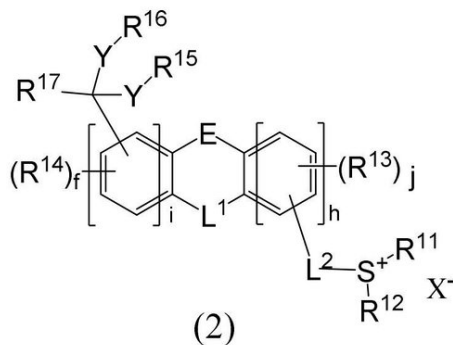
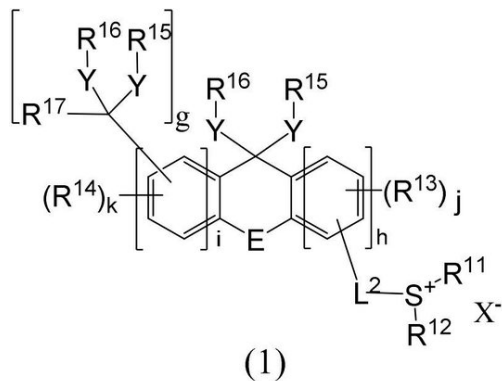
線若しくは電磁波等の第 1 活性エネルギー線により発生した酸により構造変化することで第 2 活性エネルギー線に吸収を持つケトン誘導体へ変換されることを見出し、本発明のいくつかの態様を完成するに至った。

上記オニウム塩を含有する光酸発生剤をレジスト組成物に用いることで、電子供与体と電子受容体間で生じる光増感反応を用いる特許文献 3 に記載のレジスト組成物と比較して、第 2 活性エネルギー線により高効率で酸が発生するため、高感度化及び LWR 等のパターン特性に優れることを見出した。

【 0 0 1 1 】

上記課題を解決するための本発明のひとつの態様は、下記一般式 (1) ~ (6) から選択されるいずれかで表されるオニウム塩である。

【 化 1 】



【 0 0 1 2 】

上記式 (1) 中、R 1 1 及び R 1 2 は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 1 4 のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 4 ~ 1 2 のヘテロアリ

10

20

30

40

50

ール基；からなる群より選択されるいずれかである。

上記 R¹¹、R¹² 及びスルホニウム基が結合したアリール基のうちいずれか 2 つ以上は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子 (S⁺) と共に環構造を形成してもよい。

上記 R¹¹ 及び R¹² 中の少なくとも 1 つのメチレン基が 2 価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

【0013】

R¹³ 及び R¹⁴ は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、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、アリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、炭素を有する場合の炭素原子数が 1 ~ 12 であり、かつ、これらは置換基を有していても良い。

【0014】

R¹⁵ 及び R¹⁶ は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 4 ~ 12 のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかである。

上記 R¹⁵ 及び R¹⁶ は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよい。

上記 R¹⁵ 及び R¹⁶ 中の少なくとも 1 つのメチレン基が 2 価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

R¹⁷ は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 4 ~ 12 のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかである。

【0015】

2 つの Y が直接結合した 4 級炭素原子と前記 4 級炭素原子に直接結合した 2 つのアリール基は、前記 4 級炭素原子に直接結合した 2 つのアリール基同士の直接結合による 5 員環構造または 1 つの原子を介した結合による 6 員環構造を形成する。L³ は、直接結合、メチレン基、硫黄原子、窒素原子含有基、及び酸素原子からなる群より選択されるいずれかである。

【0016】

L² は、直接結合；分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基；炭素原子数 1 ~ 12 のアルケニレン基；炭素原子数 6 ~ 14 アリーレン基；炭素原子数 4 ~ 12 のヘテロアリーレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されるいずれかである。

E は、スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかの 2 価の電子吸引性基である。

【0017】

Y は酸素原子又は硫黄原子である。

g は 0 ~ 1 の整数である。

h 及び i は独立して各々に 1 ~ 3 の整数である。

j は、h が 1 のとき 0 ~ 4、h が 2 のとき 0 ~ 6、h が 3 のとき 0 ~ 8 の整数である。

k は、i が 1 のとき 0 ~ 5、h が 2 のとき 0 ~ 7、h が 3 のとき 0 ~ 9 の整数である。

$g + k$ は、 i が 1 のとき 0 ~ 5、 h が 2 のとき 0 ~ 7、 h が 3 のとき 0 ~ 9 の整数である。
 X^- は 1 価の対アニオンを表す。

【0018】

上記式(2)中、 $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 及び X^- は独立して各々に、前記式(1)の $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

L^1 は、上記 2 価の電子吸引性基、直接結合、メチレン基、硫黄原子、窒素原子含有基及び酸素原子からなる群より選択されるいずれかである。

f は、 i が 1 のとき 0 ~ 4、 i が 2 のとき 0 ~ 6、 i が 3 のとき 0 ~ 8 の整数である。

【0019】

上記式(3)中、 $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独立して各々に、上記式(2)の $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

【0020】

上記式(4)中、 $R^{13} \sim R^{17}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $g \sim k$ 及び X^- は独立して各々に、上記式(1)の $R^{13} \sim R^{17}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $g \sim k$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

R^{18} は、置換基を有していてもよいアリール基；及び、置換基を有していてもよいヘテロアリール基からなる群より選択されるいずれかであり、 R^{18} とヨードニウム基が結合したアリール基と互いに結合してこれらが結合するヨウ素原子と共に環構造を形成してもよい。

【0021】

上記式(5)中、 $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独立して各々に、上記式(2)の $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

上記式(5)の R^{18} は、前記式(4)の R^{18} と同じ選択肢から選択される。

【0022】

上記式(6)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独立して各々に、上記式(5)の $R^{11} \sim R^{18}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

【0023】

また、本発明の他の態様は、上記一般式(1) ~ (6) から選択されるいずれか表されるオニウム塩を少なくとも含有する光酸発生剤(A)である。該光酸発生剤(A)は、露光により酸を発生する。

【0024】

上記課題を解決するための本発明のひとつの態様は、上記光酸発生剤(A)と、酸反応性化合物と、を含む組成物である。

【0025】

好ましくは、上記組成物は、酸拡散制御剤をさらに含む。

【0026】

好ましくは、上記酸反応性化合物が酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂(B)であり、

上記樹脂(B)が、下記(7a) ~ (7d) で表される単位の少なくともいずれかを有する、組成物である。なお、光酸発生剤(A)に含まれるオニウム塩は上記ではモノカチオンを示しているが、ポリカチオンであってもよい。

【0027】

10

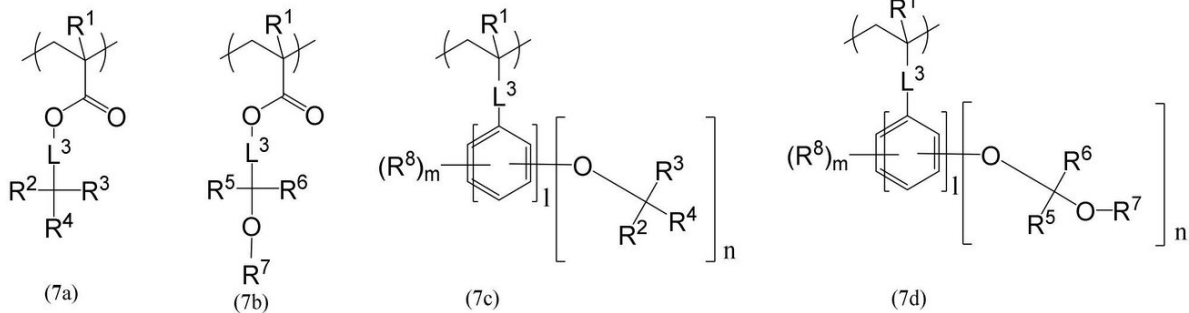
20

30

40

50

【化 2】



10

【0028】

上記式(7a)～(7d)中、 R^1 は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^2 及び R^3 は独立して各々に、直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。

R^4 は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。

上記 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち2つ以上が、単結合で直接に、又は、メチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

R^5 及び R^6 は独立して各々に、水素原子、及び、直鎖、分岐又は環状のアルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

20

R^7 は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。

上記 R^5 、 R^6 及び R^7 のうち2つ以上が、単結合で直接に、又は、メチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

【0029】

L^3 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルオキシ基、及び、アルキレンカルボニルアミノ基からなる群より選択されるいずれかである。

R^8 は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかである。

30

【0030】

l は1～2の整数である。

m は、 l が1のとき0～4、 l が2のとき0～6の整数である。

n は、 l が1のとき1～5、 l が2のとき1～7の整数である。

$m+n$ は、 l が1のとき1～5であり、 l が2のとき1～7である。

【0031】

また、本発明の他の態様は、上記組成物を基板上に塗布しレジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜に第1活性エネルギー線を照射する工程と、上記第1活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第2活性エネルギー線を照射する工程と、上記第2活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法である。

40

【発明の効果】

【0032】

本発明のいくつかの態様によれば、粒子線又は電磁波等の第1活性エネルギー線と、紫外線又は可視光等の第2活性エネルギー線と、を用いるリソグラフィプロセスのレジスト組成物として好適に用いられる、高感度でLWR等のパターン特性に優れるオニウム塩を酸発生剤として含有する組成物を提供できる。また、粒子線又は電磁波、特に電子線又は極端紫外線等の第1活性エネルギーに対して高感度のレジスト組成物、及び、それを用いたデバイスの製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0033】

50

以下、本発明について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

< 1 > オニウム塩及び光酸発生剤

本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、上記一般式(1)～(6)から選択されるいずれかで表される。また、光酸発生剤(以下、「光酸発生剤(A)」ともいう)は、該オニウム塩を少なくとも1つ含む。該オニウム塩は、スルホニウム塩又はヨードニウム塩である。

【0034】

本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、アセタール又はチオアセタール等の特定の構造を有することで、紫外線又は可視光等の上記第2活性エネルギー線に顕著な吸収を持たない。一方で、粒子線又は電磁波等の上記第1活性エネルギー線により発生した酸により、上記オニウム塩は光酸発生剤としての機能を損なうことなく、上記オニウム塩のアセタール又はチオアセタールが脱保護しケトン誘導体へ変換される。該ケトン誘導体は、上記第1活性エネルギー線及び第2活性エネルギー線に吸収を持つ。上記ケトン誘導体は、レジスト膜中、上記第1活性エネルギー線を照射した露光部に生成しているため、第2活性エネルギーをさらに照射することで上記第1活性エネルギー線による露光部で酸発生量を増大させることができる。さらに、特定の位置に2価の電子吸引性基を有することで、電子受容性が向上し、電子還元による分解効率が向上する効果がある。

【0035】

上記式(1)中、R¹¹及びR¹²は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかが好ましい。

【0036】

R¹¹及びR¹²における直鎖、分岐鎖又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基として具体的には、それぞれ、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソプロピル、t-ブチル、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、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、ノルボルナン-1-イル基及びノルボルナン-2-イル基等のアルキル基等が挙げられる。

【0037】

R¹¹及びR¹²のアルキル基において、少なくとも1つのメチレン基に代えて、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-N(R)-、-N(Ar)-、-S-、-SO-及び-SO₂-からなる群より選ばれる1種の2価のヘテロ原子含有基を骨格に含んでいてもよい。ただし、スルホニウム基の硫黄原子(S⁺)はヘテロ原子含有基に直接結合せずに、上記2価の炭化水素基と結合していることが好ましい。R及びArについては後述する。

R¹¹及びR¹²のアルケニル基は、上記アルキル基の少なくとも1つの炭素-炭素一重結合が、炭素-炭素二重結合に置換されたものが挙げられる。

【0038】

R¹¹及びR¹²の置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基として具体的には、単環芳香族炭化水素基、及び、該単環芳香族炭化水素が少なくとも2環縮合した縮合多環芳香族炭化水素基等を挙げることができる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

上記単環芳香族炭化水素基としては、ベンゼン等の骨格を有する基が挙げられる。

上記縮合多環芳香族炭化水素基としては、インデン、ナフタレン、アズレン、アントラセン及びフェナントレン等の骨格を有する基が挙げられる。

【0039】

R¹¹及びR¹²の置換基を有していてもよい炭素原子数4～12のヘテロアリール基としては、上記アリール基の少なくとも1つの炭素原子に代えて、酸素原子、窒素原子及び硫黄

10

20

30

40

50

原子から選択される少なくともいずれかを骨格に含むものが挙げられる。

【0040】

上記ヘテロアリアル基としては、単環芳香族複素環基、及び、該単環芳香族複素環の少なくとも1つが上記芳香族炭化水素基又は脂肪族複素環基等と縮合した縮合多環芳香族複素環基等を挙げることができる。これら芳香族複素環基は、置換基を有していてもよい。

上記単環芳香族複素環基としては、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン及びピラジン等の骨格を有する基が挙げられる。

【0041】

縮合多環芳香族複素環基としては、インドール、プリン、キノリン、イソキノリン、クロメン、フェノキサジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン及びカルバゾール等の骨格を有する基が挙げられる。

10

【0042】

R¹¹及びR¹²が有してもよい置換基（以下、「第1置換基」ともいう）としては、ヒドロキシ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボニル基、アルコキシ基（-OR）、アシル基（-COR）、アルコキシカルボニル基（-COOR）、アリアル基（-Ar）、アリーロキシ基（-OAr）、アミノ基、アルキルアミノ基（-NHR）、ジアルキルアミノ基（-N(R)₂）、アリアルアミノ基（-NHAr）、ジアリアルアミノ基（-N(Ar)₂）、N-アルキル-N-アリアルアミノ基（-NRAr）ホスフィノ基、シリル基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基（-Si-(R)₃）、該トリアルキルシリル基のアルキル基の少なくとも1つがArで置換されたシリル基、アルキルスルファニル基（-SR）及びアリアルスルファニル基（-SAr）等を挙げることができるが、これらに制限されない。R及びArについては後述する。

20

【0043】

また、第1置換基として、上記基が（メタ）アクリロイル基等の重合性基を有した基であってもよい。

【0044】

上記R¹¹、R¹²及びスルホニウム基が結合したアリアル基のうちいずれか2つ以上が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合するスルホニウム基の硫黄原子（S⁺）と共に環構造を形成してもよい。ただし、スルホニウム基の硫黄原子（S⁺）はヘテロ原子含有基に直接結合せずに、上記2価の炭化水素基と結合していることが好ましい。

30

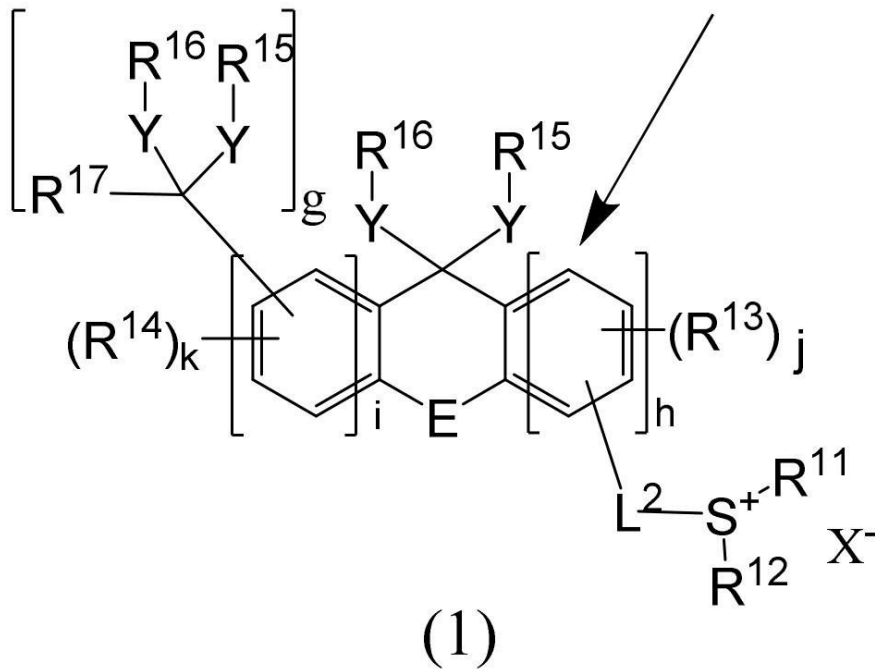
上記「窒素原子含有基」としては、例えばアミノジイル基（-NH-）、アルキルアミノジイル基（-NR-）、アリアルアミノジイル基（-NAr-）等の窒素原子を含む2価の基が挙げられる。R及びArについては後述する。

上記式（1）中、上記スルホニウム基が結合したアリアル基とは、下記一般式（1）を例えてあげると下記矢印で示す部分である。

【0045】

40

【化 3】



10

【0046】

20

上記第1置換基等中の上記Rは、炭素原子数1以上のアルキル基であることが好ましい。また、炭素原子数20以下であることがより好ましい。炭素原子数1以上のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基及びn-デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、2-エチルエキシル基等の分岐状アルキル基；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、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、ノルボルナン-1-イル基及びノルボルナン-2-イル基等の脂環式アルキル基；これらの水素の1つがトリメチルシリル基、トリエチルシリル基及びジメチルエチルシリル基等のトリアルキルシリル基で置換されたシリル基置換アルキル基；これらの水素原子の少なくとも1つがシアノ基又はフルオロ基等で置換されたアルキル基；等が好ましく挙げられる。

30

【0047】

上記第1置換基等中のArは、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましい。ヘテロアリール基とは、環構造中にヘテロ原子を1つ以上含むアリール基である。上記Arの具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ペントレニル基、インデニル基、インダセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、ヘプタレニル基、ナフタセニル基、ピレニル基、クリセニル基、テトラセニル基、フラニル基、チエニル基、ピラニル基、スルファニルピラニル基、ピロリル基、イミダゾイル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾイル基、及びピリジル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾフラニル基、イソクロメニル基、クロメニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾイル基、キサントニル基、アクアジニル基及びカルバゾイル基等の炭素原子数20以下のものが好ましく挙げられる。

40

R¹¹及びR¹²が上記第1置換基を有し、且つオニウム塩が低分子化合物である場合、R¹¹及びR¹²の炭素原子数は第1置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数1～20であることが好ましい。

【0048】

なお、本発明のひとつの態様におけるオニウム塩は、樹脂の一つの単位として、すなわち、オニウム塩構造を含む単位として、ポリマーの一部に結合したポリマー成分であっても

50

よく、また、ポリマーの単位として含まれるポリマー成分であってもよい。ポリマー成分であるときは、上記第 1 置換基としてはポリマーの主鎖が挙げられる。R¹¹ 及び R¹² の上記第 1 置換基がポリマーの主鎖のとき、R¹¹ 及び R¹² の炭素原子数はポリマー主鎖の炭素原子数を除いたものとする。本発明のひとつの態様におけるオニウム塩がポリマー成分である場合、ポリマー成分全体で重量平均分子量が 2000 ~ 200000 となるように調整することが好ましい。

本発明において、低分子化合物とは重量平均分子量が 2000 未満のものであり、ポリマー成分とは重量平均分子量が 2000 以上のものとする。

【0049】

R¹¹ 及び R¹² としては、安定性の向上の点からアリール基が好ましい。

10

【0050】

R¹³ 及び R¹⁴ は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、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、アリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、炭素を有する場合の炭素原子数が 1 ~ 12 が好ましく、且つ、これらは置換基(以下、「第 2 置換基」ともいう)を有しても良い。

20

【0051】

R¹³ 及び R¹⁴ におけるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状でよく、具体的には、上記第 1 置換基としての R のアルキル基と同様のものが挙げられる。R¹³ 及び R¹⁴ におけるアリール基及びヘテロアリール基としては、R¹¹ 及び R¹² の第 1 置換基としての Ar のアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。R¹³ 及び R¹⁴ におけるアルコキシ基は、上記第 1 置換基におけるアルコキシ基(-OR)と同様のものが挙げられる。

R¹³ 及び R¹⁴ におけるヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基等が挙げられる。

R¹³ 及び R¹⁴ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

30

【0052】

R¹³ 及び R¹⁴ におけるアルキル基において、少なくとも 1 つのメチレン基に代えて、上記 R¹¹ 及び R¹² におけるヘテロ原子含有基と同様の基を骨格に含んでいてもよい。ただし、-O-O-、-S-S- 及び -O-S- 等のヘテロ原子の連続した繋がりを有しないことが好ましい。

R¹³ 及び R¹⁴ が有してもよい第 2 置換基としては、上記第 1 置換基と同様のものが挙げられる。

R¹³ 及び R¹⁴ が上記第 2 置換基を有し、且つオニウム塩が低分子化合物である場合、R¹³ 及び R¹⁴ の炭素原子数は第 2 置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数 1 ~ 12 であることが好ましい。R¹³ 及び R¹⁴ の第 2 置換基がポリマー主鎖の場合、R¹³ 及び R¹⁴ の炭素原子数はポリマー主鎖を除いたものとする。

40

R¹⁴ として好ましくは、アルキル基が挙げられる。また、Y 及び R¹⁴ を有するアリーレンと結合する 4 級炭素に対してオルト又はパラ位となるときの、アリール基、アルコキシ基、アルキルスルファニル基、アリールオキシ基、アリールスルファニル基、アミノ基及びアルキルアミノ基等の電子供与性基も好ましく挙げられる。これらは 365 nm の吸光度を向上させる点から好ましい。

【0053】

本発明の好ましいひとつの態様は、上記一般式(1) ~ (6)において、E がスルホニル基であり、Y が酸素原子であり、L² が直接結合であり、i 及び h が 1 であるオニウム塩

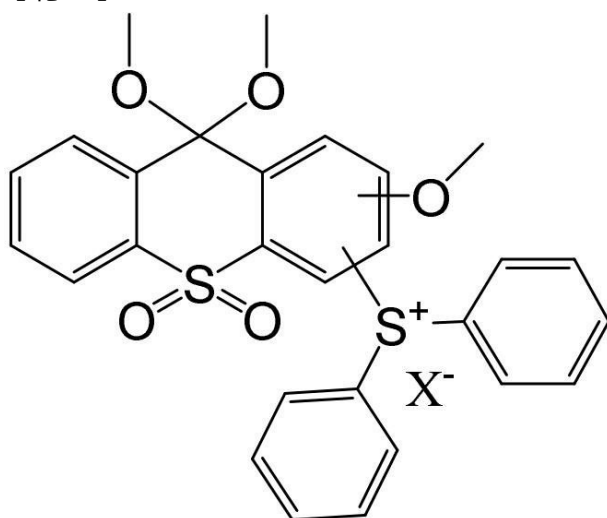
50

である。E が上記 2 価の電子吸引性基のうち、スルホニル基であると合成上簡便であるため好ましい。

本発明の好ましい態様一つの例として、下記一般式 (1a) で表されるスルホニウム塩が挙げられる。なお、下記ではモノカチオンを示しているが、ポリカチオンであってもよい。

【0054】

【化4】



(1a)

【0055】

上記一般式 (1) ~ (6) で表されるオニウム塩の中で、上記一般式 (1) 及び (4) から選択されるいずれかで表されるオニウム塩が、酸発生時にケトン体が生じることで大幅に長波長化する点から好ましい。

なお、本発明のひとつの態様におけるオニウム塩は、上記一般式 (1) 及び (4) の g が 1 であるオニウム塩が好ましい。該構成により、本発明のひとつの態様におけるオニウム塩は 2 つのアセタール構造を有するが、2 つのアセタール構造を有することで酸によりアセタールが分解してケトンとなる際に共役長が長くなる。そのためアセタールを 1 つ有する構造よりもさらに吸収波長を長波長化することが出来る。

【0056】

R¹⁵ 及び R¹⁶ としての置換基を有しても良い直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 4 ~ 12 のヘテロアリール基；が好ましく、これらは、上記 R¹¹ 及び R¹² のそれぞれと同じ選択肢から選択され。

R¹⁵ 及び R¹⁶ としての置換基（以下、「第 3 置換基」ともいう）は、上記第 1 の置換基と同様のものが挙げられる。

上記 R¹⁵ 及び R¹⁶ は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して互いに結合して環構造を形成してもよい。

合成の観点から、上記 R¹⁵ 及び R¹⁶ は同じであることが好ましい。

【0057】

R¹⁷ は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 4 ~ 12 のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかである。

R¹⁷ におけるアルキル基、アルケニル基、アリール基及びヘテロアリール基は、R¹ におけるアルキル基、アルケニル基、アリール基及びヘテロアリール基と同じ選択肢から選択される。

【0058】

L² は直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基；炭素原子数 1 ~ 12 のアルケニレン基；炭素原子数 6 ~ 12 のアリーレン基；炭素原子数 4 ~ 12 のヘテロアリーレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。L² のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基は、上記 R¹¹ のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基を 2 価としたものが挙げられる。L² の窒素原子含有基は、R¹¹ の窒素原子含有基と同様のものが挙げられる。

【0059】

E は、スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかの 2 価の電子吸引性基である。本発明のひとつの態様におけるオニウム塩は、2 価の電子吸引性基を有することで、電子受容性が向上し、電子還元による分解効率が向上する。上記一般式 (1) 中、k 及び j は合成のしやすさから、独立して各々に 0 ~ 3 であることが好ましく、独立して各々に 0 ~ 2 であることがより好ましい。

10

【0060】

上記一般式 (2) 中、R¹¹ ~ R¹⁷、L²、E、Y、h ~ j 及び X⁻ は独立して各々に、前記式 (1) の R¹¹ ~ R¹⁷、L²、E、Y、h ~ j 及び X⁻ のそれぞれと同じ選択肢から選択される。

L¹ は、上記 2 価の電子吸引性基、直接結合、メチレン基、硫黄原子、窒素原子含有基及び酸素原子からなる群より選択されるいずれかである。

f は、i が 1 のとき 0 ~ 4、i が 2 のとき 0 ~ 6、i が 3 のとき 0 ~ 8 の整数である。

20

【0061】

上記式 (3) 中、R¹¹ ~ R¹⁷、L²、E、Y、h ~ j、f 及び X⁻ は独立して各々に、上記式 (2) の R¹¹ ~ R¹⁷、L²、E、Y、h ~ j、f 及び X⁻ 各々と同じ選択肢から選択される。

