

(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

C 0 7 D 335/16 (2006.01)	F I	C 0 7 D 335/16
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

C S P

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	1100011395K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

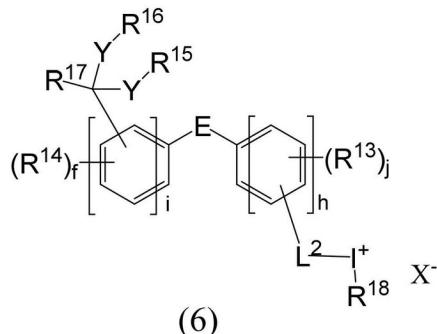
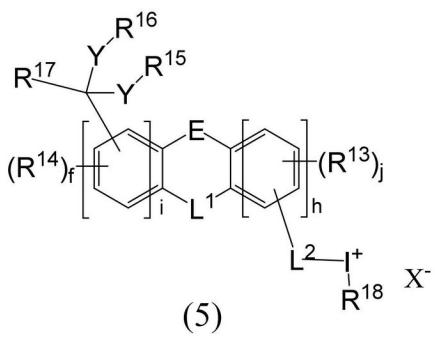
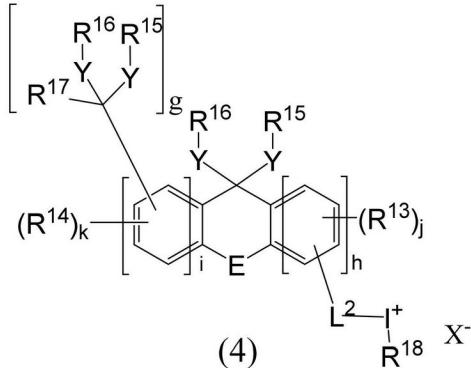
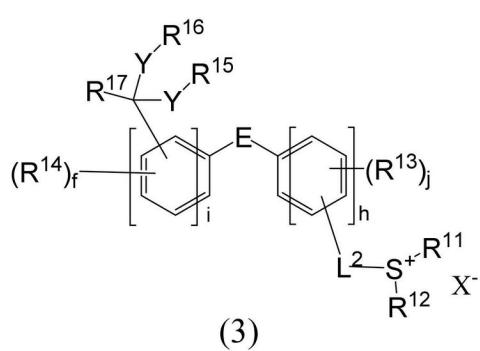
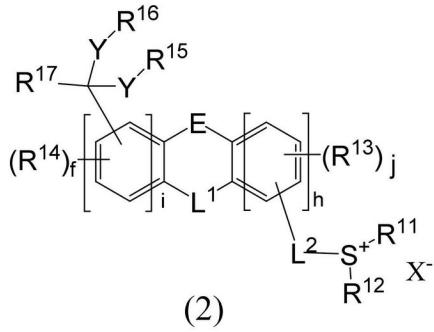
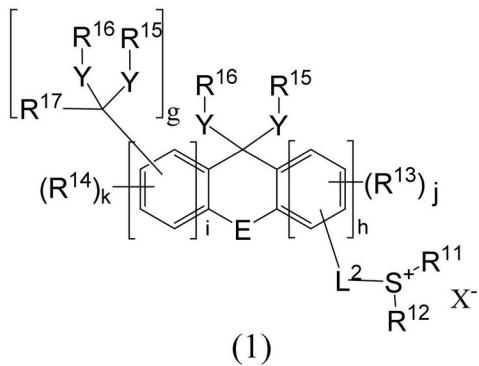
最終頁に続く

(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づれかであり、

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づれか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づれかを介して、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

10

20

30

40

50

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

10

20

30

40

50

各々に、前記式(2)のR₁₃～R₁₇、L₁、L₂、E、Y、h～j、f及びX-各々と同じ選択肢から選択され、前記式(5)のR₁₈は、前記式(4)のR₁₈と同じ選択肢から選択される。

前記式(6)中、R₁₃～R₁₈、L₂、E、Y、h～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R₁₃～R₁₈、L₂、E、Y、h～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、L₁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。