【0062】

上記式 (4) 中、R¹³ ~ R¹⁷、L²、E、Y、g ~ k 及び X⁻ は独立して各々に、前記式 (1) の R¹³ ~ R¹⁷、L²、E、Y、g ~ k 及び X⁻ 各々と同じ選択肢から選択される。

R¹⁸ は、置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 12 アリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 4 ~ 12 ヘテロアリール基であることが好ましい。R¹⁸ とヨードニウム基が結合したアリール基とが互いに結合してこれらが結合するヨウ素原子と共に環構造を形成してもよい。R¹⁸ のアリール基及びヘテロアリール基は、上記 R¹¹ のアリール基及びヘテロアリール基のそれぞれと同じ選択肢から選択される。R¹⁸ における置換基は、第 1 置換基と同様のものが挙げられる。

30

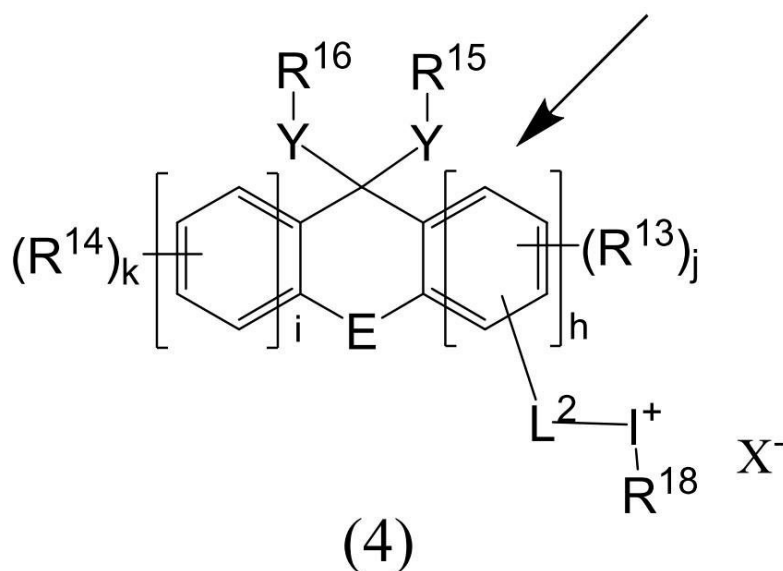
上記ヨードニウム基が結合したアリール基とは、上記一般式 (4) を例にすると、下記矢印で示す部分である。

【0063】

40

50

【化 5】



10

【0064】

上記式(5)中、 $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独立して各々に、上記式(2)の $R^{11} \sim R^{17}$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

20

上記式(5)の R^{18} は、上記式(4)の R^{18} と同じ選択肢から選択される。

【0065】

上記式(6)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独立して各々に、上記式(5)の $R^{11} \sim R^{18}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。

【0066】

上記一般式(1)～(6)において、 Y は酸素原子又は硫黄原子である。

なお、例えば、 i 及び j 又は h が2であるとき、上記オニウム塩はナフタレン環を有することとなる。該ナフタレン環は、 Y が結合する4級炭素と1位～8位の任意の位置で結合していればよい。

30

例えば、 i 及び j 又は h が3であるとき、上記オニウム塩はアントラセン環、フェナントレン環及びナフタセン環の少なくともいずれかを有することとなる。この場合もフェナントレン環及びナフタセン環は、 Y が結合する4級炭素と1位～10位の任意の位置で結合していればよい。

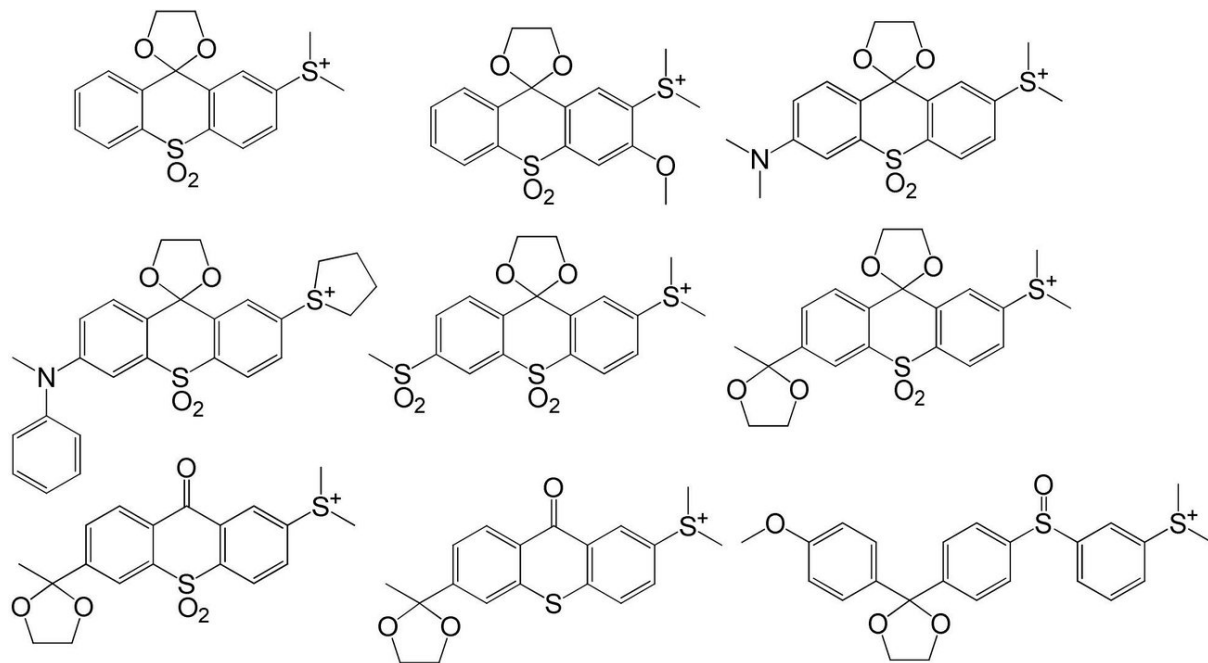
【0067】

本発明のいくつかの態様においてオニウム塩は、下記に示すスルホニウムカチオンを有するものが例示できる。しかしながら、本発明のいくつかの態様はこれに限定されない。

【0068】

40

【化 6】



10

【 0 0 6 9 】

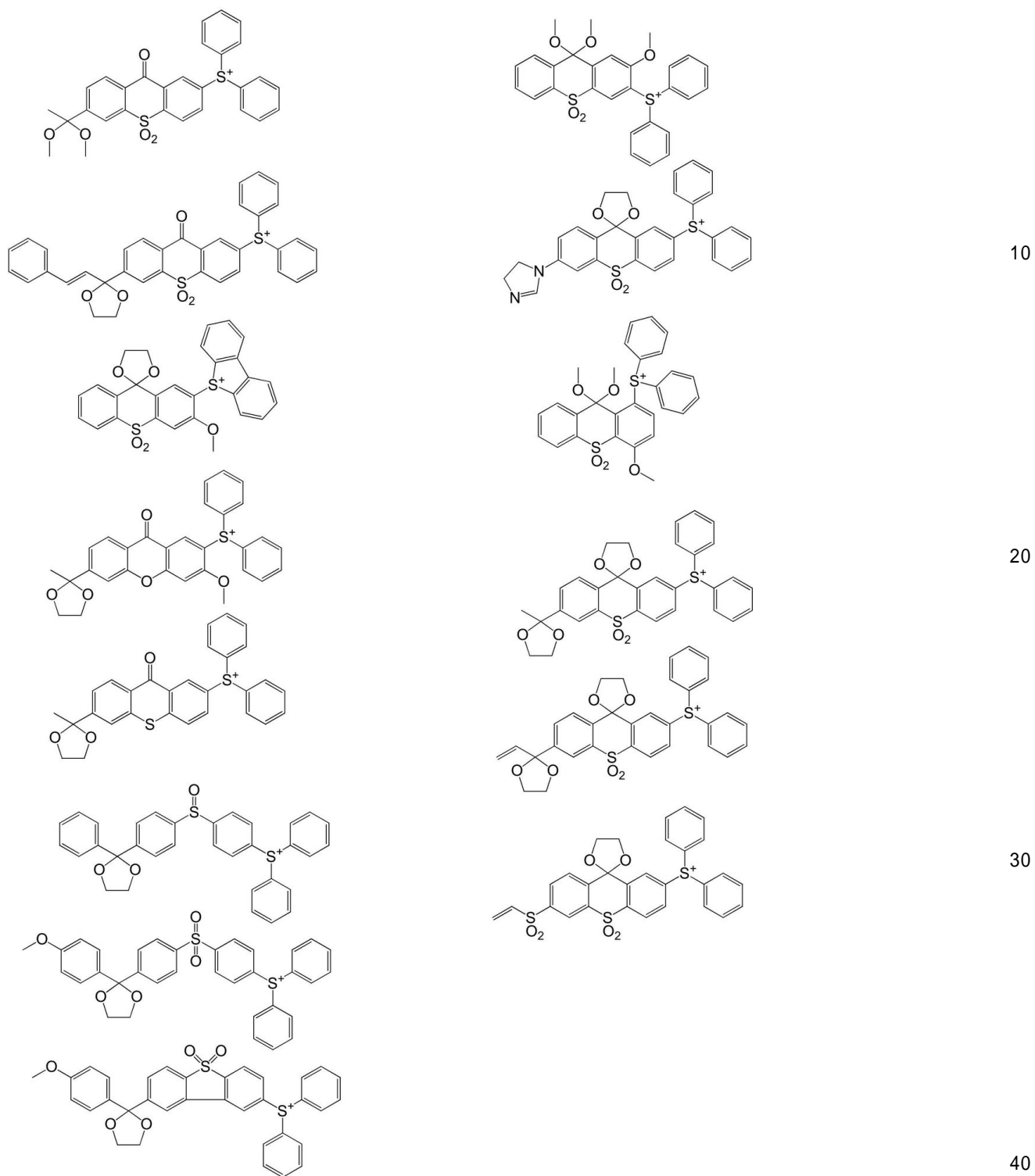
20

30

40

50

【化 7】

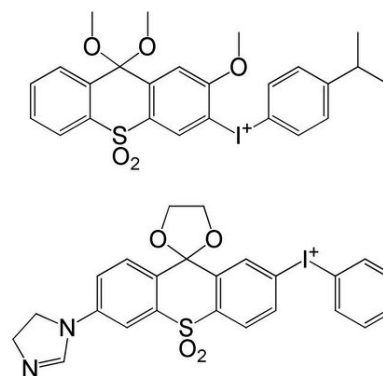
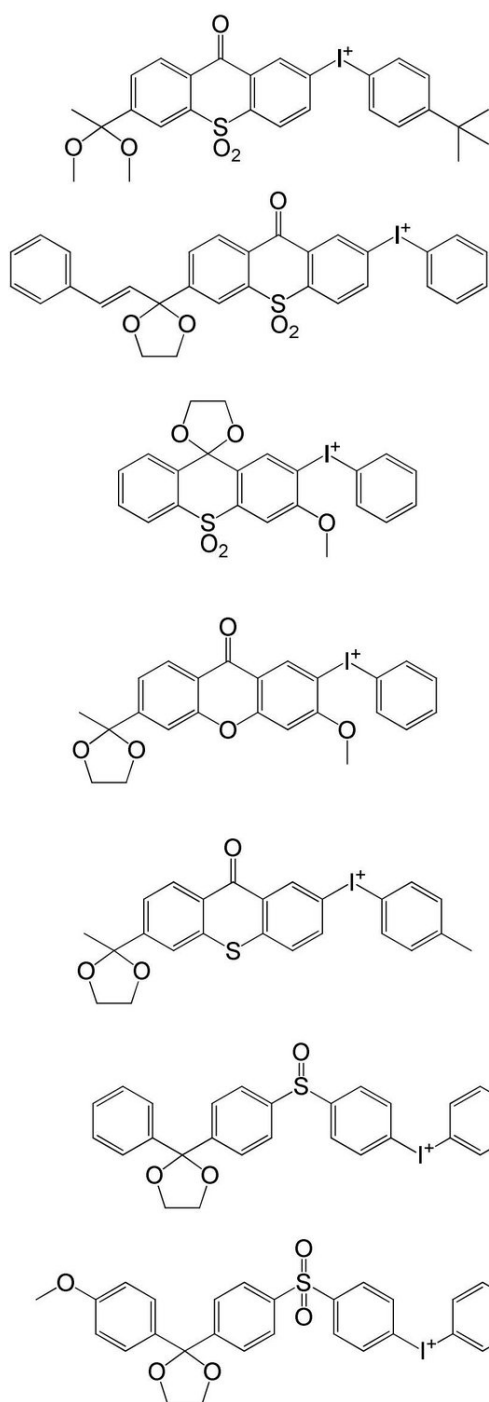


【 0 0 7 0 】

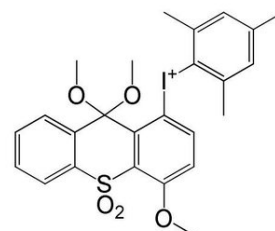
本発明のいくつかの態様においてオニウム塩は、下記に示すヨードニウムカチオンを有するものが例示できる。しかしながら、本発明のいくつかの態様はこれに限定されない。

【 0 0 7 1 】

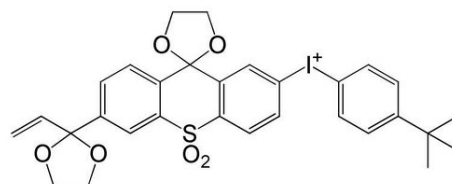
【化 8】



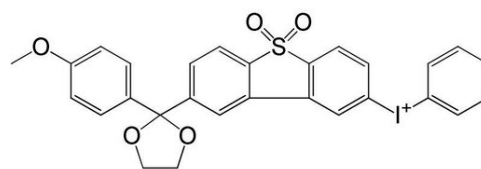
10



20



30



【 0 0 7 2】

40

X⁻はアニオンである。上記アニオンとしては特に制限はなく、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、イミドアニオン、メチドアニオン、カーボアニオン、ボレートアニオン、ハロゲンアニオン、リン酸アニオン、アンチモン酸アニオン、ヒ素酸アニオン等のアニオンが挙げられる。

【 0 0 7 3】

より詳しくは、アニオンとして、 $\text{Z A}^{\text{a}-}$ 、 $(\text{R f})^{\text{b}} \text{P F (6-b)}^-$ 、 $\text{R}^{19} \text{c B A (4-c)}^-$ 、 $\text{R}^{19} \text{c G a A (4-c)}^-$ 、 $\text{R}^{20} \text{S O}_3^-$ 、 $(\text{R}^{20} \text{S O}_2)_3 \text{C}^-$ 又は $(\text{R}^{20} \text{S O}_2)_2 \text{N}^-$ で表されるアニオンが好ましく挙げられる。R f、R¹⁹及びR²⁰を2個以上有する場合、R fの2個、R¹⁹の2個及びR²⁰の2個はそれぞれ、互いに結合して環を形成してもよい。

50

【0074】

Zは、リン原子、ホウ素原子又はアンチモン原子を表す。Aはハロゲン原子（フッ素原子が好ましい。）を表す。

Pはリン原子、Fはフッ素原子、Bはホウ素原子、Gaはガリウム原子を表す。

Sはイオウ原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Nは窒素原子を表す。

【0075】

R_fは、水素原子の80モル%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましく、アルキル基としては炭素原子数1～8のアルキル基が好ましい。フッ素置換によりR_fとするアルキル基としては、直鎖アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びオクチル等）、分枝鎖アルキル基（イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル等）及びシクロアルキル基（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等）等が挙げられる。R_fにおいてこれらのアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換されている割合は、もとのアルキル基が有していた水素原子のモル数に基づいて、80モル%以上が好ましく、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。

【0076】

特に好ましいR_fとしては、CF₃⁻、CF₃CF₂⁻、(CF₃)₂CF⁻、CF₃CF₂CF₂⁻、CF₃CF₂CF₂CF₂⁻、(CF₃)₂CF₂CF₂⁻、CF₃CF₂(CF₃)CF⁻及び(CF₃)₃C⁻が挙げられる。b個のR_fは、相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なってもよい。

【0077】

R¹⁹は、水素原子の一部が少なくとも1個のハロゲン原子又は電子求引基で置換されたフェニル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。電子求引基としては、トリフルオロメチル基、ニトロ基及びシアノ基等が挙げられる。これらのうち、1個の水素原子がフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基が好ましい。c個のR¹⁹は相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なってもよい。

【0078】

R²⁰は水素原子の一部又は全てがフッ素原子に置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～20のアリール基を表し、アルキル基は直鎖、分枝鎖状又は環状のいずれでもよく、アリール基は無置換であっても、置換基を有していてもよい。

aは4～6の整数を表す。bは1～5の整数を表し、好ましくは2～4、特に好ましくは2又は3である。cは、1～4の整数を表し、好ましくは4である。

ZA_a⁻で表されるアニオンとしては、S_bF₆⁻、PF₆⁻及びBF₄⁻で表されるアニオン等が挙げられる。

【0079】

(R_f)_bPF_(6-b)⁻で表されるアニオンとしては、(CF₃CF₂)₂PF₄⁻、(CF₃CF₂)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF)₂PF₄⁻、((CF₃)₂CF)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂)₂PF₄⁻、(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻及び(CF₃CF₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち、(CF₃CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF)₂PF₄⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻及び((CF₃)₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻で表されるアニオンが好ましい。

【0080】

R¹⁹_cBA_(4-c)⁻で表されるアニオンとしては、(C₆F₅)₄B⁻、((CF₃)₂C₆H₃)₄B⁻、(CF₃C₆H₄)₄B⁻、(C₆F₅)₂BF₂⁻、C₆F₅BF₃⁻及び(C₆H₃F₂)₄B⁻で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち

、 $(C_6F_5)_4B^-$ 及び $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ で表されるアニオンが好ましい。

【0081】

$R^{19}C_6GaA(4-c)^-$ で表されるアニオンとしては、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、 $(CF_3C_6H_4)_4Ga^-$ 、 $(C_6F_5)_2GaF_2^-$ 、 $C_6F_5GaF_3^-$ 及び $(C_6H_3F_2)_4Ga^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 及び $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ で表されるアニオンが好ましい。

【0082】

$R^{20}SO_3^-$ で表されるアニオンとしては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロフェニルスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、エタンスルホン酸アニオン、プロパンスルホン酸アニオン及びブタンスルホン酸アニオン等が挙げられる。これらのうち、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ブタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン及び p-トルエンスルホン酸アニオンが好ましい。

【0083】

$(R^{20}SO_2)_3C^-$ で表されるアニオンとしては、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3C^-$ 及び $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。

【0084】

$(R^{20}SO_2)_2N^-$ で表されるアニオンとしては、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 及び $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ で表されるアニオン等が挙げられる。また、2つの $(R^{20}SO_2)$ に対応する部分が互いに結合して環構造を形成した環状イミドも $(R^{20}SO_2)_2N^-$ で表されるアニオンとして挙げられる。

【0085】

一価のアニオンとしては、上記アニオン以外に、過ハロゲン酸イオン (ClO_4^- 、 BrO_4^- 等)、ハロゲン化スルホン酸イオン (FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 等)、硫酸イオン ($CH_3SO_4^-$ 、 $CF_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- 等)、炭酸イオン (HCO_3^- 、 $CH_3CO_3^-$ 等)、アルミン酸イオン ($AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 等)、ヘキサフルオロビスマス酸イオン (BiF_6^-)、カルボン酸イオン (CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $CH_3C_6H_4COO^-$ 、 $C_6F_5COO^-$ 、 $CF_3C_6H_4COO^-$ 等)、アリールホウ酸イオン ($B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2B(C_6H_5)_3^-$ 等)、チオシアン酸イオン (SCN^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) 等が使用できる。

【0086】

これらアニオンは置換基を有していても良く、置換基としてアルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、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、アリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子等が挙げられる。

これらのアニオンのうち、スルホン酸アニオン及びカルボン酸アニオン等が好ましい

【0087】

本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、光酸発生剤 (A) の一態様として、アニオン

10

20

30

40

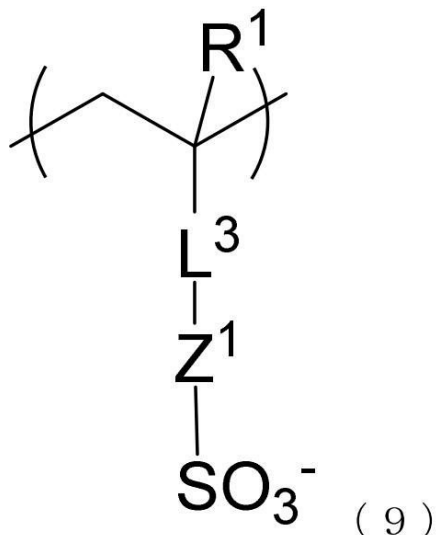
50

部がポリマーの一部に結合した酸発生剤単位含有樹脂であってもよい。そのようなオニウム塩としては、例えば、上記一般式(1)～(6)における X^- が下記一般式(9)で表される単位を有する樹脂が挙げられる。上記オニウム塩が酸発生剤単位含有樹脂の一つの単位として組成物に含有されることで、露光時に発生する酸の拡散が抑制されることによってLWRを抑制できる点で好ましい。

なお、上記一般式(9)で表される単位は、上記樹脂(B)に含まれていてもよく、上記樹脂(B)と異なる樹脂に含まれていてもよい。

【0088】

【化9】



10

20

【0089】

上記式(9)中、 R^1 及び L^3 は各々独立に、上記式(7a)の R^1 及び L^3 と同じ選択肢から各々選択される。

Z^1 は、炭素原子数1～12直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数1～12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素原子数6～14の直鎖又は分岐のアリール基である。また、これらアルキル基、アルケニル基及びアリール基が有する一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されてもよい。これらの基中の少なくとも1つのメチレン基は、2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

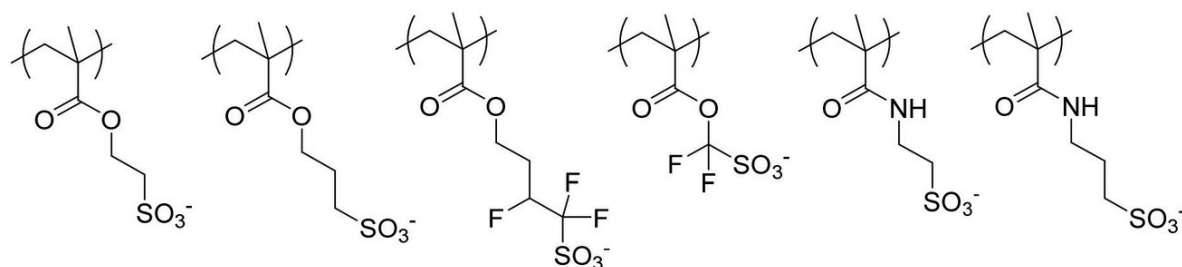
30

【0090】

上記式(9)で表されるアニオン部は下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

【0091】

【化10】

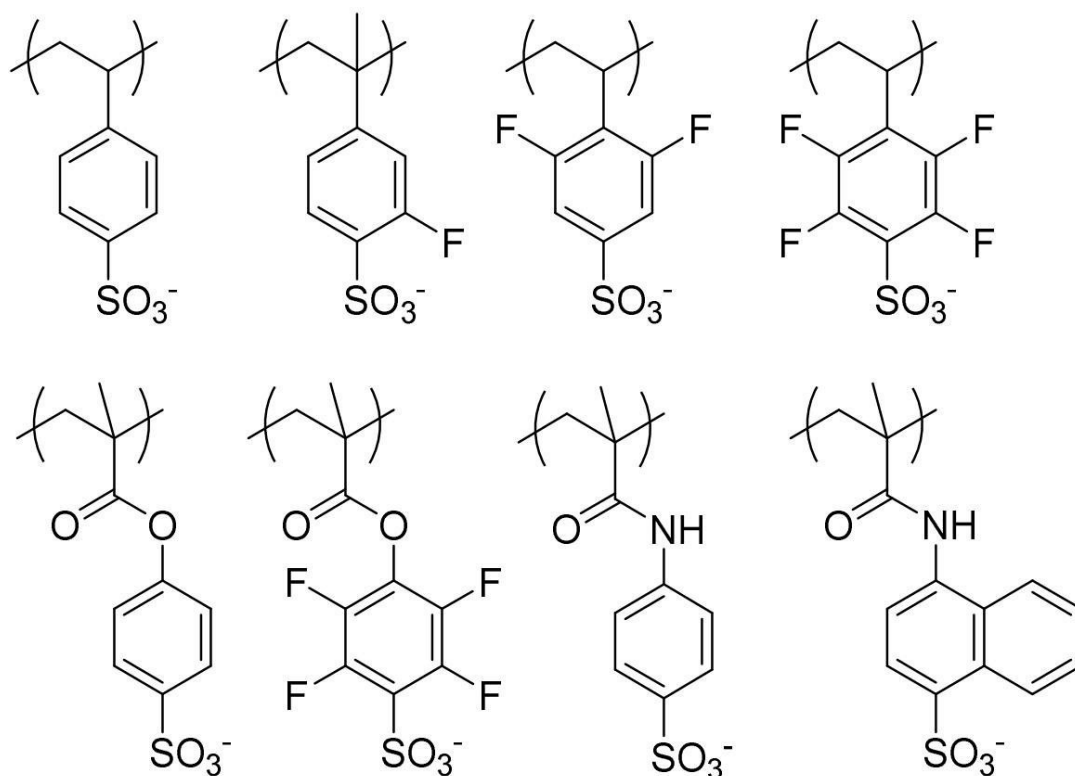


40

【0092】

50

【化 1 1】



10

20

【0093】

本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩は、365 nmのモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{mol}$ 未満であることが好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{mol}$ 未満であることがより好ましい。

また、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩のアセタール又はチオアセタールが脱保護したケトン誘導体は、365 nmのモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{mol}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{mol}$ 以上であることがより好ましい。

上記ケトン誘導体の365 nmのモル吸光係数は、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩の365 nmのモル吸光係数が5倍以上となることが好ましく、10倍以上となることがより好ましく、20倍以上となることがさらに好ましい。

上記特性とするには、上記一般式(1)～(6)で表されるオニウム塩とすればよい。

【0094】

< 2 > 上記オニウム塩の合成方法

本発明のひとつの態様に係るオニウム塩のうち、スルホニウム塩及びヨードニウム塩の合成方法について説明する。本発明においてはこれに限定されない。

< 2 > 上記スルホニウム塩の製造方法

本発明のひとつの態様におけるスルホニウム塩の合成方法について説明する。本発明においてはこれに限定されない。

目的とするスルホニウム塩の合成法は、例えばChemistry - A European Journal, 14(21), 6490-6497, 2008に記載されるような方法、詳しくは下記に示す方法が挙げられる。まず、チオサリチル酸誘導体(必要により置換基 R^{14} を有していてもよい)とプロモベンゼン誘導体(必要により R^{13} 置換基を有していてもよい)にCuとKIと K_2CO_3 とを混合し10時間反応させ、2-フェニルスルファニル安息香酸誘導体を得る。次いで、塩化チオニルを用いて酸塩化物にした後にルイス酸触媒存在下で環化させチオキサントン誘導体(以下、スルホニウム基を導入する前の下記反応式中段の左の化合物を「チオキサントン誘導体」という)を得る。

該チオキサントン誘導体に R^{11} 及び R^{12} の置換基を有するスルホキシドとメタンスルホン酸と五酸化ニリンとを混合し反応させ、チオキサントン骨格を有するスルホニウム塩を

30

40

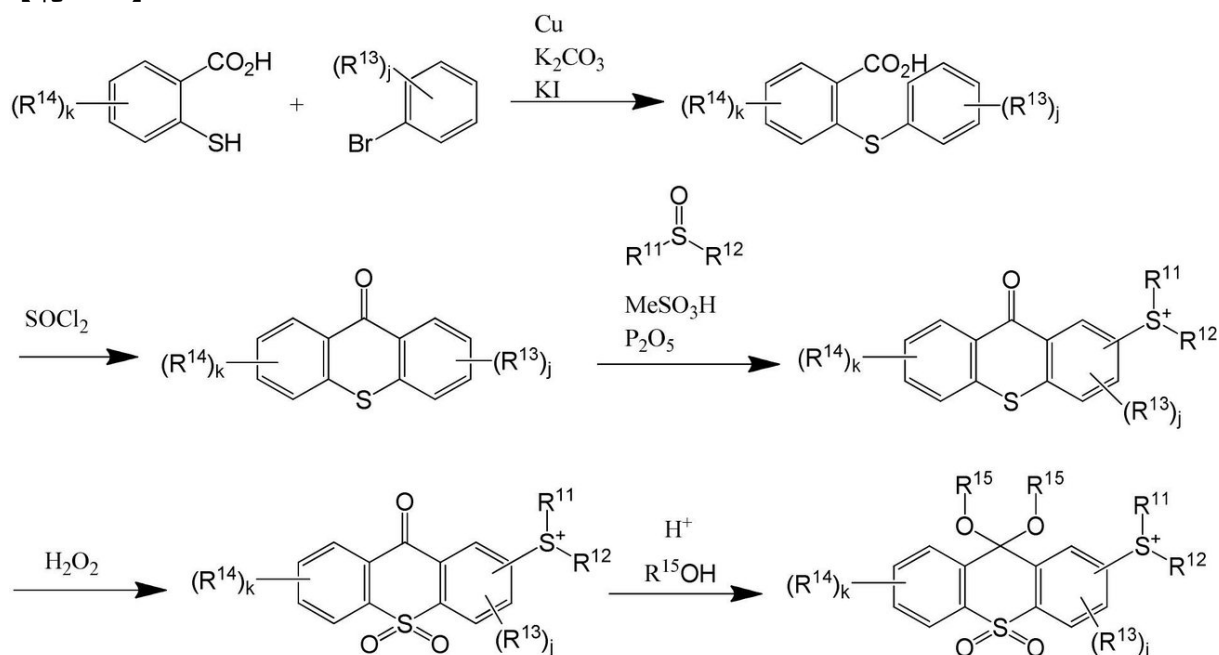
50

得る。その後、必要に応じて対応するアニオンを有する塩を用いて塩交換することにより目的のアニオンを持つスルホニウム塩を得る。これを過酸化水素等の過酸化物を用いることで酸化した後に、酸触媒とアルコール ($R^{15}OH$) を用いてカルボニル基をアセタール化することで目的とするスルホニウム塩を得る。

$R^{11} \sim R^{15}$ 及び $j \sim k$ は上記と同様のものが挙げられる。

【0095】

【化12】



【0096】

上記反応は、0 価の銅の代わりに 1 又は 2 価の Cu 塩を用いることもでき、環化反応において酸塩化物の代わりに酸無水物又はカルボン酸を用いてルイス酸の代わりにブレンステッド酸を用いることも出来る。

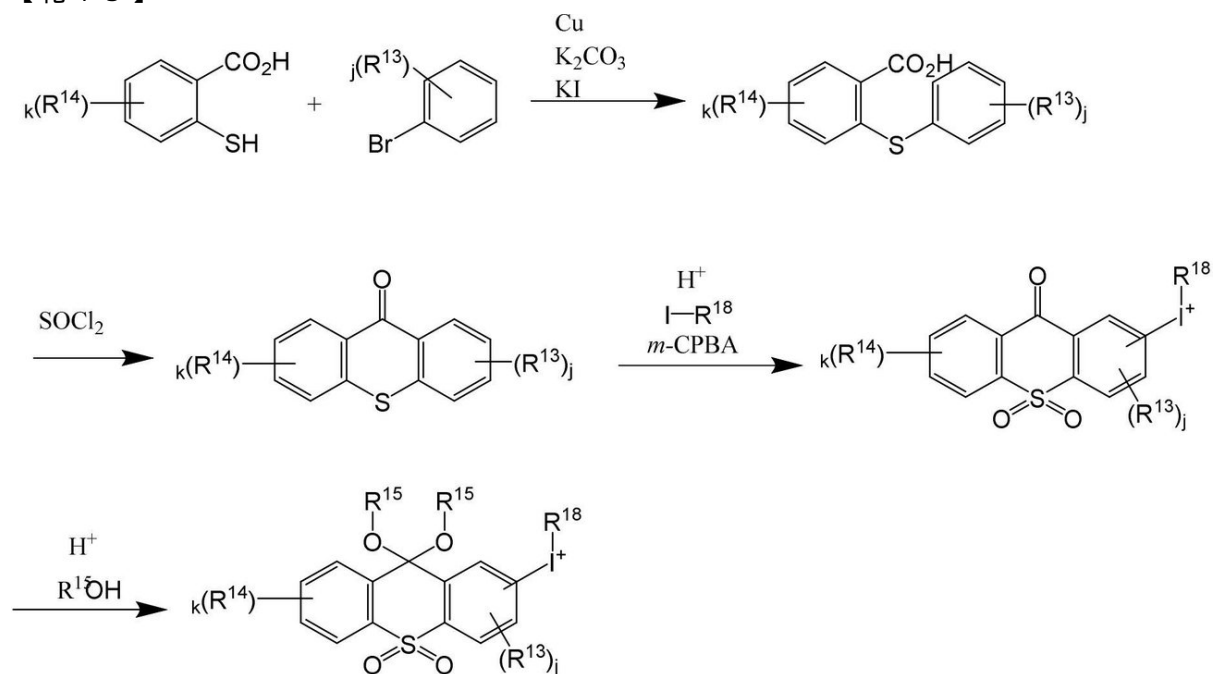
【0097】

ヨードニウム塩の場合は、4-フルオロヨードベンゼン等 (R^{18} の置換基が 4-フルオロフェニル基) をトリフルオロメタンスルホン酸等の酸存在下でメタククロ過安息香酸 (mCPBA) 等の酸化剤と反応させた後に上記と同様の方法で得られるチオキサントン誘導体との反応によりヨードニウム塩とし、酸触媒とアルコール ($R^{15}OH$) を用いてカルボニル基をアセタール化した後、必要に応じて対応するアニオンを有する塩を用いて塩交換することにより目的のヨードニウム塩を得る。

$R^{13} \sim R^{15}$ 、 R^{18} 及び $j \sim k$ は上記と同様のものが挙げられる。

【0098】

【化 1 3】



10

【 0 0 9 9】

20

オニウム塩のアニオン部がポリマーの一部と結合したポリマー成分である場合、例えば、下記に示す合成方法が挙げられる。まず、市販又は随時合成した重合性官能基を有するスルホネートと上記スルホニウム塩又はヨードニウム塩を塩交換することでアニオン部に重合性官能基を有するオニウム塩（重合性オニウム塩）を得る。次いで、得られた重合性オニウム塩と酸解離性化合物等をラジカル開始剤を用いて共重合することで目的のポリマー成分を得ることができる。

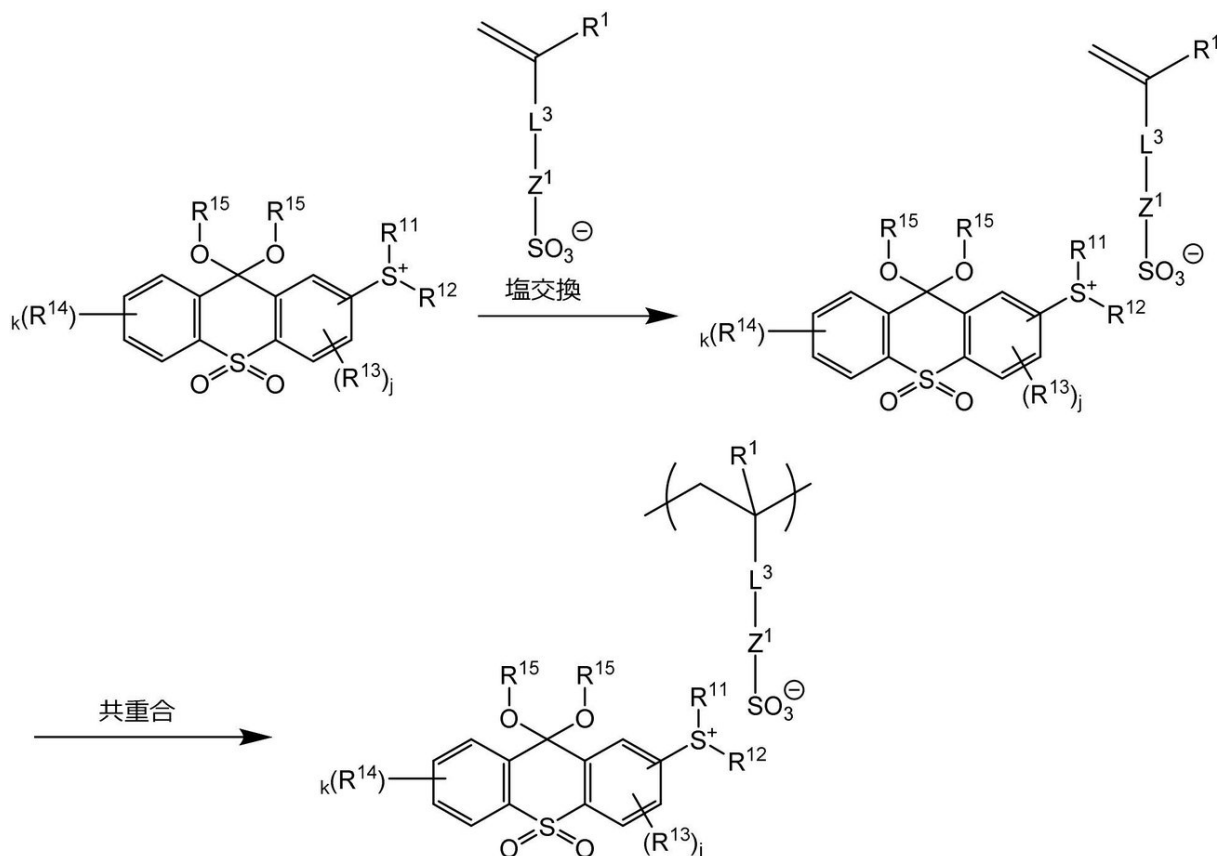
【 0 1 0 0】

30

40

50

【化 1 4】



【 0 1 0 1】

< 3 > 組成物

本発明のひとつの態様は、上記光酸発生剤（A）と、酸反応性化合物を含む組成物に関する。好ましくは、組成物はさらに酸拡散抑制剤を含む。

【 0 1 0 2】

（光酸発生剤）

本発明のひとつの態様の組成物中の上記光酸発生剤の含有量は、該光酸発生剤を除くレジスト組成物成分 100 質量部に対し 0.1 ~ 50 質量部であることが好ましく、1 ~ 30 質量部であることがより好ましく、3 ~ 15 質量部であることがさらに好ましい。

【 0 1 0 3】

上記光酸発生剤の含有量の算出において、有機溶剤はレジスト組成物成分 100 質量部中に含まないこととする。

【 0 1 0 4】

上記光酸発生剤が一つの単位として樹脂に含まれる場合、つまり上記光酸発生剤がポリマー成分である場合は、ポリマー主鎖を除いた質量基準とする。また、上記光酸発生剤がポリマー成分であって、かつ、後述の一般式（8a）~（8b）で表される単位（以下、「単位C」ともいう）及び上記一般式（7a）~（7d）で表される単位（以下、「単位B」ともいう）からなる群より選択される少なくとも1つの単位と共に同一ポリマーの単位として含まれる場合、上記光酸発生剤として作用する単位（以下、「単位A」ともいう）は、ポリマー全単位中、0.1 ~ 40 モル%であることが好ましく、1 ~ 30 モル%であることがより好ましく、3 ~ 20 モル%であることがさらに好ましい。

上記レジスト組成物には上記光酸発生剤を、ポリマー成分及び低分子量成分問わず、単独又は2種以上を混合してもよく、その他の光酸発生剤と併用してもよい。

【 0 1 0 5】

上記オニウム塩を含有する光酸発生剤以外のその他の光酸発生剤としては、汎用的なイオン性光酸発生剤と非イオン性光酸発生剤が挙げられる。イオン性光酸発生剤としては、例

えば、上記以外のヨードニウム塩及びスルホニウム塩等のオニウム塩化合物が挙げられる。非イオン性光酸発生剤としてはN - スルホニルオキシイミド化合物、オキシムスルホネート化合物、有機ハロゲン化合物及びスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。上記オニウム塩を含有する光酸発生剤以外の光酸発生剤を含む場合、その含有量は光酸発生剤総量を除くレジスト組成物成分100質量部に対し0.1～50質量部であることが好ましい。

【0106】

(酸反応性化合物)

上記酸反応性化合物は、酸により脱保護する保護基を有する化合物、酸により重合する重合性基を有する化合物、及び、酸により架橋作用を有する架橋剤からなる群より選択される少なくともいずれかであることが好ましい。

10

酸により脱保護する保護基を有する化合物とは、酸によって保護基が脱保護することにより極性基を生じ、現像液に対する溶解性が変化する化合物である。例えばアルカリ現像液等を用いる水系現像の場合、アルカリ現像液に対して不溶性であるが、露光により上記光酸発生剤から発生する酸によって露光部において上記保護基が上記化合物から脱保護することにより、アルカリ現像液に対して可溶となる化合物である。

【0107】

本発明のひとつの態様は、上記酸反応性化合物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂(B)であることが特に好ましい。

(樹脂(B))

20

上記樹脂(B)は、酸により脱保護する保護基を有する上記(7a)～(7d)で表される単位Bの少なくともいずれかを有するものである。

上記単位Bは、酸により脱保護する保護基を有する、樹脂(B)に含まれる単位であり、酸によって保護基が脱保護することにより極性基を生じ、現像液に対する溶解性が変化する単位である。例えばアルカリ現像液等を用いる水系現像の場合、アルカリ現像液に対して不溶性であるが、露光により上記光酸発生剤から発生する酸によって露光部において上記保護基が上記単位Bから脱保護することにより、アルカリ現像液に対して可溶となる化合物である。

【0108】

本発明においては、アルカリ現像液に限定されず、水系中性現像液又は有機溶剤現像液であってもよい。そのため、有機溶剤現像液を用いる場合は、酸により脱保護する保護基を有する化合物は、露光により上記光酸発生剤から発生する酸によって露光部において上記保護基が上記化合物から脱保護して極性基を生じ、有機溶剤現像液に対して溶解性が低下する化合物である。

30

【0109】

上記極性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及びスルホ基等が挙げられる。これらの中でも構造中に-OHを有する極性基が好ましく、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が好ましい。

酸で脱保護する保護基の具体例としては、カルボキシ基と第3級アルキルエステル基を形成する基；アルコキシアセタール基；テトラヒドロピラニル基；シロキシ基及びベンジロキシ基等が挙げられる。該保護基を有する化合物として、これら保護基がペンダントしたスチレン骨格、メタクリレート又はアクリレート骨格を有する化合物等が好適に用いられる。

40

【0110】

上記樹脂(B)は、酸により脱保護する保護基を有する単位Bを有するポリマー成分に代えて、保護基含有低分子化合物であってもよい。

【0111】

上記保護基含有低分子化合物は、上記樹脂(B)と同様に、上記(7a)～(7d)で表される単位の少なくともいずれかを有するものである。

【0112】

50

上記式(7a)～(7d)中、 R^1 は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

上記アルキル基としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、これらの水素原子の一部がハロゲンに置換されていてもよい。その中でも特に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0113】

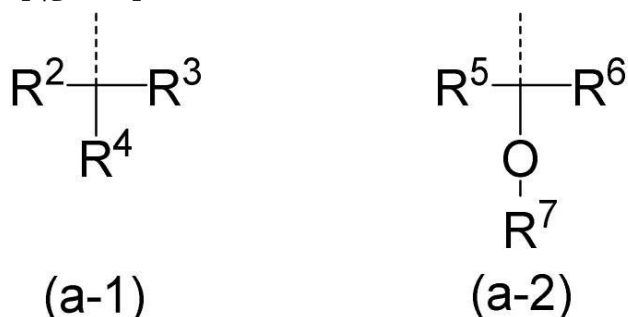
上記一般式(7a)～(7d)中、下記式(a-1)又は(a-2)で示される部位は酸により脱保護する保護基(以下、「酸不安定性基」ともいう)であり、酸の作用で分解してカルボン酸又はフェノール性水酸基を生成して現像液に対する溶解性が変化する。

10

なお、下記式(a-1)及び(a-2)における破線は、上記式(7a)～(7d)中の L^3 又は酸素原子との結合部を示す。下記式(a-1)及び(a-2)における $R^2 \sim R^7$ は上記一般式(7a)～(7d)における $R^2 \sim R^7$ と同じ選択肢から選択されることが好ましい。

【0114】

【化15】



20

【0115】

上記式(a-1)中、 R^2 及び R^3 は独立して各々に直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、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、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、ノルボルナン-1-イル基及びノルボルナン-2-イル基等のアルキル基等が挙げられる。

30

【0116】

R^4 は置換基を有してもよい直鎖、分岐、又は環状のアルキル基であり、アルキル基としては R^2 のアルキル基のそれぞれと同じ選択肢から選択され、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されていてもよい。前記 R^5 、 R^6 、及び R^7 は単結合で直接に又はメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して環構造を形成してもよい。

【0117】

上記式(a-2)中、 R^5 及び R^6 は独立して各々に、水素原子、及び、直鎖又は環状のアルキル基であり、アルキル基としては R^2 のアルキル基のそれぞれと同じ選択肢から選択される。

40

【0118】

R^7 は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、アルキル基としては R^2 のアルキル基のそれぞれと同じ選択肢から選択され、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されていてもよい。前記 R^5 、 R^6 及び R^7 は単結合で直接に又はメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して環構造を形成してもよい。

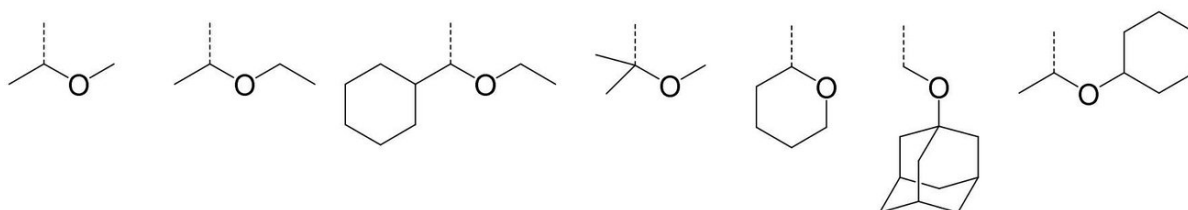
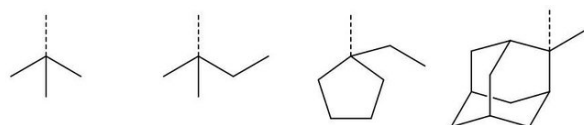
【0119】

上記式(a-1)及び(a-2)として具体的に、下記に示す構造が例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

50

【 0 1 2 0 】

【 化 1 6 】



10

【 0 1 2 1 】

上記一般式 (7 c) ~ (7 d) における R^8 は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかである。これらは、 R^{13} のそれぞれと同じ選択肢から選択される。

【 0 1 2 2 】

上記一般式 (7 a) ~ (7 d) における L^3 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、若しくは置換基を有してもよい直鎖、分岐、環状のアルキレンカルボニルオキシ基、アルキレンカルボニルアミノ基であり、カルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基が上記酸不安定性基と結合する。

20

上記式 (7 a) ~ (7 d) 中、 l は 1 ~ 2 の整数であり、 m は、 l が 1 のとき 0 ~ 4、 l が 2 のとき 0 ~ 6 の整数であり、 n は、 l が 1 のとき 1 ~ 5、 l が 2 のとき 1 ~ 7 の整数であり、 $m + n$ は、 l が 1 のとき 1 ~ 5 であり、 l が 2 のとき 1 ~ 7 である。

【 0 1 2 3 】

上記一般式 (7 a) ~ (7 d) で表される単位 B として、具体的に下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

【 0 1 2 4 】

30

40

50

Chemical structures of four poly(ester amide)s are shown, labeled (a) through (d). Each structure consists of a repeating unit with a central ester amide linkage. The side chains are defined by the substituents on the carbons adjacent to the ester amide group. (a) has a 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxane-5,7-dicarboxylate side chain. (b) has a 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxane-5,7-dicarboxylate side chain. (c) has a 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxane-5,7-dicarboxylate side chain. (d) has a 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxane-5,7-dicarboxylate side chain.

The image displays four chemical structures of poly(arylene ether)s, each with a repeating unit indicated by brackets and a subscript 'n'. The structures are:

- 1,4-phenylene bis(tert-butyl ether): A benzene ring with a tert-butyl ether group at the 1-position and a tert-butyl ether group at the 4-position.
- 2,6-dimethoxy-1,4-phenylene bis(tert-butyl ether): A benzene ring with a tert-butyl ether group at the 1-position, a methoxy group at the 2-position, and a tert-butyl ether group at the 4-position.
- 2,6-bis(tert-butyl)oxy-1,4-phenylene bis(tert-butyl ether): A benzene ring with a tert-butyl ether group at the 1-position, a tert-butyl ether group at the 2-position, and a tert-butyl ether group at the 4-position.
- naphthalene-1,5-diyl bis(tert-butyl ether): A naphthalene ring system with a tert-butyl ether group at the 1-position and a tert-butyl ether group at the 5-position.

上記樹脂（Ｂ）に代えて又は加えて、酸により重合する重合性基を有する化合物及び／又は酸により架橋作用を有する架橋剤を組成物に含有させてもよい。酸により重合する重合性基を有する化合物とは、酸によって重合することにより現像液に対する溶解性を変化させる化合物である。例えば水系現像の場合、水系現像液に対して可溶である化合物に対して作用し、重合後に該化合物を水系現像液に対して溶解性を低下させるものである。具体的には、エポキシ基、ビニルオキシ基及びオキシタニル基等を有する化合物が挙げられる。

50

を有する単位含有ポリマー成分であってもよい。

酸により架橋作用を有する架橋剤とは、酸によって架橋することにより現像液に対する溶解性を変化させる化合物である。例えば水系現像の場合、水系現像液に対して可溶である化合物に対して作用し、重合後又は架橋後に該化合物を水系現像液に対して溶解性を低下させるものである。具体的には、エポキシ基、ビニルオキシ基、1-アルコキシアミノ基及びオキセタニル基等の架橋性基を有する架橋剤が挙げられる。該化合物が架橋作用を有する架橋剤であるとき、架橋する相手の化合物、つまり架橋剤と反応して現像液に対する溶解性が変化する化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物等が挙げられる。

【0127】

酸により架橋作用を有する化合物は、架橋性低分子化合物であっても、架橋性基を有する単位含有ポリマー成分であってもよい。

10

上記樹脂(B)は、上記式(7a)~(7d)で表される単位Bの少なくともいずれかに加えて、レジスト組成物において通常用いられているその他の単位をポリマー成分に含有させてもよい。その他の単位としては、例えば、ラクトン骨格、スルトン骨格、スルホラン骨格及びラクタム骨格等からなる群より選択される少なくともいずれかの骨格を有する単位；エーテル構造、エステル構造、アセタール構造、及びヒドロキシ基を有する構造等からなる群より選択される少なくともいずれかの構造を有する単位；ヒドロキシアリール基含有単位；等が挙げられる。さらに、樹脂(B)は上記単位Aを含有しても良い。

【0128】

上記樹脂(B)は、上記単位Bを含むホモポリマーとして、又は、上記単位Bと、上記単位A及び後述する一般式(8a)~(8b)からなる群より選択される少なくとも1つの単位Cと、を有するコポリマーとして、組成物に含まれていてもよい。樹脂(B)がコポリマーである場合、上記樹脂(B)における上記単位Bは、ポリマー全単位中、3~50モル%であることが好ましく、5~35モル%であることがより好ましく、7~30モル%であることがさらに好ましい。

20

【0129】

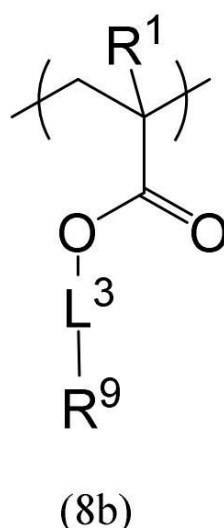
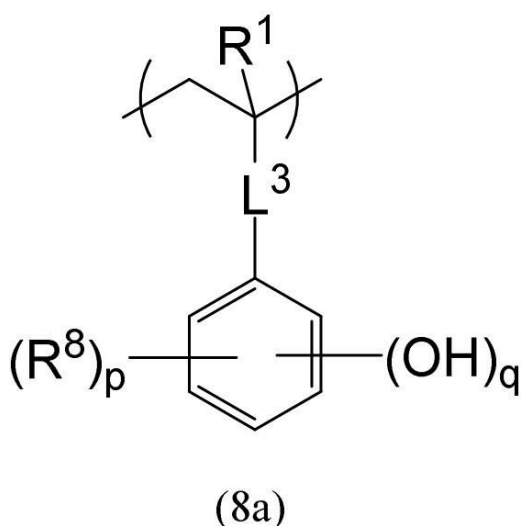
(樹脂(C))

本発明のひとつの態様においては、組成物が、下記式(8a)~(8b)で表される単位Cを1種類以上含む樹脂(C)を含むか、又は、上記樹脂(B)が上記単位Cの少なくともいずれかをさらに含むことが好ましい。

30

【0130】

【化18】



40

【0131】

上記式(8a)及び(8b)中、R¹、R⁸及びL³は独立して各々、上記式(7a)~(7d)のR¹、R⁸及びL³の各々と同じ選択肢から選択される。

50

R⁹ は、 $-C(O)-O-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-O-SO_2-$ からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基である。

p は 0 ~ 4 の整数であり、q は 1 ~ 5 の整数である。

上記環式基としては、ラクトン骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格を含有する基等が挙げられる。

【0132】

上記式(8a) ~ (8b) で表される単位 C は、上記単位 A 及び / 又は上記式(7a) ~ (7d) で表される少なくともいずれかを単位 B として含むコポリマーに含まれていてもよく、また、別のポリマーの単位であってもよい。

上記式(8a) で表される単位はヒドロキシアリール基含有単位(以下、「単位 C 1」ともいう)であり、上記式(8b) で表される単位はラクトン骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格含有単位(以下、「単位 C 2」ともいう)である。

10

【0133】

ヒドロキシアリール基含有単位 C 1 を有するポリマーを用いた場合、上記光酸発生剤が分解する際の水素源となり得、酸発生効率をより向上させることができ、高感度となるため好ましい。また、ヒドロキシアリール基含有単位 C 1 を有するポリマーはイオン化ポテンシャルが低いため、後述する第 1 活性エネルギー線に電子線又は極端紫外線(EUV)を用いる場合、2 次電子を生成しやすく、上記光酸発生剤の酸発生効率を向上させ、高感度となるため好ましい。

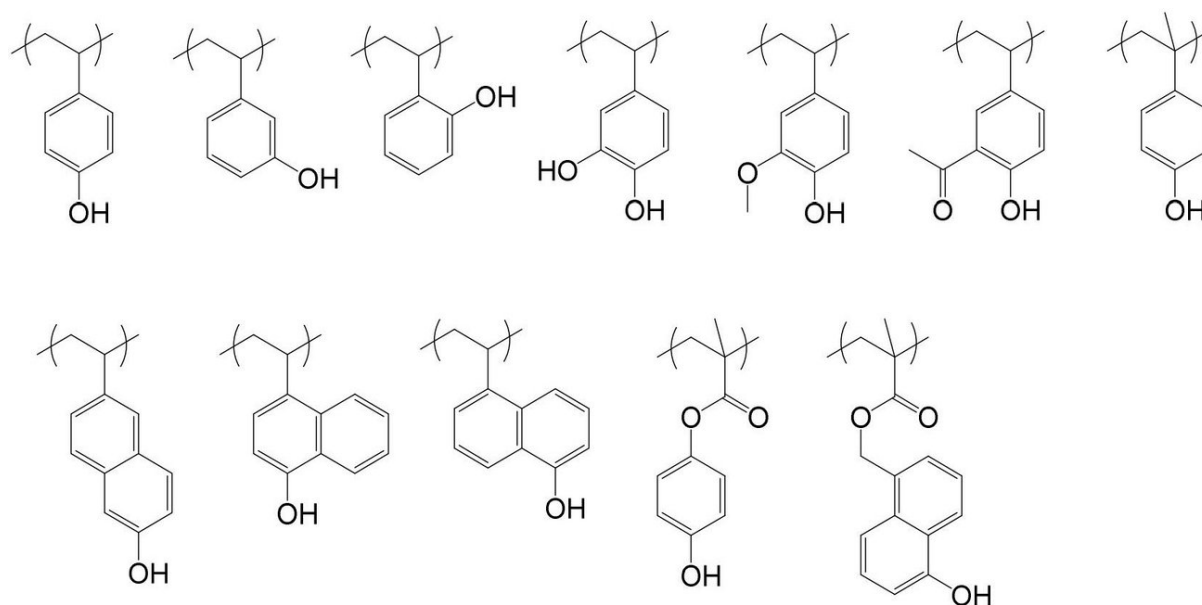
【0134】

上記ヒドロキシアリール基含有単位 C 1 は下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

20

【0135】

【化 19】



30

40

【0136】

上記ヒドロキシアリール基含有単位 C 1 が、上記単位 A 及び上記単位 B からなる群より選択される少なくとも 1 つと共に同一ポリマーの単位として含まれる場合、上記ヒドロキシアリール基含有単位 C 1 は、水系現像のポジ型レジスト組成物用ではポリマー全単位中、3 ~ 90 モル%であることが好ましく、5 ~ 80 モル%であることがより好ましく、7 ~ 70 モル%であることがさらに好ましい。水系現像のネガ型レジスト組成物用ではポリマー全単位中、60 ~ 99 モル%であることが好ましく、70 ~ 98 モル%であることがより好ましく、75 ~ 98 モル%であることがさらに好ましい。

【0137】

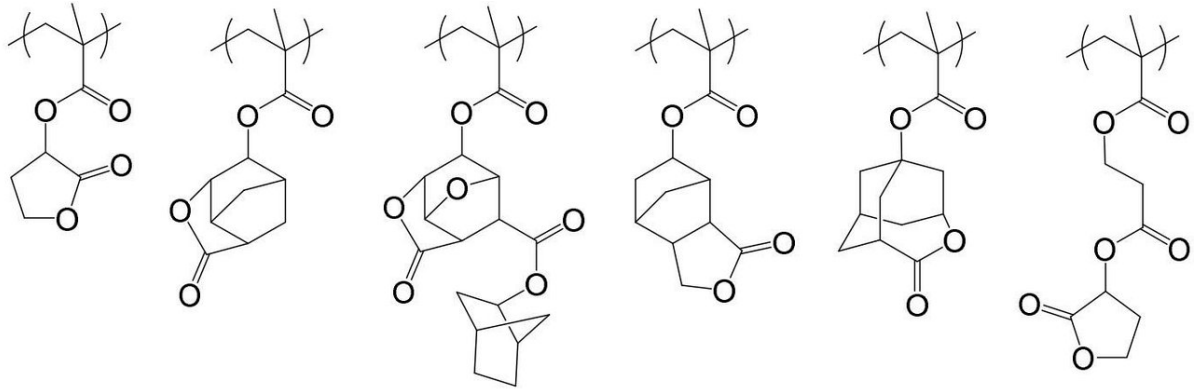
ラクトン骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格含有単位 C 2 は下記に示すものが例示でき

50

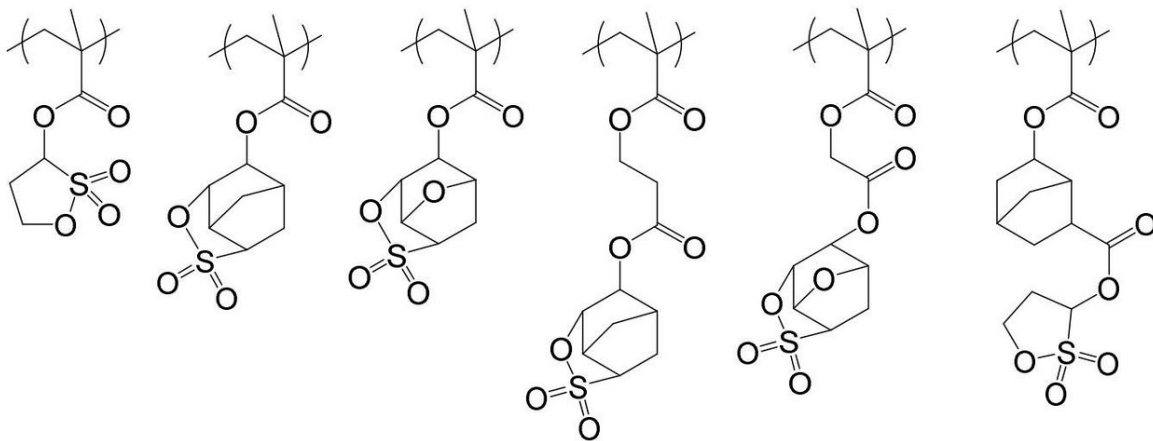
る。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

【 0 1 3 8 】

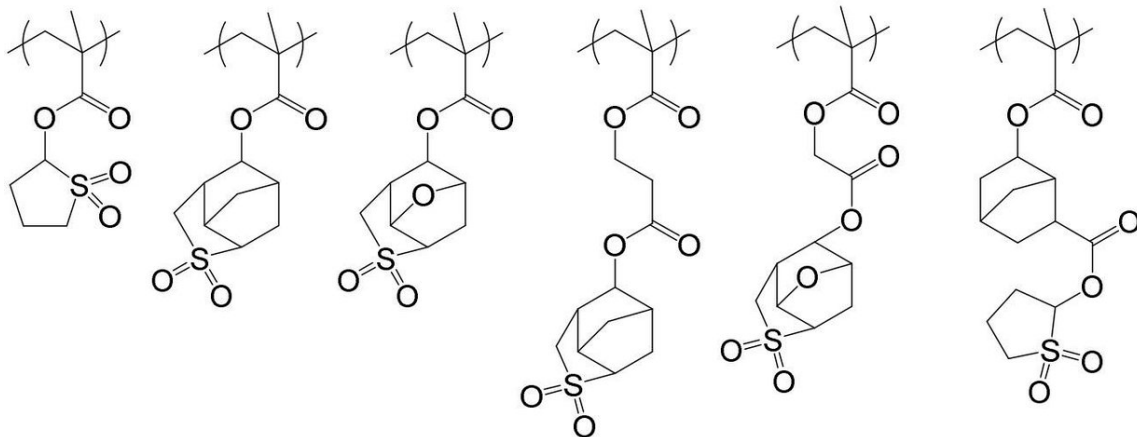
【 化 2 0 】



10



20



30

【 0 1 3 9 】

40

単位 C 2 としてスルトン骨格含有単位又はスルホラン骨格含有単位を用いた場合、第 1 活性エネルギー線として電子線又は極端紫外線（ E U V ）照射によってイオン化することで酸を発生するため、本発明のいくつかの態様におけるオニウム塩のアセタールの脱保護反応に寄与して第 2 活性エネルギー線に吸収を持つケトン誘導体をより多く生成できる。また、上記単位 B を含む樹脂（ B ）との反応による極性変換にも寄与して樹脂の現像液に対する溶解性がより変化することで、高感度となるため好ましい。

【 0 1 4 0 】

単位 C 2 としてラクトン骨格含有単位、スルトン骨格含有単位；スルホラン骨格含有単位が、上記単位 A 及び上記単位 B からなる群より選択される少なくとも 1 つと共に同一ポリマーの単位として含まれる場合、上記単位 C 2 はポリマー全単位中、 3 ～ 7 0 モル % であ

50

ることが好ましく、5～50モル%であることがより好ましく、7～40モル%であることがさらに好ましい。

【0141】

本発明のひとつの態様の組成物において、上記単位A、上記単位B、及び上記単位C以外に、その他の化合物を同一ポリマーの単位として樹脂(B)及び/又は樹脂(C)に含んでいてもよい。その他の化合物としては、ArFリソグラフィ、KrFリソグラフィ、電子線リソグラフィ、EUVリソグラフィ等の樹脂組成物として一般的に使用されている化合物であれば特に限定されない。

【0142】

(スルホン若しくはスルホン酸エステルを含む低分子化合物、又は、ポリマー)

10

本発明のひとつの態様の組成物は、スルホン若しくはスルホン酸エステルを含む低分子化合物、又は、ポリマーを含んでいてもよい。

【0143】

上記スルホン又はスルホン酸エステルとしては、特に制限はないが直鎖、分岐若しくは環状のアルキル、又は、アリール基を有するものが好ましい。アルキル又はアリール基の一部若しくはすべての水素原子がフッ素原子に置換されたものがさらに好ましい。当該化合物が含まれることで電子線若しくは極端紫外線の照射によりイオン化することで酸を発生するため、レジストの感度を上げることが出来る。

スルホン又はスルホン酸エステルを含む化合物の含有量は光酸発生剤総量を除くレジスト組成物成分100質量部に対し0.1～50質量部であることが好ましい。

20

【0144】

上記スルホン又はスルホン酸エステルを含む化合物として具体的にはジメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、フェニルトリフルオロメチルスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(フェニルスルホン)メタン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸イソプロピル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸メチル、1,3-プロパンスルホン、1-プロペン1,3-スルホン、1,4-ブタンスルホン、1,2-ビス(トシルオキシ)エタン、1,8-ナフタンスルホン、等であり、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0145】

30

(含フッ素はっ水ポリマー)

本発明のひとつの態様の組成物は、含フッ素はっ水ポリマーを含んでいてもよい。

【0146】

上記含フッ素はっ水ポリマーとしては、特に制限はないが液浸露光プロセスに通常用いられるものが挙げられ、上記ポリマーよりもフッ素原子含有率が大きい方が好ましい。含フッ素はっ水ポリマーを含有した組成物を用いてレジスト膜を形成する場合に、含フッ素はっ水ポリマーのはっ水性に起因して、レジスト膜表面に上記含フッ素はっ水ポリマーを偏在化させることができる。

フッ素はっ水ポリマーのフッ素含有率としては、フッ素はっ水ポリマー中の炭化水素基における水素原子の25%以上がフッ素化されていることが好ましく、50%以上フッ素化されていることがより好ましい。

40

【0147】

組成物中のフッ素はっ水ポリマーの含有量としては、本発明のひとつの態様の上記ポリマー(該フッ素はっ水ポリマーでないもの)100質量部に対し、0.5～10質量部であることが、レジスト膜の疎水性が向上する点から好ましい。フッ素はっ水ポリマーは単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0148】

(光増感剤及びその前駆体)

本発明のひとつの態様の組成物は、光増感剤及びその前駆体を含んでいてもよい。以下、光増感剤及びその前駆体を合わせて「増感化合物」ともいう。

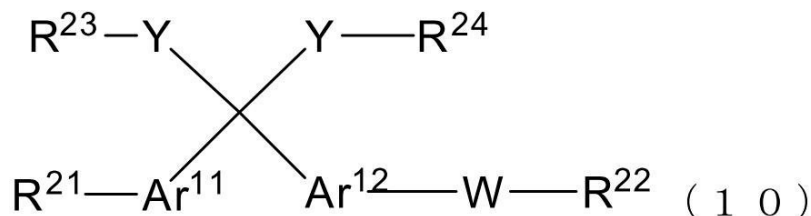
50

上記増感化合物としては、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩の効果を下減しなければ特に制限はないが、チオキサントン誘導体及びそのアセタール化化合物、ベンゾフェノン誘導体及びそのアセタール化化合物、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体及びアルキルアルコール及びアリールアルコール等が挙げられる。

また、増感化合物として例えば下記一般式(10)で表される光増感剤前駆体を含んでも良い。上記光増感剤前駆体が含まれることで、第1活性エネルギー線を照射することで上記光増感剤前駆体から光増感剤が生成し、その後、第2活性エネルギー線を照射することで上記光増感剤と本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩との間で生じる増感反応を利用できるため、レジストの感度を上げることが出来ることから好ましい。

【0149】

【化21】



【0150】

上記式(10)中、 Ar^{11} 及び Ar^{12} は、独立して各々に、置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 R^{21} は、置換基を有していてもよいアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基からなる群より選択されるいずれかであり、 W は、硫黄原子、酸素原子及び直接結合からなる群より選択されるいずれかであり、 R^{22} は、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のいずれかであり、 Y は、独立して各々に、酸素原子及び硫黄原子のいずれかであり、 R^{23} 及び R^{24} は、独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、アルケニル基及びアルキニル基並びにアラルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、上記 R^{23} 及び R^{24} は、互いに結合して式中の2つの Y と環構造を形成していてもよい。

【0151】

上記式(10)中の Ar^{11} 及び Ar^{12} は、それぞれフェニレン基であり、それぞれ R^{21} 以外又は $-W-R^{22}$ 以外に置換基(以下、 Ar^{11} 及び Ar^{12} の置換基を「第4置換基」という)を有していてもよい。なお、 Ar^{11} 及び Ar^{12} は、合成の点から間接的に結合して環を形成していないことが好ましい。

上記第4置換基としては電子供与性基が挙げられる。該電子供与性基として具体的には、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基等が挙げられる。第4置換基として、ポリエチレングリコール鎖($-(CO_2H_4)_n-$)を有する長鎖アルコキシ基も挙げられる。また、第4置換基が Ar^{11} 又は Ar^{12} のパラ位に結合する場合、 OH 基を第4置換基として有していてもよい。

【0152】

なお、本発明において、 Ar^{11} 又は Ar^{12} の「パラ位」等の置換位置は、上記式(10)中の2つの Y と Ar^{11} と Ar^{12} と結合する4級炭素が結合する基に対する位置をいう。第4置換基だけでなく、他の基についても、「パラ位」等の置換位置の基準は上記4級炭素と結合する基に対する位置とする。

第4置換基としてのアルキル基、アルケニル基としては、上記式(1)における R^{11} のアルキル基、アルケニル基と同様の選択肢から選択される。第4置換基としてのアルコキシ基としては、上記第1置換基におけるアルコキシ基($-OR$)と同様の選択肢から選択される。

第4置換基としてのアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスル

10

20

30

40

50

ファニルフェニル基としては、後述する R^{21} のアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基と同様のものが挙げられる。

【0153】

第4置換基における上記アルキル基の任意のメチレン基が $-C(=O)-$ 基又は $-O-C(=O)-$ 基で置換された基であってもよい。ただし、 $-C(=O)-$ 基及び $-O-C(=O)-$ 基は、上記4置換基において、 Ar^{11} 及び Ar^{12} に直接結合しないことが好ましい。また、上記第4置換基において、 $-O-O-$ 、 $-S-S-$ 及び $-S-O-$ 等のヘテロ原子の連続した繋がりを有しないことが好ましい。

第4置換基が、アルコキシ基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基のときは、 Ar^{11} 及び Ar^{12} であるフェニレン基のオルト位及び/又はパラ位に結合していることが好ましい。その際、置換基の数は3つ以下であることが好ましい。

10

【0154】

上記式(10)中の R^{21} としては、置換基を有していてもよいアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^{21} のアルキルスルファニル基として具体的には、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、 n -プロピルスルファニル基、 n -ブチルスルファニル基等の炭素数1~20のアルキルスルファニル基が好ましく、炭素数1~12のアルキルスルファニル基がより好ましい。

20

R^{21} のアリールスルファニル基として具体的には、フェニルスルファニル基、ナフチルスルファニル基等が挙げられる。

【0155】

R^{21} のアルキルスルファニルフェニル基として具体的には、メチルスルファニルフェニル基、エチルスルファニルフェニル基、プロピルスルファニルフェニル基、ブチルスルファニルフェニル等の炭素数1~20のアルキルスルファニル基が結合したフェニル基が好ましく挙げられ、炭素数1~12のアルキルスルファニル基が結合したフェニル基がさらに好ましい。 R^{21} においてフェニレン基に結合するアルキルスルファニル基の置換位置としては特に制限はないが、パラ位であることが電子供与性と365nmのモル吸光係数を高める点から好ましい。上記 R^{21} は、 Ar^{11} であるフェニレン基のオルト位又はパラ位に結合していることが好ましい。

30

【0156】

上記式(10)中の R^{22} としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のいずれかであり、上記 R^{11} のそれぞれと同様の選択肢から選択される。

【0157】

上記式(10)中の R^{21} 及び R^{22} は置換基を有していてもよく、該置換基(以下、 R^{21} 及び R^{22} の置換基を「第5置換基」という)としては、特に制限されないが、上記第4置換基に加え、電子吸引性基等が挙げられる。電子吸引性基としては、ニトロ基、スルホニル基等が挙げられる。上記 R^{21} 又は R^{22} に重合性基を導入し、これを重合したものを増感作用を付与したポリマーとして用いてもよく、第5置換基がポリマー主鎖を含む構成であってもよい。上記重合性基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ビニル基等が挙げられる。

40

【0158】

上記式(10)の W が酸素原子又は硫黄原子であるとき、上記 W が Ar^{12} のオルト位又はパラ位であることが好ましい。上記 W が直接結合であるときは、上記 W が Ar^{12} のオルト位又はパラ位であることが好ましい。

【0159】

上記式(10)中の R^{21} の総炭素数は特に制限はなく、 R^{21} が置換基を有する場合、総炭素数1~20であることが好ましい。上記式(10)中の R^{22} の総炭素数は特に制限はなく、 R^{22} が置換基を有する場合、総炭素数1~20であることが好ましい。

50

なお、上記光増感剤前駆体がポリマーである場合、第5置換基となるポリマー主鎖を含む部分を除いた R^{21} 及び R^{22} の総炭素数が1～20であることが好ましい。

【0160】

Yは、独立して各々に、酸素原子及び硫黄原子のいずれかである。

R^{23} 及び R^{24} は、独立して各々に、置換基を有してもよい、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、アルケニル基及びアルキニル基、並びに、アラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。 R^{23} 及び R^{24} のアルキル基、アルケニル基としては、上記式(1)における R^{11} のアルキル基、アルケニル基と同様の選択肢から選択される。

R^{23} 及び R^{24} のアルキニル基としては上記 R^{23} 及び R^{24} のアルキル基の一部が三重結合になったものから選択される。 R^{23} 及び R^{24} のアラルキル基としては、上記 R^{23} 及び R^{24} のアルキル基の水素の一部が、フェニル基、ナフチル基等のアリアル基で置換されているものから選択される。

10

【0161】

上記式(10)中の R^{23} 及び R^{24} は置換基を有していてもよく、該置換基(以下、 R^{23} 及び R^{24} の置換基を「第6置換基」という)としては、特に制限されないが、上記第5置換基に加え、フェニル基、ナフチル基等のアリアル基等も挙げられる。

上記式(10)中の R^{23} 及び R^{24} の総炭素数は特に制限はなく、上記光増感剤前駆体がポリマーの構成成分であってもよいが、 R^{23} 又は R^{24} が置換基を有する場合、それぞれ総炭素数1～20であることが好ましい。

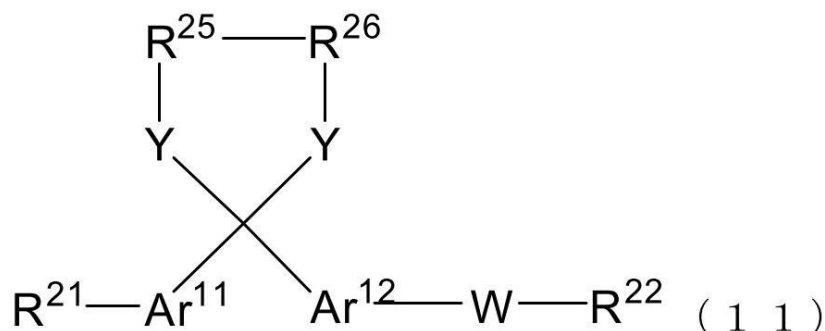
【0162】

20

上記 R^{23} 及び R^{24} は、互いに結合して式中の2つのYと環構造を形成していてもよい。すなわち、本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体は下記式(11)で示される。下記式(11)において、 $-R^{25}-R^{26}-$ は、 $-(CH_2)_n-$ であることが好ましく、nは2以上の整数である。nは2以上であれば特に制限はないが、合成のしやすさから8以下であることが好ましい。 R^{25} 及び R^{26} は、上記式(11)における R^{23} 及び R^{24} が互いに結合して環を形成したものに対応するものとする。

【0163】

【化22】



30

【0164】

上記式(11)において、 R^{25} 及び R^{26} は、上記 R^{23} 及び R^{24} と同様の上記第6置換基を有していてもよい。上記 R^{23} 又は R^{24} に重合性基を導入し、これを重合したものを増感作用を付与したポリマーとして用いてもよい。

40

なお、 R^{23} 及び R^{24} の総炭素数は1～20であることが好ましい。上記光増感剤前駆体がポリマーである場合、第6置換基となるポリマー主鎖を含む部分を除いた R^{23} 及び R^{24} の総炭素数が1～20であることが好ましい。

【0165】

上記光増感剤前駆体の酸処理後のもの、すなわち上記光増感剤前駆体が酸により脱保護された際に生成するカルボニル基を有する光増感剤は、365nmにおけるモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{mol}$ 以上であることが好ましい。365nmにおけるモル吸光係数は高い方が好ましいが、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^2 / \text{mol}$ 以下が現実的な値である。モル吸光係数を上記範囲とするには、光増感剤前駆体において、例えば、一つ以上のアル

50

キルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニルフェニル基、又は2つ以上のアルコキシ基若しくはアリールオキシ基を含む構成とすることが挙げられる。本発明においてモル吸光係数は、溶媒としてクロロホルムを用い、UV-VIS吸光光度計により測定された365nmにおけるものである。

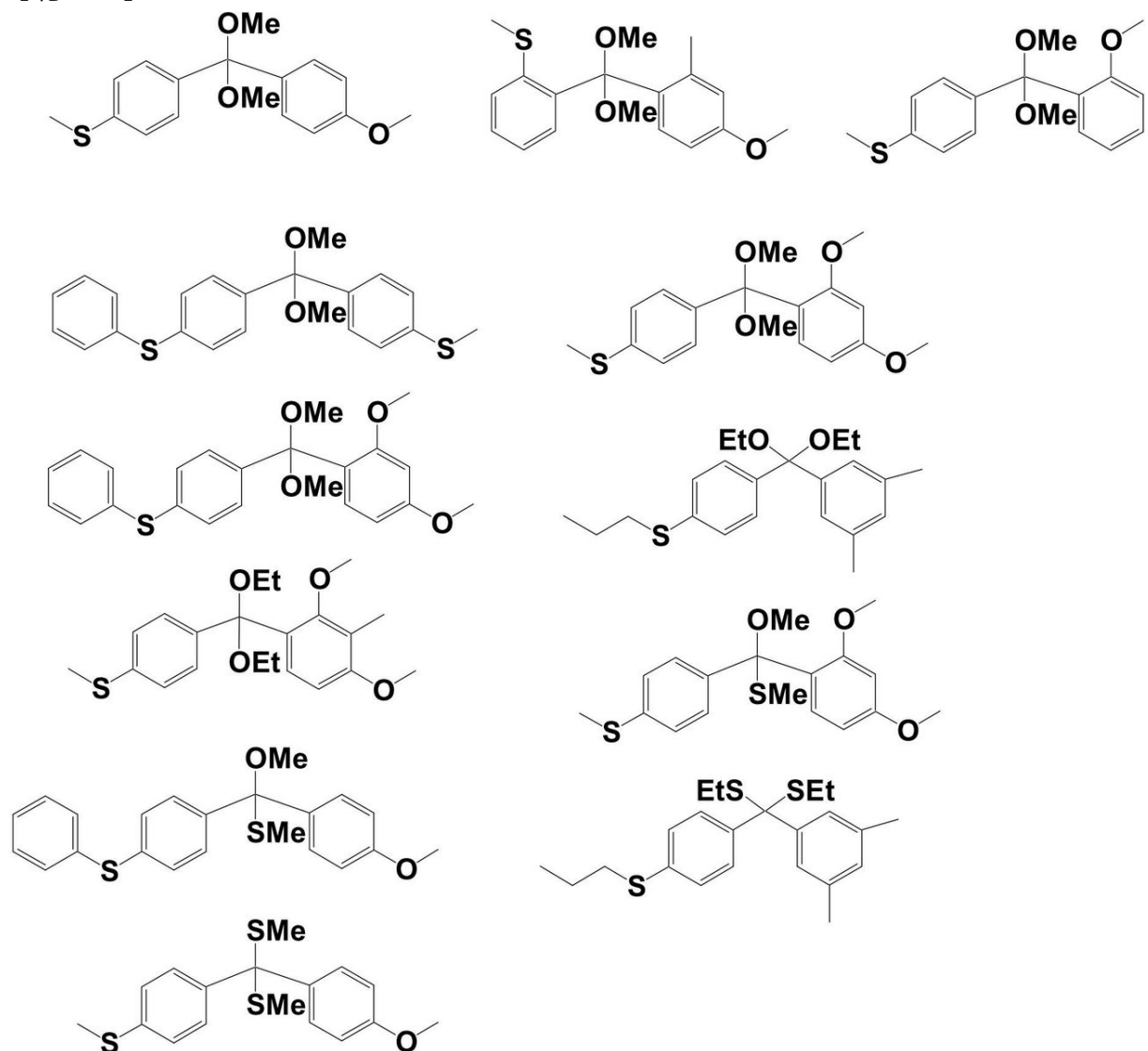
なお、本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体は、合成のしやすさ及び吸光特性の点から、光増感剤前駆体全体において、-Y-R²³及び-Y-R²⁴、又は、-Y-R²⁵-R²⁶-Y-以外のアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニルフェニル基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれる基が4つ以下であることが好ましい。

【0166】

上記式(10)又は式(11)で表される光増感剤前駆体としては下記光増感剤前駆体が例示できる。下記例示中、括弧で示されたものはポリマー単位を表している。本発明のいくつかの態様における光増感剤前駆体はこれに限定されない。

【0167】

【化23】



【0168】

10

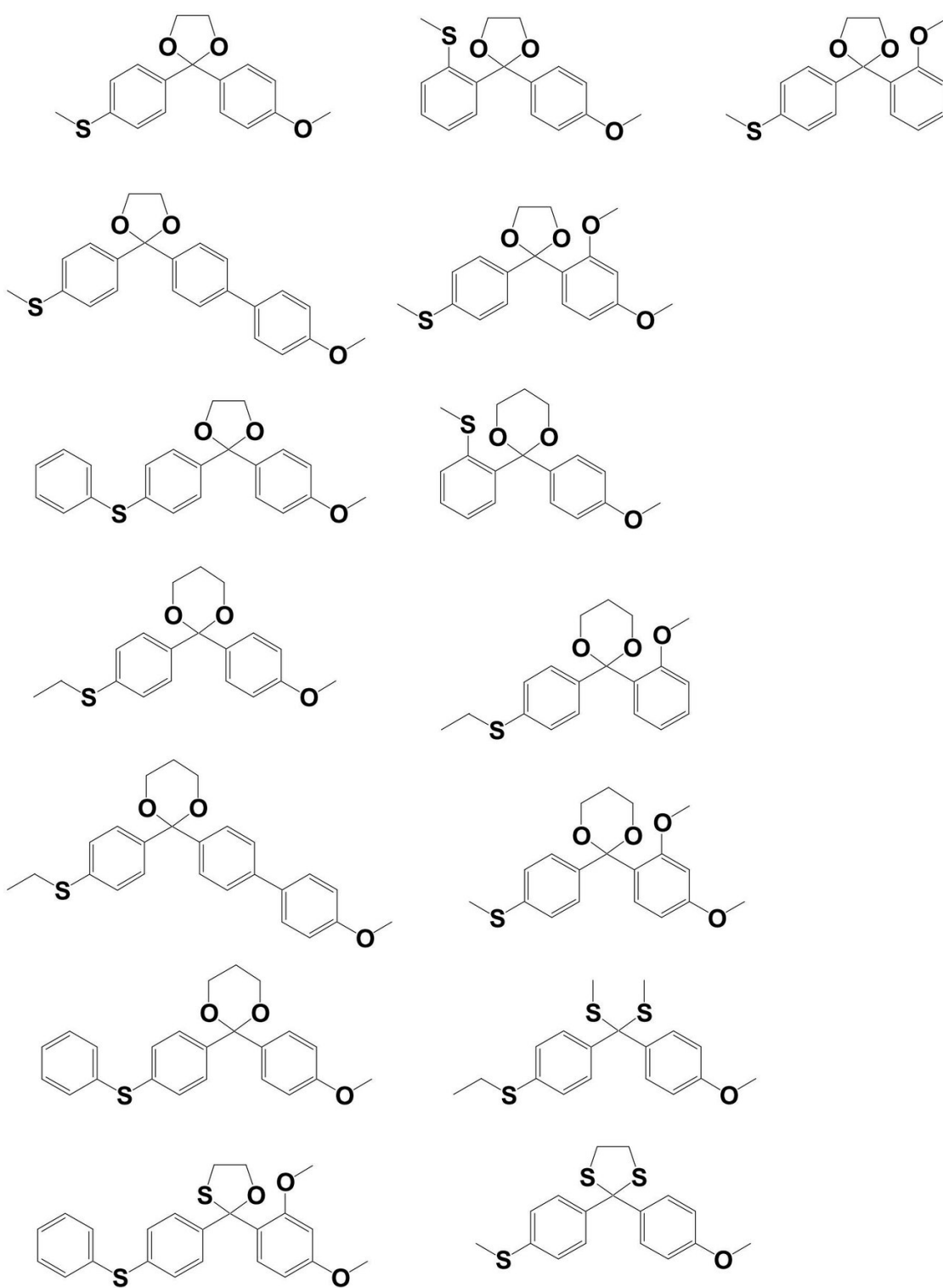
20

30

40

50

【化 2 4】



10

20

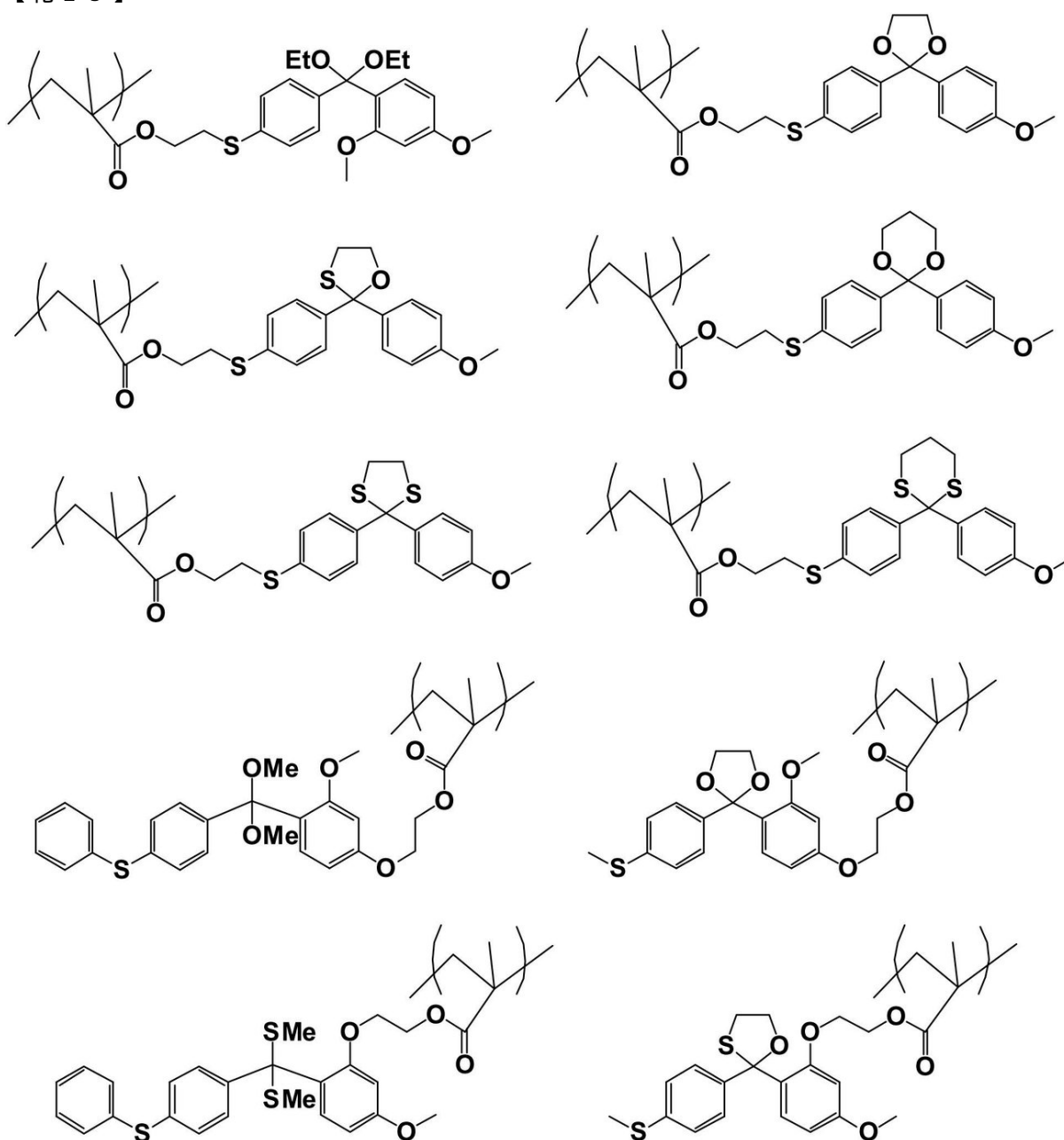
30

40

【 0 1 6 9】

50

【化 2 5】



【0170】

本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体の合成方法について説明する。本発明においてはこれに限定されない。

本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体下記式(12)に示される構造の場合、例えば下記の方法により合成可能である。まず、-W-R²²基を有するアルコキシベンゾイルクロリド、アルキルベンゾイルクロリド、チオアルコキシベンゾイルクロリド及びチオアルキルベンゾイルクロリド、並びに、これらのアルキル基がアリール基となったものからなる群より選択される1つと、R²¹基を有するハロゲン化ベンゼンとを用いて、グリニャール反応により反応させ、ベンゾフェノン誘導体を得る。次いで、該ベンゾフェノン誘導体と、アルコール及び必要に応じて脱水剤としてオルトギ酸トリアルキル(R²³、R²⁴=アルキル基)等のオルトエステルとを、0～還流温度で1～120時間反応させることにより、下記式(11)に示される誘導体を得ることができる。

【0171】

10

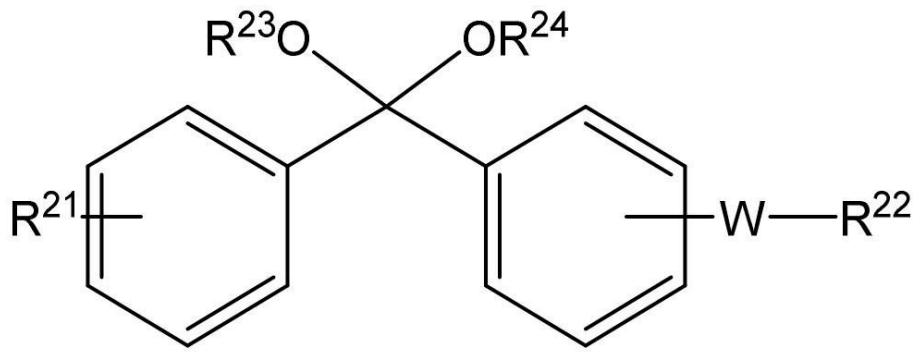
20

30

40

50

【化 2 6】



10

【 0 1 7 2】

(その他の成分)

本発明のひとつの態様の組成物には、上記成分以外に必要により任意成分としてさらに、通常のレジスト組成物で用いられる酸拡散制御剤、界面活性剤、有機カルボン酸、有機溶剤、溶解抑制剤、安定剤及び色素、上記以外のポリマー等を組み合わせて含んでいてもよい。

【 0 1 7 3】

上記酸拡散制御剤は、光酸発生剤から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を制御する効果を奏する。そのため、得られるレジスト組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れたレジスト組成物が得られる。

20

【 0 1 7 4】

酸拡散制御剤としては、例えば、同一分子内に窒素原子を1個有する化合物、2個有する化合物、窒素原子を3個有する化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。また、酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

【 0 1 7 5】

酸拡散制御剤として具体的には、特許3577743号、特開2001-215689号、特開2001-166476号、特開2008-102383号、特開2010-243773号、特開2011-37835号及び特開2012-173505号に記載の化合物が挙げられる。

30

【 0 1 7 6】

酸拡散制御剤の含有量は、レジスト組成物成分100質量部に対して0.01～10質量部であることが好ましく、0.03～5質量部であることがより好ましく、0.05～3質量部であることがさらに好ましい。

上記界面活性剤は、塗布性を向上させるために用いることが好ましい。界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー等が挙げられる。

40

界面活性剤の含有量は、レジスト組成物成分100質量部に対して0.0001～2質量部であることが好ましく、0.0005～1質量%であることがより好ましい。

【 0 1 7 7】

上記有機カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、安息香酸誘導体、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸等を挙げることができる。電子線露光を真空化で

50

行う際にはレジスト膜表面より揮発して描画チャンバー内を汚染してしまう恐れがあるので、好ましい有機カルボン酸としては、芳香族有機カルボン酸、中でも例えば安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸が好適である。有機カルボン酸の含有量は、レジスト組成物成分100質量部に対し、0.01~10質量部が好ましく、より好ましくは0.01~5質量部、更により好ましくは0.01~3質量部である。

【0178】

有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が好ましい。これらの有機溶剤は単独又は組み合わせて用いられる。

【0179】

レジスト組成物成分は、上記容器溶剤に溶解し、固形分濃度として、1~40質量%で溶解することが好ましい。より好ましくは1~30質量%、更に好ましくは3~20質量%である。このような固形分濃度の範囲とすることで、上記の膜厚を達成できる。

【0180】

本発明のひとつの態様のレジスト組成物がポリマーを含む場合、ポリマーは、重量平均分子量が2000~200000であることが好ましく、2000~50000であることがより好ましく、2000~15000であることがさらに好ましい。上記ポリマーの好ましい分散度(分子量分布)(M_w/M_n)は、感度の観点から、1.0~1.7であり、より好ましくは1.0~1.2である。上記ポリマーの重量平均分子量及び分散度は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。

【0181】

本発明のひとつの態様の組成物は、上記組成物の各成分を混合することにより得られ、混合方法は特に限定されない。

【0182】

<4> デバイスの製造方法

本発明のひとつの態様は、上記組成物を基板上に塗布する等してレジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜に第1活性エネルギー線を照射する工程と、上記第1活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第2活性エネルギー線を照射する工程と、上記第2活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法である。

【0183】

本発明のひとつの形態は、上記組成物を用いて、レジスト膜を形成する工程と第1活性エネルギー線を照射する工程と第2活性エネルギー線を照射する工程とパターンを形成する工程とを含み、個片化チップを得る前のパターンを有する基板の製造方法であってもよい。本発明のひとつの形態は、上記組成物を用いて基板上に塗布膜を形成する工程と、第1活性エネルギー線及び第2活性エネルギー線を用いて、上記塗布膜を露光し、層間絶縁膜を得る工程とを含むデバイスの製造方法であってもよい。

【0184】

第1活性エネルギー線及び第2活性エネルギー線としては、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩が、第2活性エネルギー線に顕著な吸収を持たなければ特に制限はないが、第1活性エネルギー線の波長は第2活性エネルギー線よりも短い、又は、光子若しくは粒子線のエネルギーが高いことが好ましい。下記に各活性エネルギー線を例示するが、第1

10

20

30

40

50

活性エネルギー線の波長が第2活性エネルギー線よりも短い、又は、光子若しくは粒子線のエネルギーが高ければこれに限定されない。

第1活性エネルギー線としては、レジスト膜照射後に該レジスト膜中に酸等の活性種を発生させることができれば特に制限はないが、例えば、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、電子線又は極端紫外線（EUV）等が好ましく挙げられる。

【0185】

第2活性エネルギー線としては、第1活性エネルギー線の照射後にレジスト膜中に発生した酸により、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩のアセタール又はチオアセタール部分が脱保護して生成したケトン誘導体を活性化して酸等の活性種を発生させ得る光であればよい。例えば、KrFエキシマレーザ光、UV、可視光線等を意味し、特にUV光のうち365nm（i線）～436nm（g線）領域の光を用いることが好ましい。

10

【0186】

上記基板としては、特に限定されず公知のものを用いることができる。例えば、シリコン、窒化シリコン、チタン、タンタル、パラジウム、銅、クロム、アルミニウム等の金属製の基板；ガラス基板；等が挙げられる。

本発明のひとつの態様において、LSI作成のための層間絶縁膜等を得るために用いるフォトリソグラフィ工程の露光に用いる活性エネルギー線としては、UV、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、電子線又は極端紫外線（EUV）等が好ましく挙げられる。

【0187】

第1活性エネルギー線の照射量は、光硬化性組成物中の各成分の種類及び配合割合、並びに塗膜の膜厚等によって異なるが、 1 J/cm^2 以下又は $1000\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 以下であることが好ましい。

20

本発明のひとつの態様において、上記レジスト組成物により形成されたレジスト膜の膜厚は10～200nmであることが好ましい。上記レジスト組成物は、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布され、60～150で1～20分間、好ましくは80～120で1～10分間プリベークして薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は5～200nmであり、10～100nmであることが好ましい。

【実施例】

30

【0188】

以下、本発明を実施例によって、さらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

【0189】

<スルホニウム塩1の合成>

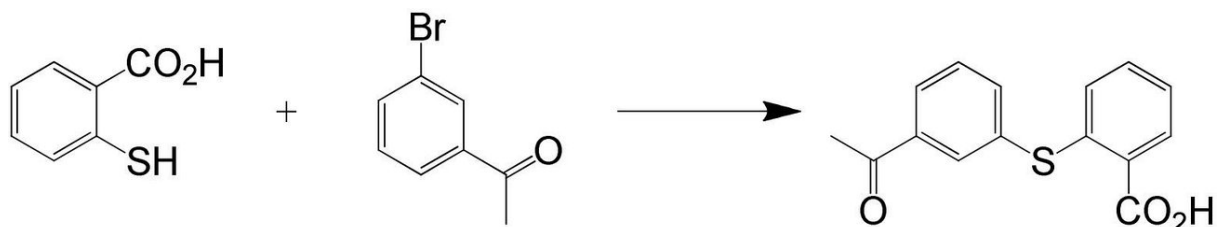
（合成例1）2-（3-アセチルフェニルスルファニル）安息香酸の合成

チオサリチル酸10.0gと3-ブロモアセトフェノン13.1gと銅1.2gと炭酸カリウム9.0gとN、N-ジメチルホルムアミドとを混合し、140で20時間攪拌する。25へ冷却後、ろ過した後に水添加にて晶析する。結晶をろ別後、乾燥し、エタノールにて再結晶することで2-（3-アセチルフェニルスルファニル）安息香酸を6.1g得る。

40

【0190】

【化27】



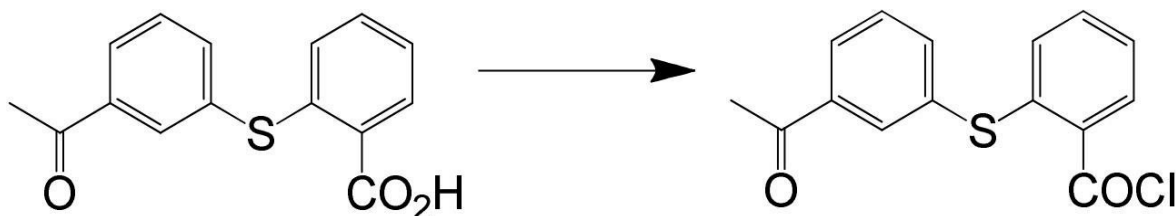
50

【 0 1 9 1 】

(合成例 2) 2 - (3 - アセチルフェニルスルファニル) ベンゾイルクロリドの合成
 合成例 1 で得られる 2 - (3 - アセチルフェニルスルファニル) 安息香酸 5 . 0 g をトルエン 2 5 g 中に添加して、塩化オキサリル 4 . 0 g を滴下し、2 5 で 6 時間反応する。反応後に溶媒留去することで目的物の 2 - (3 - アセチルフェニルスルファニル) ベンゾイルクロリドを 5 . 1 g 得る。

【 0 1 9 2 】

【 化 2 8 】



10

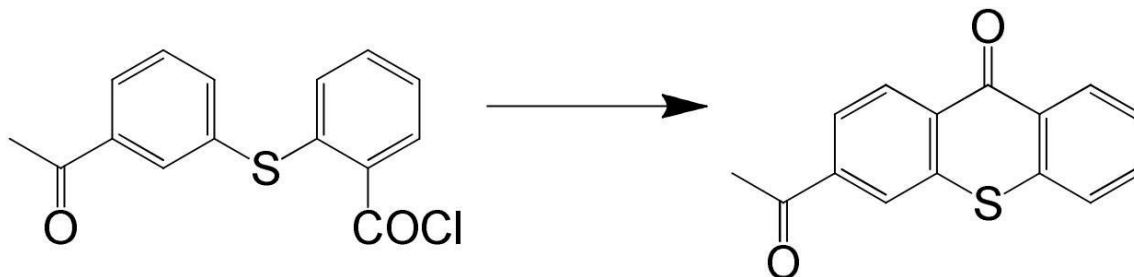
【 0 1 9 3 】

(合成例 3) 3 - アセチルチオキサンテン - 9 - オンの合成
 塩化メチレン 3 0 g 中に塩化亜鉛 3 . 5 g を添加し、0 とする。該溶液に合成例 2 で得られる 2 - (3 - アセチルフェニルスルファニル) ベンゾイルクロリド 5 . 0 g を塩化メチレン 1 0 g で希釈して滴下する。滴下後、2 5 で 1 時間攪拌する。攪拌後、0 とし、純水 2 0 g を加えて反応停止後、2 5 で 5 % 炭酸ナトリウム水溶液 1 0 g で 2 回洗浄する。ついで、純水 2 0 g で 2 回洗浄後、塩化メチレンを留去する。得られた固体をエタノールで再結晶することで 3 - アセチルチオキサンテン - 9 - オンを 2 . 5 g 得る。

20

【 0 1 9 4 】

【 化 2 9 】



30

【 0 1 9 5 】

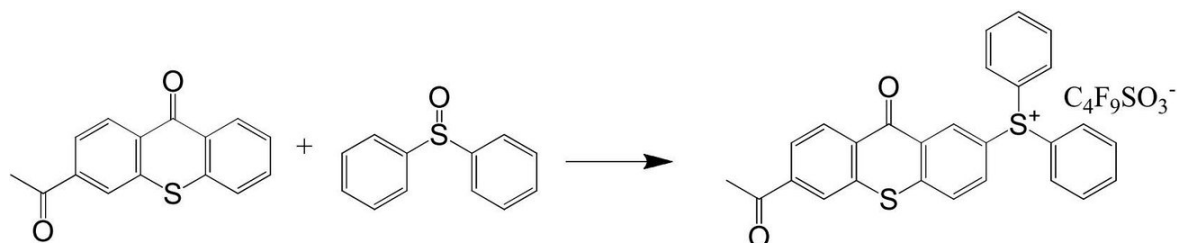
(合成例 4) (6 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成
 合成例 3 で得られる 3 - アセチルチオキサンテン - 9 - オン 2 . 5 g とジフェニルスルホキシド 1 . 4 g と五酸化リン 0 . 6 g とをメタンスルホン酸 1 2 g に溶解し 4 0 で 3 時間攪拌する。攪拌後、純水 2 0 g を加えてさらに 1 0 分攪拌し、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム 2 . 1 g と塩化メチレン 2 0 g とを加えて 1 時間攪拌する。反応液を分液して純水 2 0 g で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去することでビスカチオン不純物を 1 1 % (H P L C A r e a %) 含むオイルを得る。該オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン / メタノール = 9 0 / 1 0 (体積比)) により精製することで (6 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を 3 . 2 g 得る。

40

【 0 1 9 6 】

50

【化 3 0】



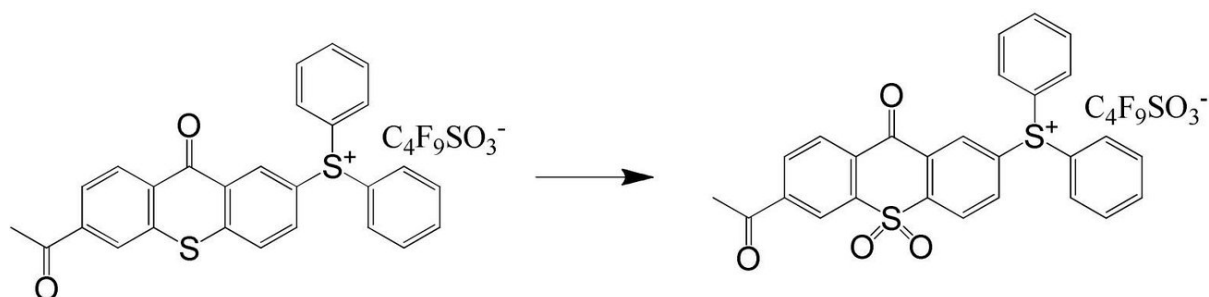
【 0 1 9 7】

(合成例 5) (6 - アセチル - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジ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の合成

合成例 4 で得られる (6 - アセチル - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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 3.2 g と 35 質量% 過酸化水素水 0.9 g を酢酸 15 g に溶解して 40℃ で 3 時間攪拌する。攪拌後、純水 30 g を加えてさらに 10 分攪拌し、塩化メチレン 30 g を加えて 10 分攪拌する。反応液を分液して純水 20 g で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去する。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 90/10 (体積比)) により精製することで (6 - アセチル - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を 3.0 g 得る。

【 0 1 9 8】

【化 3 1】



【 0 1 9 9】

(合成例 6) [6 - (1,1 - ジメトキシエチル) - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル] ジ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 (スルホニウム塩 1) の合成

上記合成例 5 で得られた (6 - アセチル - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジ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 3.0 g をメタノール 20 g に溶解し、さらにオルトギ酸トリメチル 2.0 g と濃硫酸 10 mg とを添加して 60℃ で 4 時間攪拌する。攪拌後、3 質量% 重曹水を 60 g 添加してさらに 10 分間攪拌し塩化メチレン 30 g で抽出する。抽出物を水で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去し、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で [6 - (1,1 - ジメトキシエチル) - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル] ジ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 (スルホニウム塩 1) を 2.9 g 得る。

【 0 2 0 0】

10

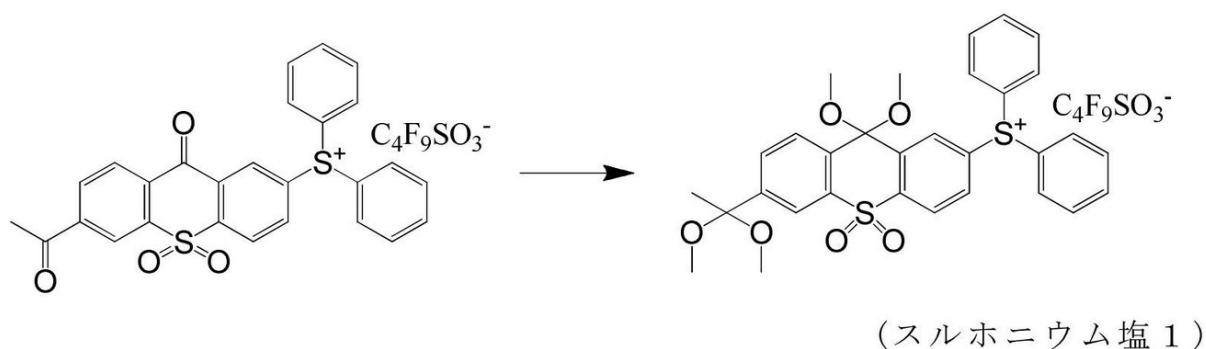
20

30

40

50

【化 3 2】



10

【0201】

<スルホニウム塩 2 の合成>

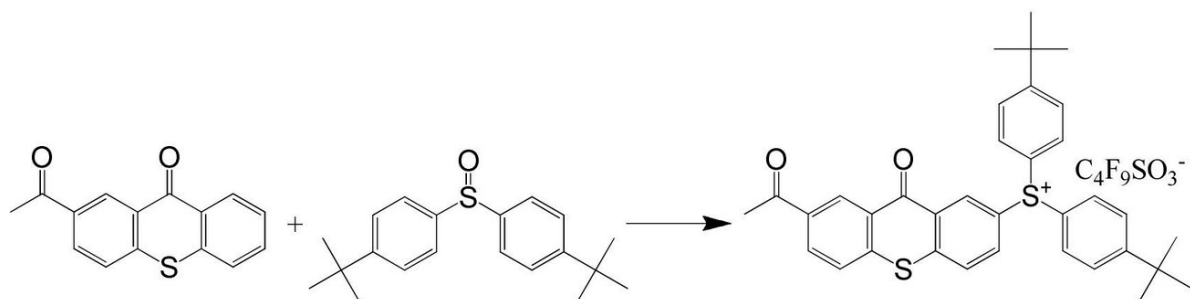
(合成例 7) (7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ - t - ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

3 - アセトキシチオキサンテン - 9 - オンに代わりに 2 - アセトキシチオキサンテン - 9 - オンを用い、ジフェニルスルホキシドの代わりにジ - t - ブチルフェニルスルホキシドを用いる以外は上記合成例 4 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で (7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ - t - ブチル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を得る。2 - アセチルチオキサンテン - 9 -オンは合成例 1 ~ 3 に倣って合成可能である。

20

【0202】

【化 3 3】



30

【0203】

(合成例 8) (7 - アセチル - 9, 10, 10 - トリオキソ - 9, 10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル) ジ - t - ブチル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の合成

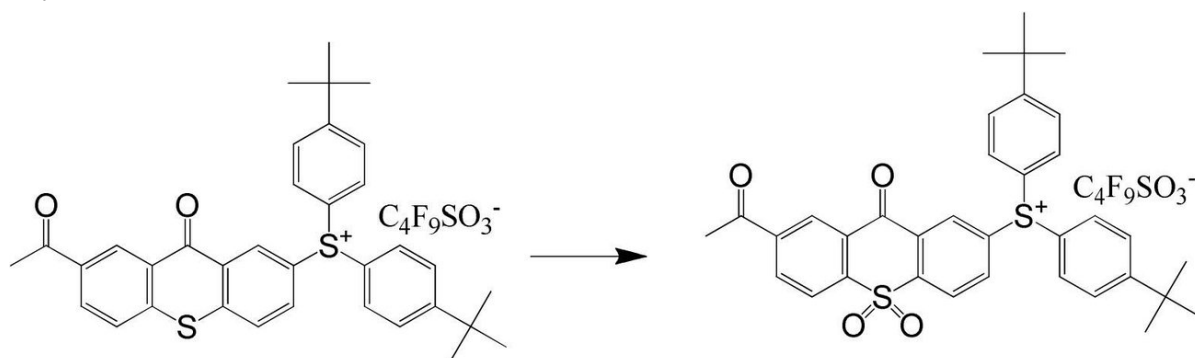
(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートに代わりに (7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ - t - ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例 5 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で 7 - アセチル - 9, 10, 10 - トリオキソ - 9, 10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル) ジ - t - ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを得る。

40

【0204】

50

【化 3 4】



10

【0205】

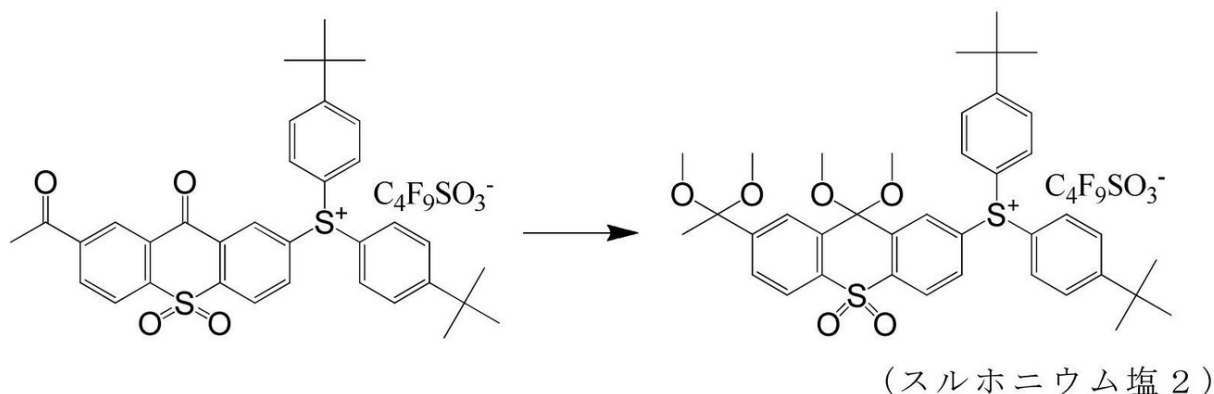
(合成例 9)[7-(1,1-ジメトキシエチル)-9,9-ジメトキシ-10,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロ-10⁶-チオキサンテン 2-イル]ジ-*t*-ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート(スルホニウム塩 2)

(6-アセチル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロチオキサンテン 2-イル)ジフェニルスルホニウムに代わりに(7-アセチル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロチオキサンテン 2-イル)ジ-*t*-ブチル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を用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で([7-(1,1-ジメトキシエチル)-9,9-ジメトキシ-10,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロ-10⁶-チオキサンテン 2-イル]ジ-*t*-ブチル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(スルホニウム塩 2))を得る。

20

【0206】

【化 3 5】



30

【0207】

<スルホニウム塩 3 の合成>

(合成例 10)[6-(1,1-ジメトキシエチル)-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル]ジ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(スルホニウム塩)

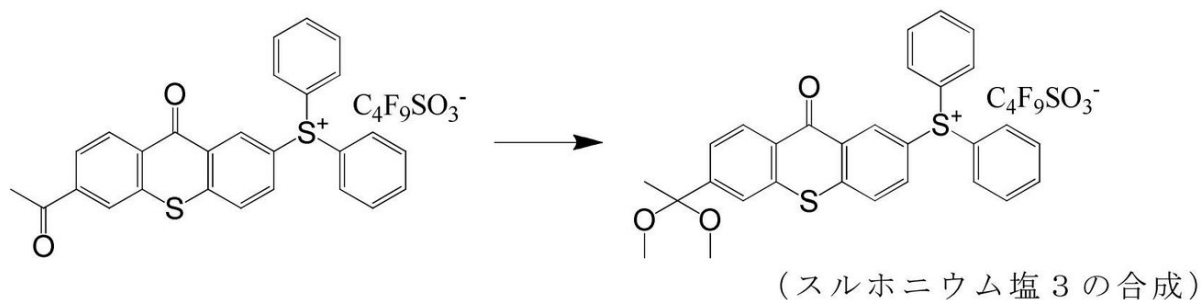
40

(6-アセチル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロチオキサンテン 2-イル)ジフェニルスルホニウムに代わりに(6-アセチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジ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を用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で[6-(1,1-ジメトキシエチル)-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル]ジ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(スルホニウム塩 3))を得る。

【0208】

50

【化 3 6】



10

【 0 2 0 9】

<スルホニウム塩 4 の合成>

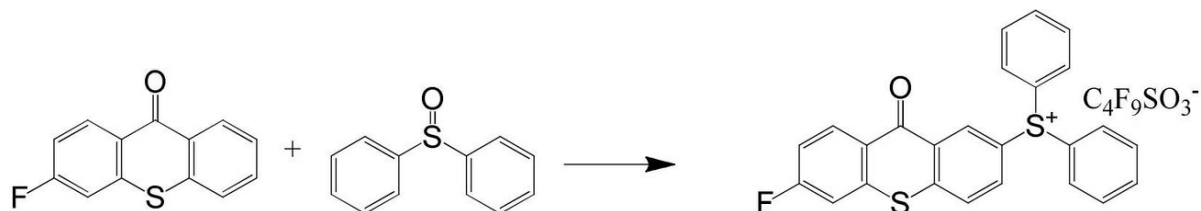
(合成例 11) (6 - フルオロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニル
スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

3 - アセトキシチオキサンテン - 9 - オンに代わりに 3 - フルオロチオキサンテン - 9 -
オンを用いる以外は上記合成例 4 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより
精製する事で (6 - フルオロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニル
スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを得る。3 - フルオロチオキサンテン
- 9 -オンは合成例 1 ~ 3 に倣って合成可能である。

【 0 2 1 0】

20

【化 3 7】



【 0 2 1 1】

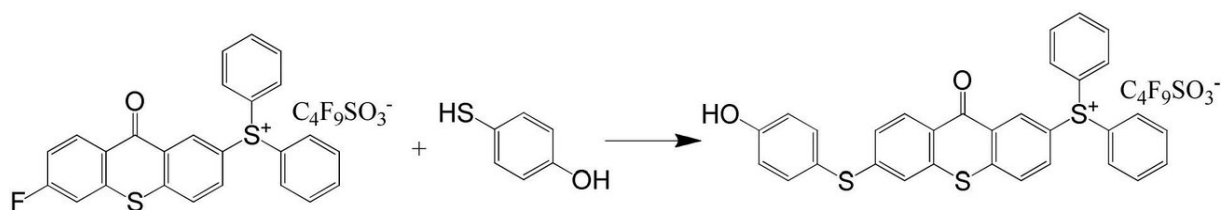
(合成例 12) [6 - (4 ヒドロキシフェニルスルファニル) - 9 - オキソ - 9 H - チオ
キサンテン 2 - イル]ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成
合成例 11 で得られた (6 - フルオロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル)
ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート 3.0 g を DMF 15 g に溶
解する。該溶液に 4 ヒドロキシチオフェノール 1.2 g と炭酸カリウム 1.3 g を添加
して 70 で 4 時間攪拌する。攪拌後、純水 50 g を加えてさらに 10 分攪拌し、有機層
を塩化メチレン 60 g で抽出する。抽出物を水で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去しカ
ラムクロマトグラフィーにより精製する事で、[6 - (4 ヒドロキシフェニルスルファニ
ル) - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル]ジ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を 3.1 g 得る。

30

【 0 2 1 2】

【化 3 8】

40



【 0 2 1 3】

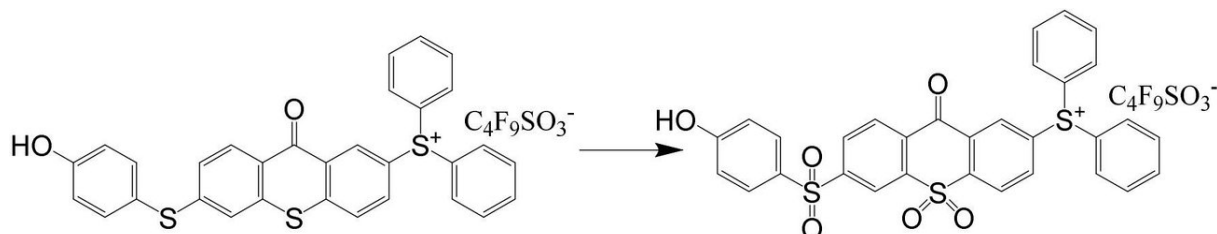
(合成例 13) [6 - (4 ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9,10,10 - トリオキソ -
9,10 - ジヒドロ - 10 6 - チオキサンテン 2 - イル] ジフェニルスルホニウム ノ
ナフルオロブタンスルホネートの合成

50

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに[6 - (4 ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル]ジ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を用いる以外は上記合成例 5 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で[6 - (4 ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9 , 10 , 10 - トリオキソ - 9 , 10 - ジヒドロ - 10 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を得る。

【 0 2 1 4 】

【 化 3 9 】



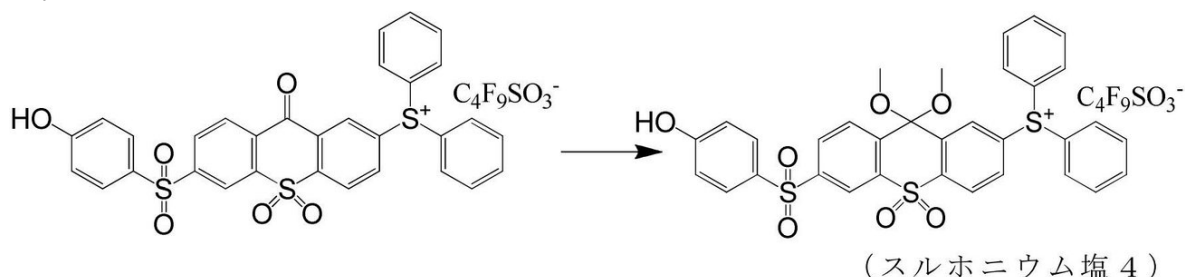
【 0 2 1 5 】

(合成例 1 4) [6 - (4 ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9 , 9 - ジメトキシ - 10 , 10 - ジオキソ - 9 , 10 - ジヒドロ - 10 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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(スルホニウム塩 4)の合成

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに[6 - (4 ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9 , 10 , 10 - トリオキソ - 9 , 10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル) ジ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を用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で[6 - (4 ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9 , 9 - ジメトキシ - 10 , 10 - ジオキソ - 9 , 10 - ジヒドロ - 10 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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(スルホニウム塩 4)を得る。

【 0 2 1 6 】

【 化 4 0 】



【 0 2 1 7 】

< スルホニウム塩 5 の合成 >

(合成例 1 5) (3 - メトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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の合成

3 - アセトキシチオキサンテン - 9 - オンに代わりに 3 - メトキシチオキサンテン - 9 - オンを用いる以外は上記合成例 4 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で (3 - メトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を得る。 3 - メトキシチオキサンテン - 9 - オンは合成例 1 ~ 3 に倣って合成可能である。

【 0 2 1 8 】

10

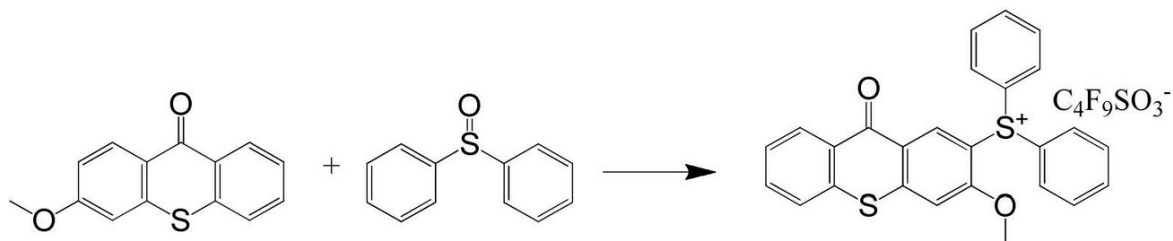
20

30

40

50

【化 4 1】



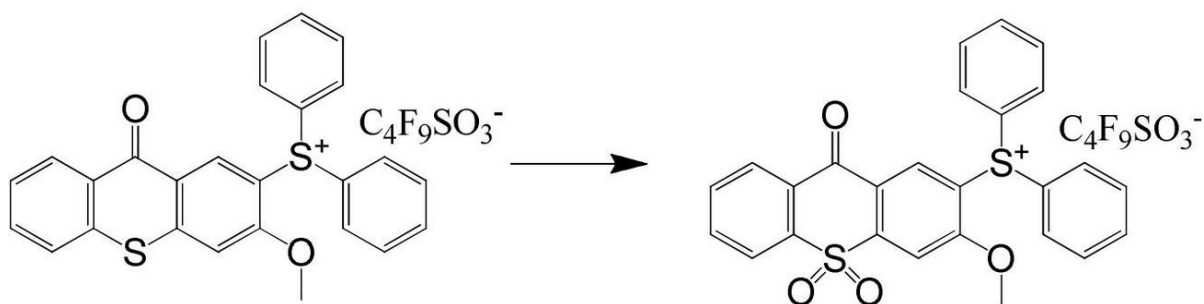
【 0 2 1 9】

(合成例 16) (3-メトキシ - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル) ジ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の合成
(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに (3-メトキシ - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を用いる以外は上記合成例 5 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で (3-メトキシ - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル) ジ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を得る。

10

【 0 2 2 0】

【化 4 2】



20

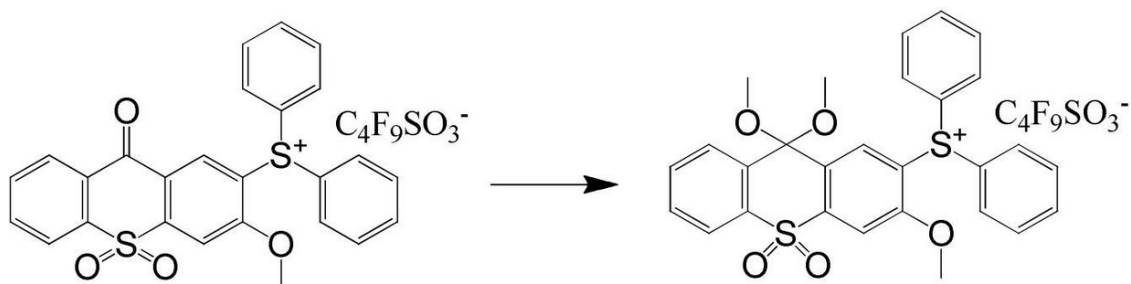
【 0 2 2 1】

(合成例 17) (3 - メトキシ - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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(スルホニウム塩 5)の合成
(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに 3 - メトキシ - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で (3 - メトキシ - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を得る。

30

【 0 2 2 2】

【化 4 3】



40

(スルホニウム塩 5)

50

【 0 2 2 3 】

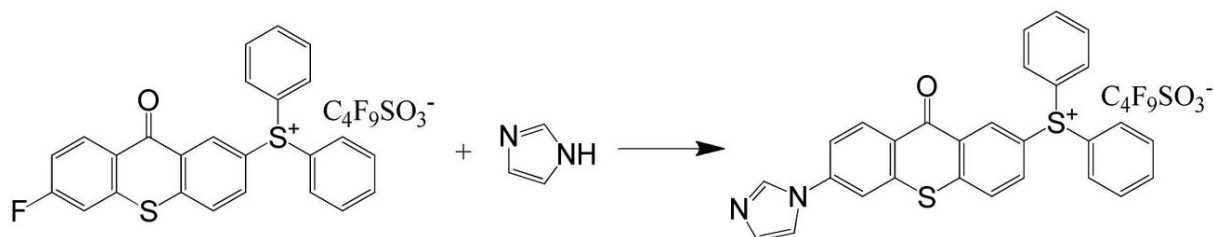
< スルホニウム塩 6 の合成 >

(合成例 1 8) (6 - イミダゾルイル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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の合成

合成例 7 で得られた (6 - フルオロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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 3 . 0 g を DMF 1 5 g に溶解する。該溶解液に 4 - ヒドロキシチオフェノール 1 . 2 g と炭酸カリウム 1 . 3 g を添加して 7 0 ° で 4 時間攪拌する。攪拌後、純水 5 0 g を加えてさらに 1 0 分攪拌し、有機層を塩化メチレン 6 0 g で抽出する。抽出物を水で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去しカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、(6 - イミダゾルイル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を 3 . 1 g 得る。

【 0 2 2 4 】

【 化 4 4 】



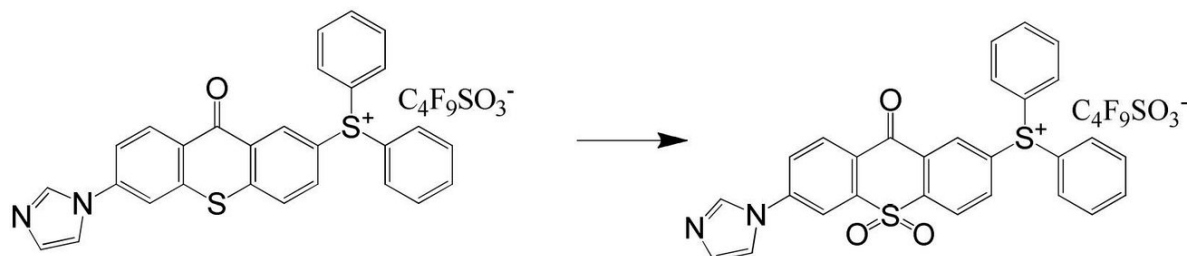
【 0 2 2 5 】

(合成例 1 9) (6 - イミダゾルイル - 9 , 1 0 , 1 0 - トリオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロ - 1 0 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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の合成

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに (6 - イミダゾルイル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を用いる以外は上記合成例 5 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で (6 - イミダゾルイル - 9 , 1 0 , 1 0 - トリオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロ - 1 0 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジ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を得る。

【 0 2 2 6 】

【 化 4 5 】



【 0 2 2 7 】

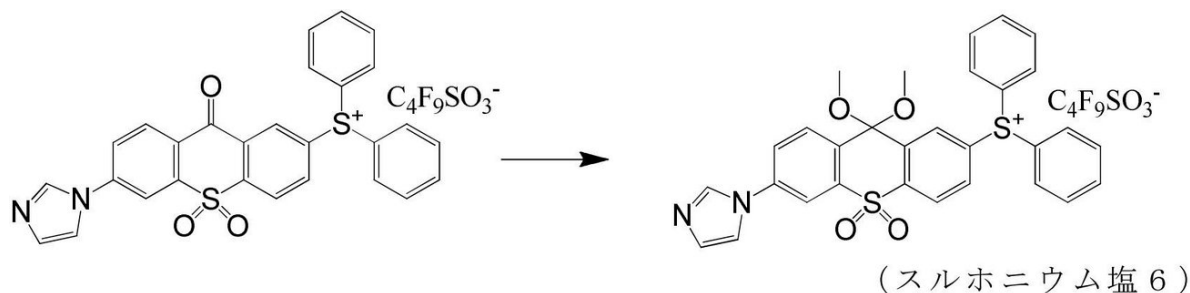
(合成例 2 0) (6 - イミダゾルイル - 9 , 9 - ジメトキシ - 1 0 , 1 0 - ジオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロ - 1 0 6 - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 6) の合成

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに [6 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) - 9 , 1 0 , 1 0 - トリオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル] ジ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を用いる以外は上記合成例 6 と同様に

合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で(6-イミダゾルイル-9,9-ジメトキシ-10,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロ-10⁶-チオキサンテン2-イル)ジ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(スルホニウム塩6)を得る。

【0228】

【化46】



10

【0229】

<スルホニウム塩7の合成>

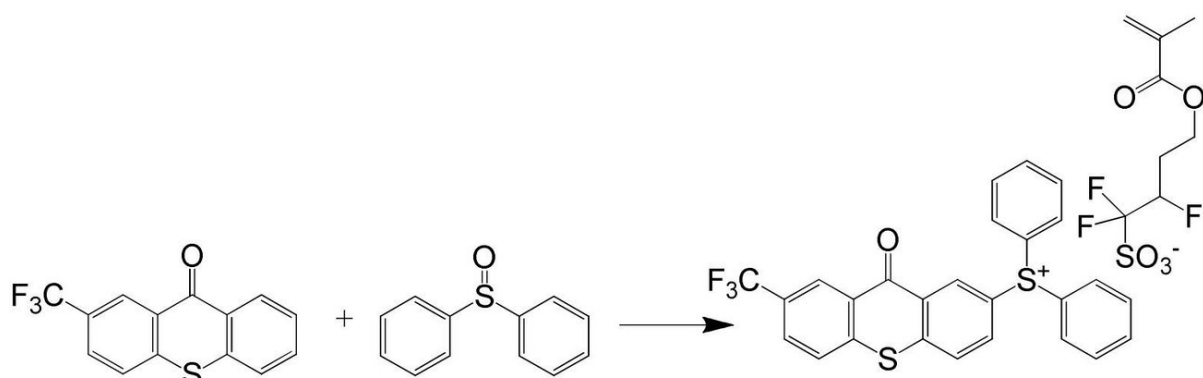
(合成例21)(7-トリフルオロメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン2-イル)ジフェニルスルホニウム 4-メタクリロイルオキシ-1,1,2-トリフルオロブタンスルホネートの合成

20

3-アセトキシチオキサンテン-9-オンに代わりに3-トリフルオロメチルチオキサンテン-9-オンを用い、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウムに代えて4-メタクリロイルオキシ-1,1,2-トリフルオロブタンスルホン酸ナトリウム以外は上記合成例4と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で(7-トリフルオロメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン2-イル)ジ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を得る。3-メトキシチオキサンテン-9-オンは合成例1~3に倣って合成可能である。

【0230】

【化47】



30

40

【0231】

(合成例22)(7-トリフルオロメチル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロ-10⁶-チオキサンテン2-イル)ジフェニルスルホニウム 4-メタクリロイルオキシ-1,1,2-トリフルオロブタンスルホネートの合成

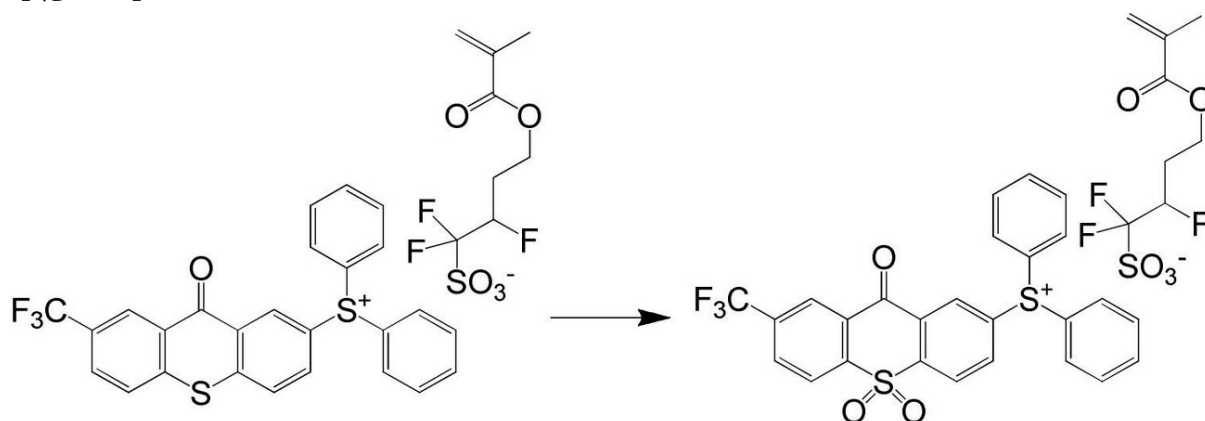
(6-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン2-イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートに代わりに(7-トリフルオロメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン2-イル)ジフェニルスルホニウム 4-メタクリロイルオキシ-1,1,2-トリフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例5と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で(7-トリフルオロメチル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロ-10⁶-チオキサンテン2-イル)ジ

50

フェニルスルホニウム 4 - メタクリロイルオキシ - 1,1,2 - トリフルオロブタンスルホネートを得る。

【 0 2 3 2 】

【 化 4 8 】



10

【 0 2 3 3 】

(合成例 23) (7 - トリフルオロメチル - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニルスルホニウム 4 - メタクリロイルオキシ - 1,1,2 - トリフルオロブタンスルホネート(スルホニウム塩 7) の合成

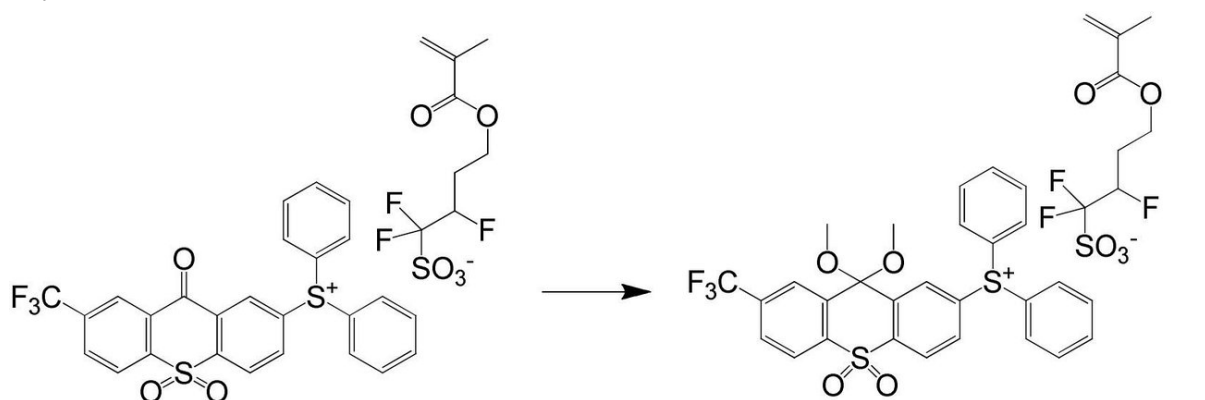
20

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代わりに (7 - トリフルオロメチル - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニルスルホニウム 4 - メタクリロイルオキシ - 1,1,2 - トリフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で (7 - トリフルオロメチル - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジフェニルスルホニウム 4 - メタクリロイルオキシ - 1,1,2 - トリフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 7) を得る。

【 0 2 3 4 】

30

【 化 4 9 】



40

(スルホニウム塩 7)

【 0 2 3 5 】

< スルホニウム塩 8 の合成 >

(合成例 24) (7 - アセチル - 9 - オキソ - 9H - キサンテン 2 - イル) ジベンゾチオフェニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

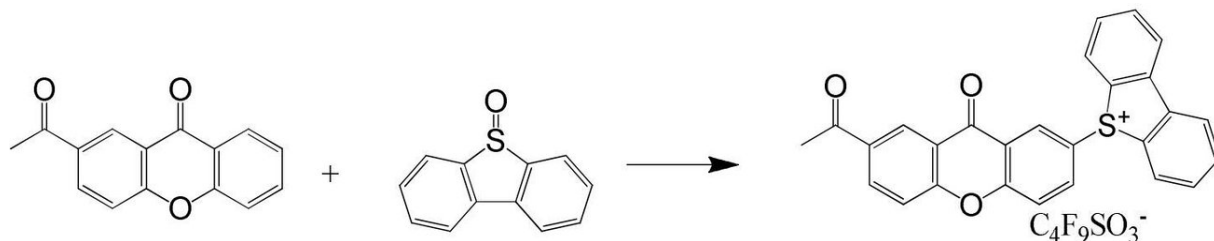
ジフェニルスルホキシドに代えてジベンゾチオフェン - 9 - オキシドを用いることと 3 - メトキシチオキサンテン - 9 - オンに代えて 3 - アセチル - 9H - キサンテン - 9 - オン

50

を用いること以外は上記合成例 4 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン/メタノール＝90/10（体積比））により精製することで（7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル）ジベンゾチオフェニウム ノナフルオロブタンスルホネートを得る。

【0236】

【化50】



10

【0237】

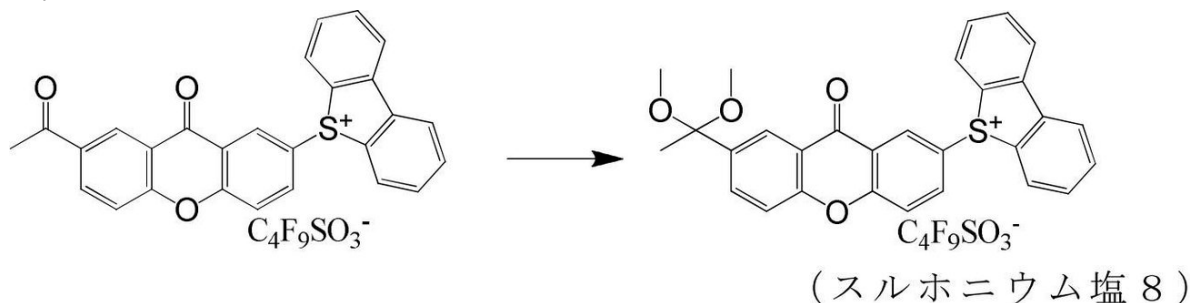
（合成例 25）〔7 - （1,1 - ジメトキシエチル） - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル〕ジベンゾチオフェニウム ノナフルオロブタンスルホネート（スルホニウム塩 8）の合成

（7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル）ジ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に代えて（7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル）ジベンゾチオフェニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン/メタノール＝90/10（体積比））により精製する事で〔7 - （1,1 - ジメトキシエチル） - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル〕ジベンゾチオフェニウム ノナフルオロブタンスルホネート（スルホニウム塩 8）を得る。

20

【0238】

【化51】



30

【0239】

<スルホニウム塩 9 の合成>

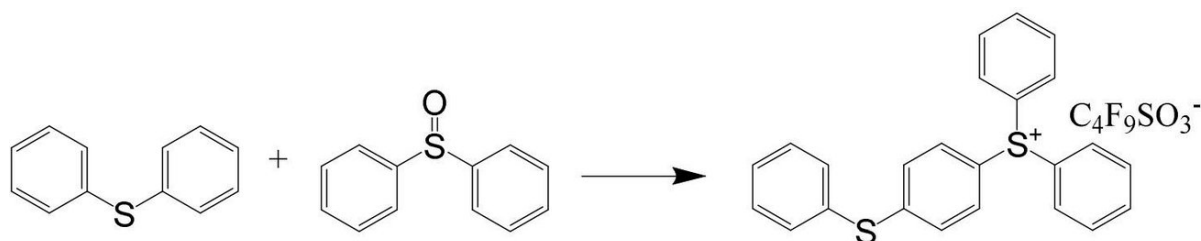
（合成例 26）（4 - フェニルスルファニルフェニル）ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

3 - アセトキシチオキサンテン - 9 - オンに代えてジフェニルスルフィドを用いること以外は上記合成例 4 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィー（塩化メチレン/メタノール＝90/10（体積比））により精製する事で（4 - フェニルスルファニルフェニル）ジ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を得る。

40

【0240】

【化 5 2】



【 0 2 4 1】

(合成例 27) {4-[4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルスルファニル]フェニル}ジ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の合成

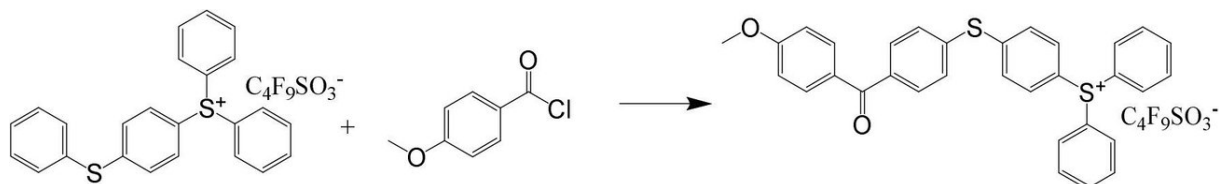
10

合成例 26 で得られた (4-フェニルスルファニルフェニル)ジ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 2.5 g と 4-メトキシベンゾイルクロリド 1.2 g を塩化メチレン 25 g に溶解し、氷冷下で該溶解液に塩化アルミニウム 0.8 g を少しずつ添加して 2 時間撹拌する。撹拌後、氷冷下で純水 15 g を加えてさらに 10 分撹拌する。反応液を分液して純水 10 g で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 90/10 (体積比)) により精製する事で {4-[4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルスルファニル]フェニル}ジ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を 1.2 g 得る。

【 0 2 4 2】

20

【化 5 3】



【 0 2 4 3】

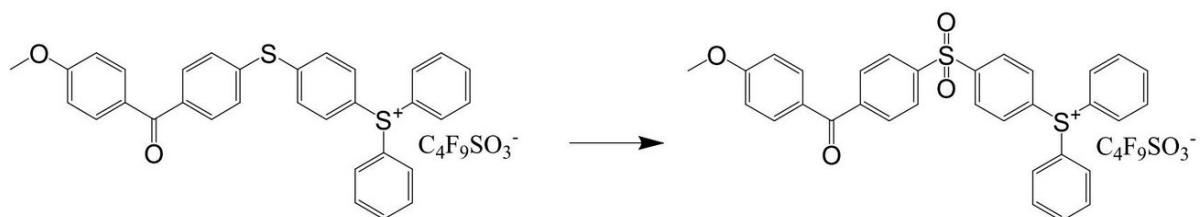
(合成例 28) {4-[4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルスルホニル]フェニル}ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

30

(6-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジ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に代えて {4-[4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルスルファニル]フェニル}ジ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 1.2 g を用いる以外は上記合成例 5 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 85/15 (体積比)) により精製する事で {4-[4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルスルホニル]フェニル}ジ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を 1.1 g 得る。

【 0 2 4 4】

【化 5 4】



40

【 0 2 4 5】

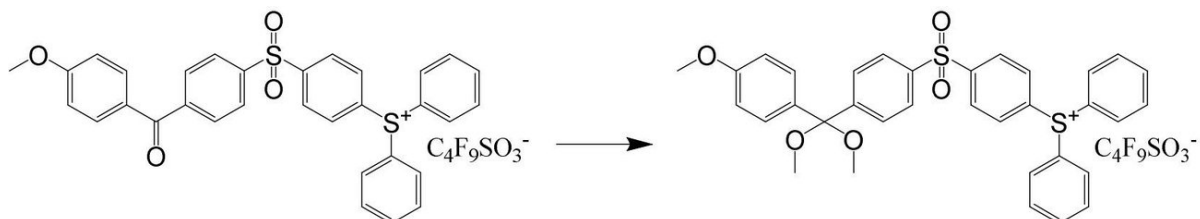
(合成例 29) (4-{4-[ジメトキシ(4-メトキシフェニル)メチル]フェニルスルホニル}フェニル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩) の合成

50

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代えて{4 - [4 - (4 - メトキシベンゾイル)フェニルスルホニル]フェニル}ジ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 1 . 1 g を用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 90 / 10 (体積比)) により精製する事で(4 - {4 - [ジメトキシ(4 - メトキシフェニル)メチル]フェニルスルホニル}フェニル)ジ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 (スルホニウム塩 9) を得る。

【0246】

【化55】



(スルホニウム塩 9)

【0247】

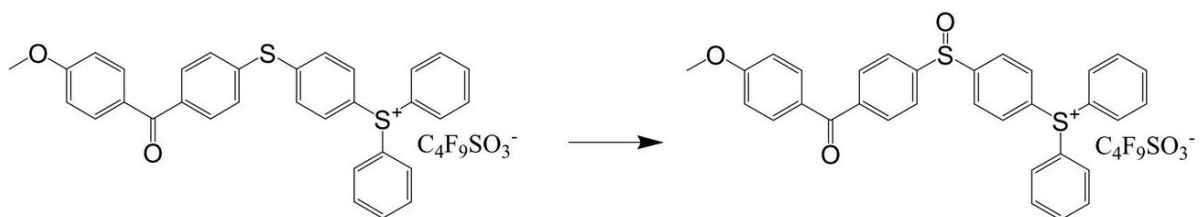
<スルホニウム塩 10 の合成>

(合成例 30) {4 - [4 - (4 - メトキシベンゾイル)フェニルスルフィニル]フェニル}ジ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の合成

合成例 27 で得られた{4 - [4 - (4 - メトキシベンゾイル)フェニルスルファニル]フェニル}ジ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 1 . 2 g を酢酸 6 g に溶解させ、氷冷下で 35 % 過酸化水素水 0 . 16 g を少しずつ滴下し 3 時間攪拌する。攪拌後、純水 20 g を加えてさらに 10 分攪拌し、塩化メチレン 20 g を加えて 10 分攪拌する。反応液を分液して純水 20 g で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去する。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 90 / 10 (体積比)) により精製する事で{4 - [4 - (4 - メトキシベンゾイル)フェニルスルフィニル]フェニル}ジ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を 1 . 0 g 得る。

【0248】

【化56】



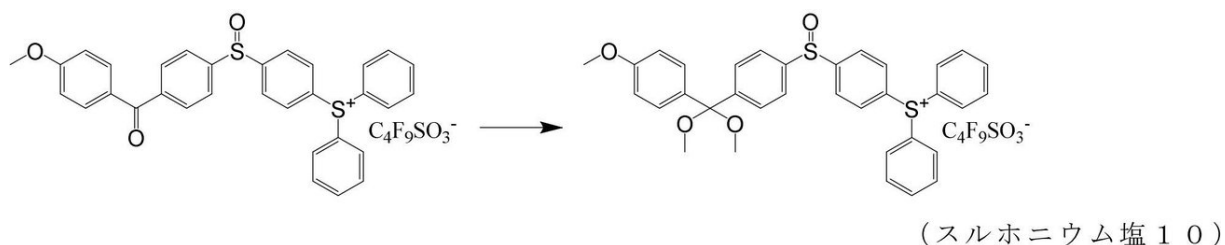
【0249】

(合成例 31) (4 - {4 - [ジメトキシ(4 - メトキシフェニル)メチル]フェニルスルフィニル}フェニル)ジ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 (スルホニウム塩 10) の合成

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代えて{4 - [4 - (4 - メトキシベンゾイル)フェニルスルホニル]フェニル}ジ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 1 . 0 g を用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 90 / 10 (体積比)) により精製する事で(4 - {4 - [ジメトキシ(4 - メトキシフェニル)メチル]フェニルスルフィニル}フェニル)ジ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を得る。

【0250】

【化 5 7】



【 0 2 5 1】

< ヨードニウム塩 1 の合成 >

(合成例 3 2) [3 - メトキシ - 9, 10, 10 - トリオキソ - 9, 10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル] (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

硫酸 16 g に 1 - t - ブチル - 4 - ヨードベンゼン 4 g を加え、その後 10 以下で過硫酸カリウム 10 g を少しずつ加えて 30 分間撹拌する。撹拌後、3 - メトキシチオキサンテン - 9 - オン 3.7 g を加えて 25 で 3 時間さらに撹拌する。撹拌後、10 以下で純水 30 g を加え、その後、塩化メチレン 40 g とノナフルオロブタンスルホン酸カリウム 5.7 g を添加して 25 で 2 時間程度撹拌する。反応液を分液して純水 30 g で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗体を得る。粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン / メタノール = 90 / 10 (体積比)) により精製することで (3 - メトキシ - 9, 10, 10 - トリオキソ - 9, 10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートを 6.4 g 得る。3 - メトキシチオキサンテン - 9 -オンは合成例 1 ~ 3 に倣って合成可能である。

【 0 2 5 2】

【化 5 8】



【 0 2 5 3】

(合成例 3 3) (3, 9, 9 - トリメトキシ - 10, 10 - ジオキソ - 9, 10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジ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 (ヨードニウム塩 1) の合成

(6 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代えて (3 - メトキシ - 9, 10, 10 - トリオキソ - 9, 10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン / メタノール = 90 / 10 (体積比)) により精製する事で (3, 9, 9 - トリメトキシ - 10, 10 - ジオキソ - 9, 10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル) ジ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 (ヨードニウム塩 1) を得る。

【 0 2 5 4】

10

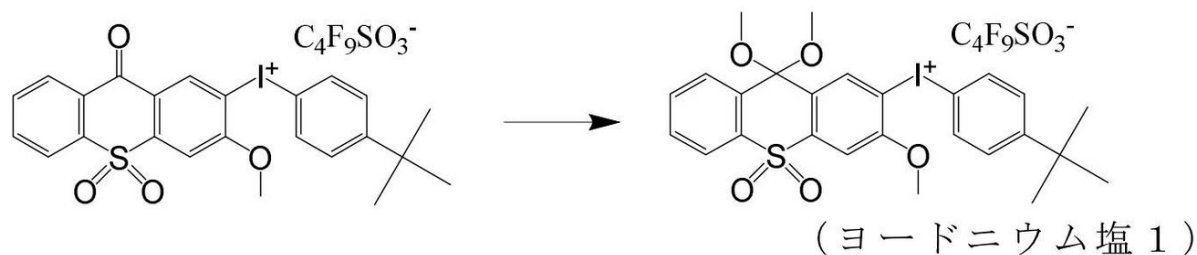
20

30

40

50

【化 5 9】



【 0 2 5 5】

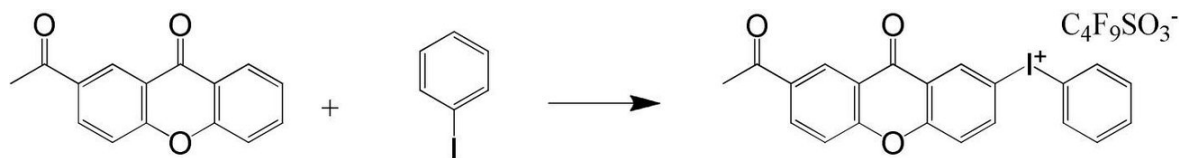
<ヨードニウム塩 2 の合成>

(合成例 3 4) (7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン 2 - イル) フェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

1 - t - ブチル - 4 - ヨードベンゼンに代えてヨードベンゼンを用いることと 3 - メトキシチオキサンテン - 9 - オンに代えて 3 - アセチル - 9 H - キサンテン - 9 - オンを用いること以外は上記合成例 3 2 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 9 0 / 1 0 (体積比)) により精製することで (6 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン 2 - イル) フェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートを得る。

【 0 2 5 6】

【化 6 0】



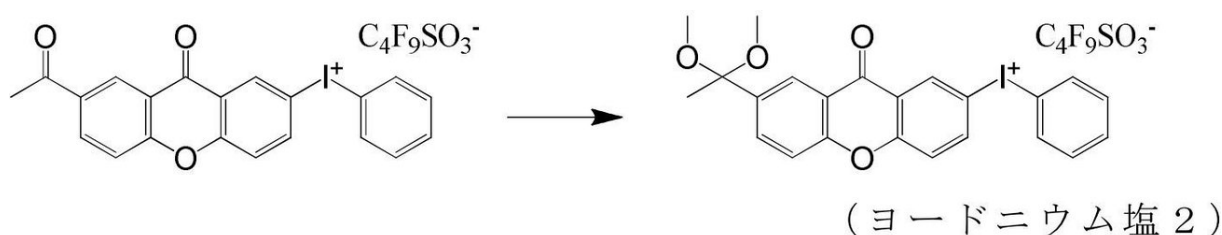
【 0 2 5 7】

(合成例 3 5) [7 - (1, 1 - ジメトキシエチル) - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル] フェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート (ヨードニウム塩 2) の合成

(6 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサンテン 2 - イル) ジ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に代えて (7 - アセチル - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン 2 - イル) フェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例 6 と同様に合成を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール = 9 0 / 1 0 (体積比)) により精製する事で [7 - (1, 1 - ジメトキシエチル) - 9 - オキソ - 9 H - キサンテン - 2 - イル] フェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート (ヨードニウム塩 2) を得る。

【 0 2 5 8】

【化 6 1】



【 0 2 5 9】

<ポリマー A の合成>

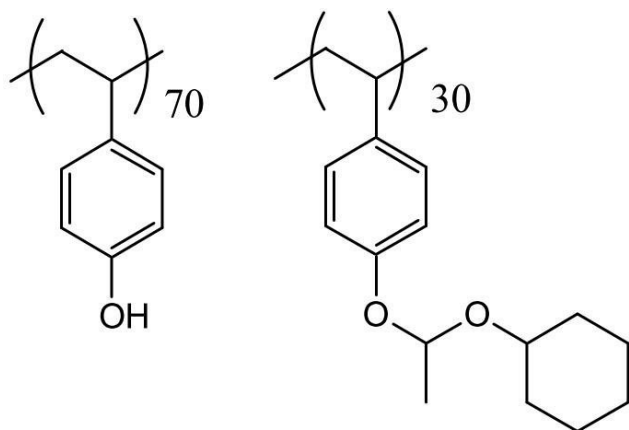
(合成例 3 6) ポリマー A の合成

ポリヒドロキシスチレン (重量平均分子量 8 0 0 0) 8 . 0 g と 0 . 0 1 0 g の 3 5 質量

%塩酸水溶液とを脱水ジオキサン 28 g に溶解する。そこに 2.73 g のシクロヘキシルビニルエーテルを 2.80 g の脱水ジオキサンに溶解して 30 分かけてポリヒドロキシスチレン溶液に滴下する。滴下後に 40℃ として 2 時間撹拌する。撹拌後、冷却した後に 0.014 g のジメチルアミノピリジンを添加する。その後、溶液を 260 g の純水中に滴下することでポリマーを沈殿させる。沈殿物を減圧ろ過で分離して得られた固体を純水 300 g で 2 回洗浄した後、真空乾燥することで白色固体として下記に示すポリマー A を 9.2 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

【0260】

【化62】



(ポリマー A)

【0261】

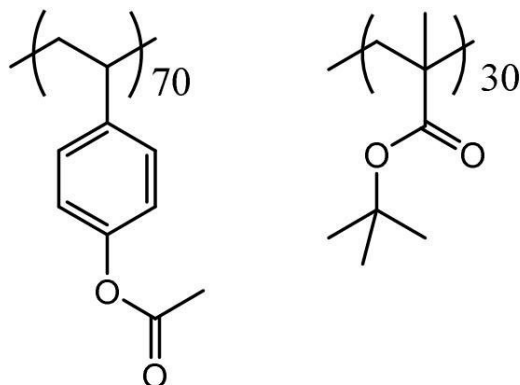
< ポリマー C の合成 >

(合成例 37) ポリマー B の合成

7.0 g のアセトキシスチレン、3.1 g の t-ブチルメタクリレート、0.022 g のブチルメルカプタン及び 0.40 g のジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(AIBN)を 35 g のテトラヒドロフラン (THF) に溶解して脱酸素する。脱酸素物をあらかじめ窒素気流化で還流温度とした 20 g の THF 中に 4 時間かけて滴下する。滴下後、2 時間撹拌してから室温に冷却する。冷却した反応液を 149 g のヘキサンと 12 g の THF の混合溶媒中に滴下することでポリマーを沈殿させる。沈殿物を減圧ろ過で分離して得られた固体を 52 g のヘキサンで洗浄した後、真空乾燥することで白色固体として下記式に示すポリマー B を 10.3 g 得る。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は 9200 である。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

【0262】

【化63】



ポリマー B

【 0 2 6 3 】

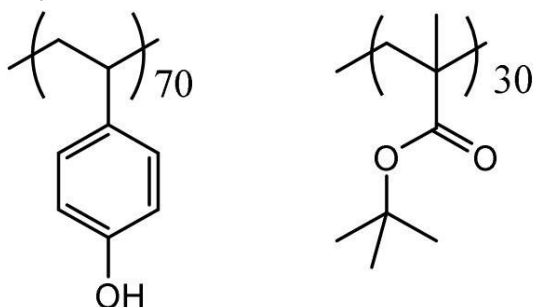
(合成例 38) ポリマー C の合成

ポリマー B を 6.0 g、トリエチルアミン 6.0 g、メタノール 6.0 g 及び純水 1.5 g を 30 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し還流温度で 6 時間撹拌する。その後 25 に冷却し、得られた溶液を 30 g のアセトンと 30 g の純水の混合液に滴下することでポリマーを沈殿させる。沈殿物を減圧ろ過で分離して得られた固体を 30 g の純水で 2 回洗浄した後、真空乾燥することで白色固体として下記式に示すポリマー C を 4.3 g 得る。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は 9100 である。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

10

【 0 2 6 4 】

【化 6 4】



20

ポリマー C

【 0 2 6 5 】

< ポリマー D の合成 >

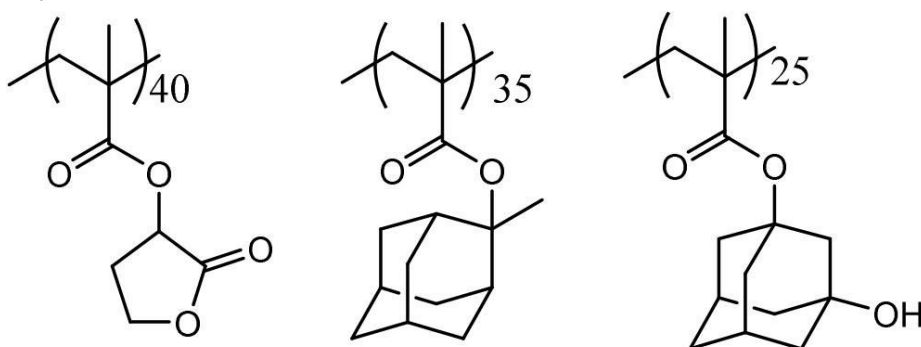
(合成例 39) ポリマー D の合成

- メタクリルオキシ - - ブチロラクトン 5.0 g と、2 - メチルアダマンタン - 2 - メタクリレート 6.0 g と、3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - メタクリレート 4.3 g と、ジメチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 0.51 g と、をプロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 26 g に溶解して脱酸素する。脱酸素物をあらかじめ 85 に加熱した 7.5 g の PGMEA に 4 時間かけて滴下する。2 時間撹拌した後、冷却する。冷却後に 180 g のヘキサンに滴下することで再沈殿する。再沈殿物をろ過し、ヘキサン 70 g で分散洗浄後に再度ろ過し、その後に真空乾燥することで、酸により反応する化合物として、下記式で表されるポリマー D を 8.5 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

30

【 0 2 6 6 】

【化 6 5】



40

ポリマー D

【 0 2 6 7 】

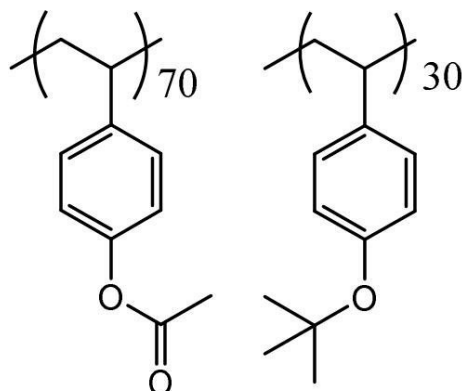
50

< ポリマー F の合成 >

(合成例 40) ポリマー E の合成 t - ブチルメタクリレートに代えて p - t - ブトキシスチレンを用いること以外は上記合成例 51 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー E を 10 . 1 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

【0268】

【化66】



ポリマーE

10

20

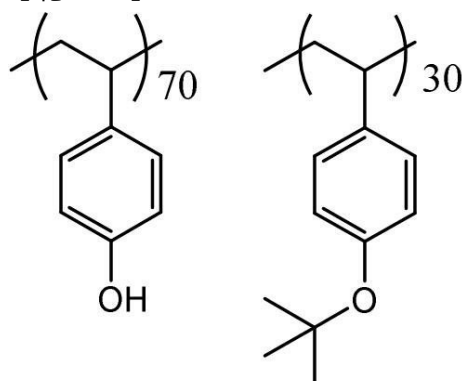
【0269】

< ポリマー F の合成 >

ポリマー B に代えてポリマー E を用いること以外は上記合成例 52 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー F を 4 . 1 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

【0270】

【化67】



ポリマーF

30

40

【0271】

< ポリマー G の合成 >

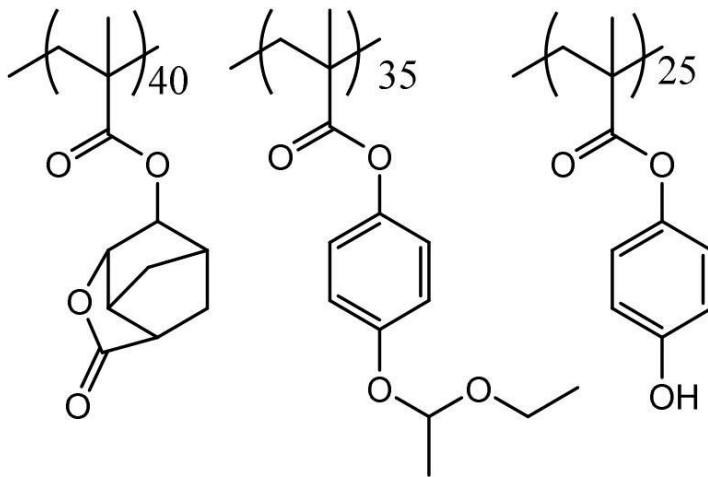
(合成例 42) ポリマー G の合成

モノマーとして 5 - メタクリロイルオキシノルボルナン 2,6 - ラクトン 5 . 5 g と 4 - (1 - エトキシエトキシ) フェニルメタクリレート 6 . 2 g と 4 - ヒドロキシフェニルメタクリレート 4 . 4 g を用いること以外は上記合成例 53 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー G を 8 . 0 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

【0272】

50

【化 6 8】



10

ポリマーG

【 0 2 7 3】

< ポリマー I の合成 >

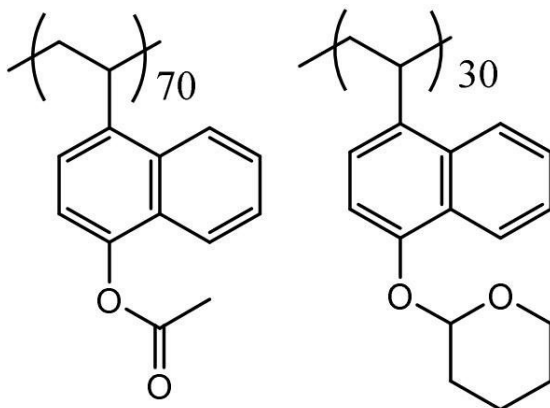
(合成例 4 3) ポリマー H の合成

アセトキシスチレンに代えて 1 - アセトキシ - 4 - ビニルナフタレンを用い、また、t - ブチルメタクリレートに代えて 1 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) - 4 - ビニルナフタレンを用いること以外は上記合成例 5 1 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー H を 10 . 5 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

20

【 0 2 7 4】

【化 6 9】



30

ポリマーH

【 0 2 7 5】

(合成例 4 4) ポリマー I の合成

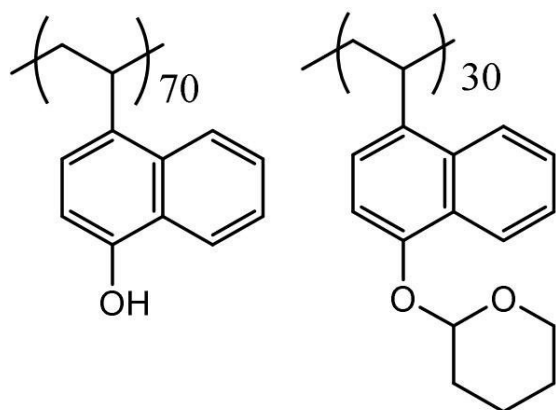
ポリマー B に代えてポリマー H を用いること以外は上記合成例 5 2 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー F を 4 . 3 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

40

【 0 2 7 6】

50

【化 7 0】



10

ポリマーI

【 0 2 7 7】

< ポリマーJの合成 >

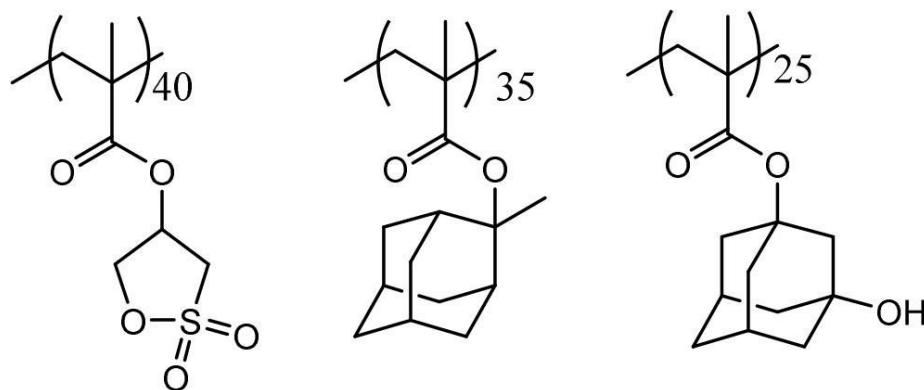
(合成例 4 5) ポリマーJの合成

- メタクリルオキシ - - ブチロラクトンに代えて 2 - メタクリロイルオキシ - 1, 3 - プロパンスルクトンを用いること以外は上記合成例 5 3 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマーJを 8 . 0 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

20

【 0 2 7 8】

【化 7 1】



30

ポリマーJ

【 0 2 7 9】

< ポリマーKの合成 >

(合成例 4 6) ポリマーKの合成

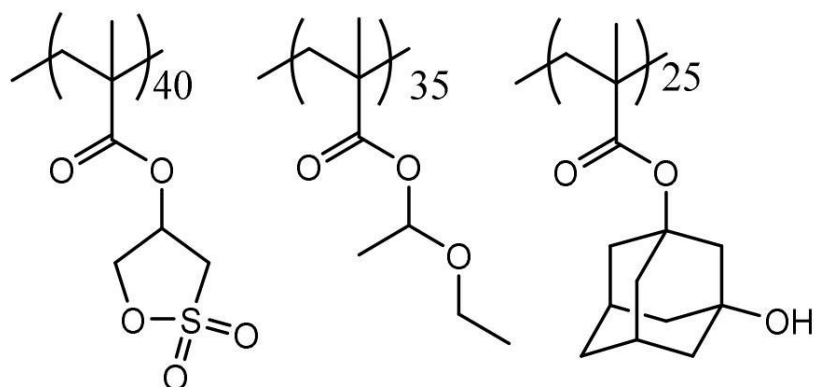
- メタクリルオキシ - - ブチロラクトンに代えて 2 - メタクリロイルオキシ - 1, 3 - プロパンスルクトンを用い、また、2 - メチルアダマンタン - 2 - メタクリレートと 1 - エトキシエチルメタクリレートを用いること以外は上記合成例 5 3 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマーKを 8 . 2 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

40

【 0 2 8 0】

50

【化 7 2】



ポリマーK

10

【 0 2 8 1】

< ポリマー L の合成 >

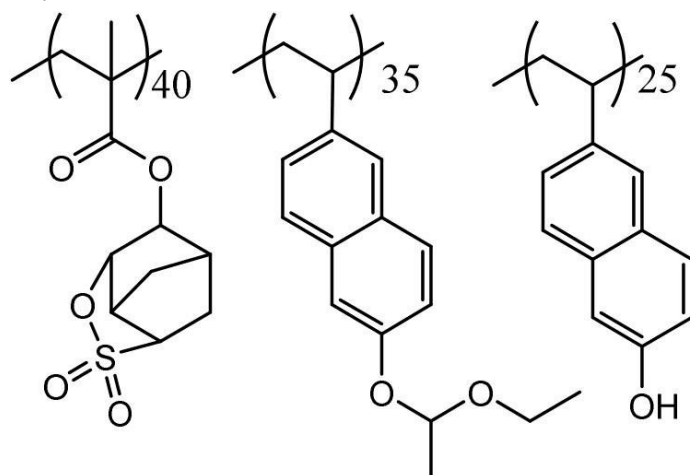
(合成例 4 7) ポリマー L の合成

モノマーとして 5 - メタクリロイルオキシノルボルナン 2,6 - スルトン 7 . 2 g と 2 - (1 - エトキシエトキシ) - 6 - ビニルナフタレン 5 . 9 g と 2 - ヒドロキシ - 6 - ビニルナフタレン 3 . 0 g を用いること以外は上記合成例 5 3 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー L を 8 . 0 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

20

【 0 2 8 2】

【化 7 3】



ポリマーL

30

【 0 2 8 3】

< ポリマー M の合成 >

(合成例 4 8) ポリマー M の合成

モノマーとして上記合成例 2 3 で得たスルホニウム塩 7 を 4 . 7 g、5 - メタクリロイルオキシノルボルナン 2,6 - ラクトン 3 . 9 g、4 - (1 - エトキシエトキシ) フェニルメタクリレート 4 . 2 g、4 - ヒドロキシフェニルメタクリレート 3 . 2 g、を用いること以外は上記合成例 5 3 と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマー M を 7 . 8 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

40

【 0 2 8 4】

50

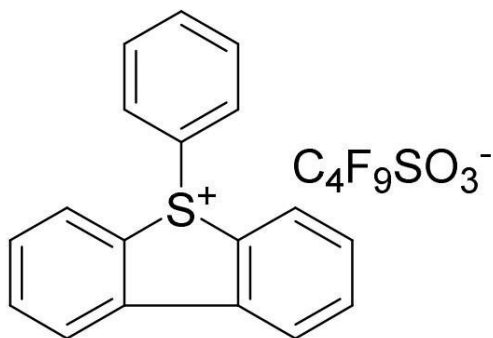
10

20

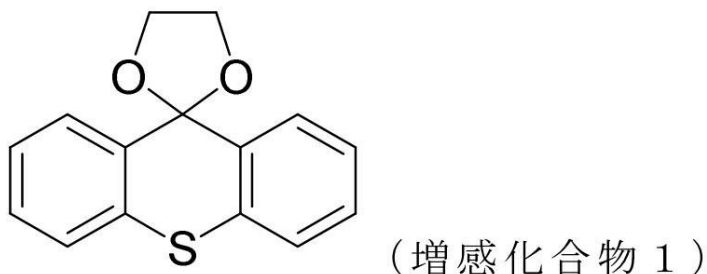
上記光酸発生剤（PAG）としては上記スルホニウム塩 1、3～5、下記に示すスルホニウム塩 11 及びヨードニウム塩 1 を用いた。比較例においては、増感化合物として下記に示す増感化合物 1～2 を用いた。

30

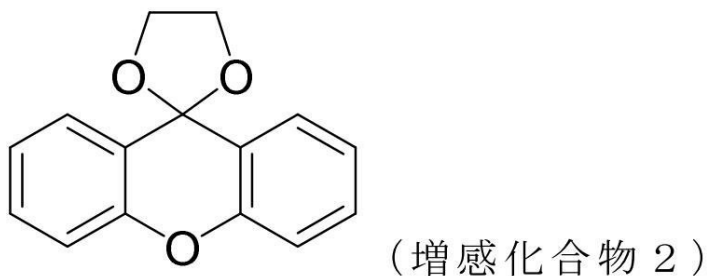
【化 7 5】



10



20



【 0 2 8 7 】

電子線感度評価は下記のようにして行う。あらかじめヘキサメチレンジシラザンを修飾したシリコンウェハ上に上記レジスト組成物サンプル 1 をスピンコートする。スピンコート物を 1 1 0 のホットプレート上で 1 分間プレバークすることで、厚さ 2 0 0 n m の塗布膜が形成された基板を得る。該基板の塗布膜に対し、電子線描画装置を用いて、3 0 k e V の電子線により 2 0 0 n m のラインアンドスペースパターンとなるように描画する。電子線照射後の基板を UV 露光装置によって 5 0 0 m J / c m ² の露光量で全面露光し、次いで、ホットプレート上で 1 1 0 で 1 分間加熱した。現像液（製品名：NMD - 3、水酸化テトラメチルアンモニウム 2 . 3 8 質量% 水溶液、東京応化工業（株）製）を用いて 1 分間現像し、その後に純水でリンスすることで 2 0 0 n m のラインアンドスペースパターンを得る。このときの電子線照射量を $E_{size}[\mu C / c m ^2]$ として電子線照射による感度を求める。また、得られた良好なパターンを観察して L W R を測定する。上記その他のサンプルに対しても、上記と同様にして感度評価と L W R 測定を行う。サンプル組成と結果を表 1 ~ 3 に示す。

30

【 0 2 8 8 】

表 1 において、それぞれのサンプルの感度と L W R は、スルホニウム塩 1 1 と比較増感化合物 1 を添加したサンプル（比較例 1）の感度を 1 0 0 及び L W R を 1 として、それに対するサンプル（実施例 1 ~ 5 及び比較例 2）の評価結果を相対値として算出した。感度及び L W R は、数値が小さいほど優れた効果を有することを示す。

40

【 0 2 8 9 】

表 2 においては、比較例 3 の感度を 1 0 0 及び L W R を 1 として、それに対するサンプル（実施例 6 ~ 1 0 及び比較例 4）の評価結果を相対値として算出した。

表 3 においては、比較例 5 の感度を 1 0 0 及び L W R を 1 として、それに対するサンプル（実施例 1 1 ~ 1 6 及び比較例 6）の評価結果を相対値として算出した。

50

【 0 2 9 0 】

【表 1】

	レジスト組成				感度 (E_{size})	L W R
	樹脂	光酸発生剤		増感化合物	(Rel.)	(Rel.)
実施例 1	ポリマ ー A	スルホニウム 塩 1	—	—	75	0.93
実施例 2	ポリマ ー A	スルホニウム 塩 3	—	—	65	0.93
実施例 3	ポリマ ー A	スルホニウム 塩 4	—	—	65	0.93
実施例 4	ポリマ ー A	スルホニウム 塩 5	—	—	80	0.95
実施例 5	ポリマ ー A	ヨードニウム 塩 1	—	—	65	0.95
比較例 1	ポリマ ー A	—	スルホニウム 塩 1 1	増感化合物 1	100	1
比較例 2	ポリマ ー A	—	スルホニウム 塩 1 1	増感化合物 2	140	1

10

20

【 0 2 9 1 】

【表 2】

	レジスト組成				感度 (E_{size})	L W R
	樹脂	光酸発生剤		増感化合物	(Rel.)	(Rel.)
実施例 6	ポリマ ー C	スルホニウム 塩 1		—	80	0.92
実施例 7	ポリマ ー C	スルホニウム 塩 3		—	70	0.93
実施例 8	ポリマ ー C	スルホニウム 塩 4		—	70	0.94
実施例 9	ポリマ ー C	スルホニウム 塩 5	—	—	85	0.93
実施例 1 0	ポリマ ー C	ヨードニウム 塩 1	—	—	65	0.95
比較例 3	ポリマ ー C	—	スルホニウム 塩 1 1	増感化合物 1	100	1
比較例 4	ポリマ ー C	—	スルホニウム 塩 1 1	増感化合物 2	140	1

30

40

【 0 2 9 2 】

50

【表 3】

	レジスト組成			感度 (E_{size}) (Rel.)	LWR (Rel.)
	樹脂	光酸発生剤	増感化合物		
実施例 1 1	ポリマ ーD	スルホニウム 塩 1	—	85	0.92
実施例 1 2	ポリマ ーD	スルホニウム 塩 3	—	70	0.92
実施例 1 3	ポリマ ーD	スルホニウム 塩 4	—	75	0.93
実施例 1 4	ポリマ ーD	スルホニウム 塩 5	—	90	0.95
実施例 1 5	ポリマ ーD	ヨードニウム 塩 1	—	62	0.95
比較例 5	ポリマ ーD	—	スルホニウム 塩 1 1	増感化合物 1	100 1
比較例 6	ポリマ ーD	—	スルホニウム 塩 1 1	増感化合物 2	140 1

10

【0293】

いずれのポリマーにおいても本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩を含有するサンプルである実施例 1～5 は、比較例 1 及び 2 と比較して高感度化することがわかる。また、実施例 6～10 は比較例 3 及び 4 と比較して、実施例 11～15 は比較例 5 及び 6 と比較して、それぞれ高感度化することがわかる。

20

理由としては下記が考えられる。本発明のいくつかの態様におけるオニウム塩は第 1 活性エネルギー線である電子線によりレジスト膜中に発生した酸によりアセタール基の脱保護が起こり、ケトン誘導体となる。該ケトン誘導体は第 2 活性エネルギー線である UV に吸収を持つため、UV 照射により励起されることで直接酸発生することができる。それに対し、比較例 1～6 では、光増感のような光誘起電子移動反応等の電子移動を伴う反応、すなわち、分子間での増感反応を利用するものであるため、励起により直接酸発生する場合よりも感度が良好でなく低下したものと考えられる。

30

【0294】

さらに、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩を用いることで、第 2 活性エネルギー線照射による酸発生において電子移動を伴う酸拡散が生じないため、分子間での増感反応を利用する比較例 1～6 と比較して LWR を抑制できると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0295】

本発明のいくつかの態様により、電子線又は極端紫外線等の第 1 活性エネルギー線照射により生じる活性種によってオニウム塩をケトン誘導体に構造変化させ、第 2 活性エネルギー線照射によって該ケトン誘導体が活性種を発生させることができるオニウム塩を含有する樹脂組成物を提供できる。上記樹脂組成物を用いることで、高感度で LWR 等のパターン特性に優れるレジスト組成物を得ることができる。

40

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 220/10 (2006.01)

C 0 8 F 220/10

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

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 1

C 0 9 K 3/00 K

(56)参考文献

特開平 1 0 - 2 0 4 0 8 3 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 8 2 6 3 4 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 2 0 3 0 6 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 8 8 2 9 7 (W O , A 1)

特開 2 0 1 5 - 1 7 2 7 4 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 8 / 0 7 4 3 8 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)