10

【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】

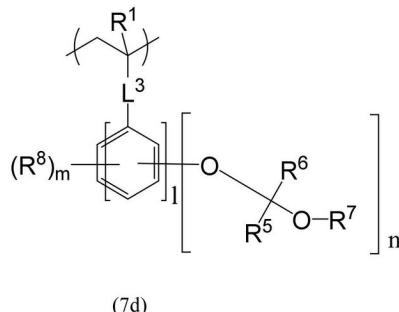
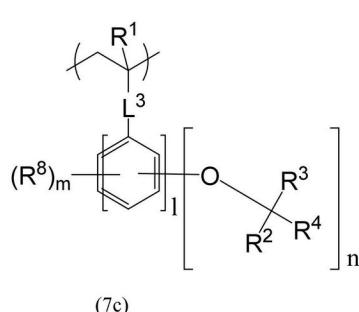
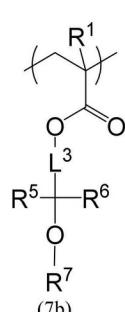
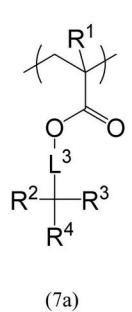
酸拡散制御剤をさらに含む請求項4に記載の組成物。

【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】

20



(前記式(7a)～(7d)中、R₁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、

30

R₂及びR₃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、

R₄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R₂、R₃、及びR₄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、

R₅及びR₆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、

R₇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R₅、R₆、及びR₇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。

40

L₃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、

R₈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、1は1～2の整数であり、

mは、1が1のとき0～4、1が2のとき0～6の整数であり、

nは、1が1のとき1～5、1が2のとき1～7の整数であり、

m+nは、1が1のとき1～5であり、1が2のとき1～7である。)

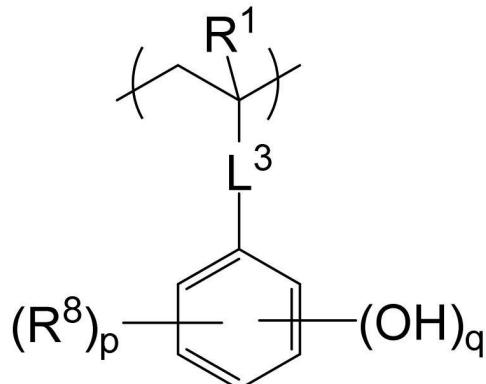
50

【請求項 7】

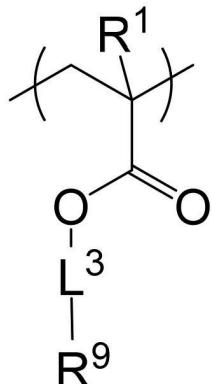
前記樹脂(B)が下記一般式(8 a)～(8 b)で表される単位の少なくともいずれかを含む、又は、

前記組成物が下記一般式(8 a)～(8 b)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】



(8a)



(8b)

10

20

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

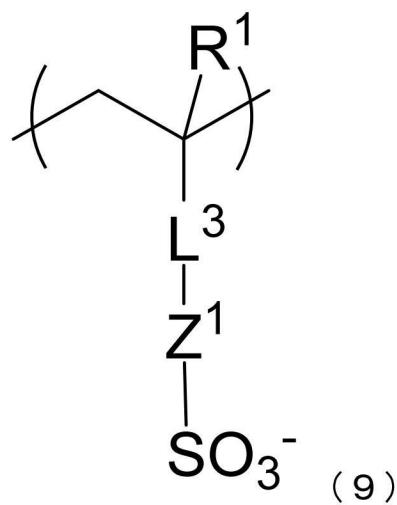
R⁹は、-C(O)-O-、-SO₂-及び-O-SO₂-からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基であり、

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、R¹及びL³は各々独立に、前記式(7 a)のR¹及びL³と同じ選択肢からそれぞれ選択され、

Z¹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、フォトレジスト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365nmのi線、それより長波長のh線(405nm)及びg線(436nm)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248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、極端紫外線(EUV、波長13.5nm)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增幅型レジストが知られている（特許文献1）。しかしながら、従来の化学增幅型レジストはEUV又は電子線等用の化学增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增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增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1J/cm²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と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。

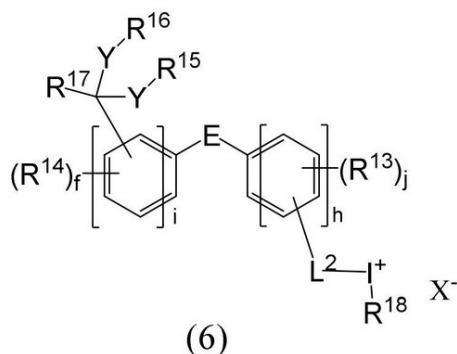
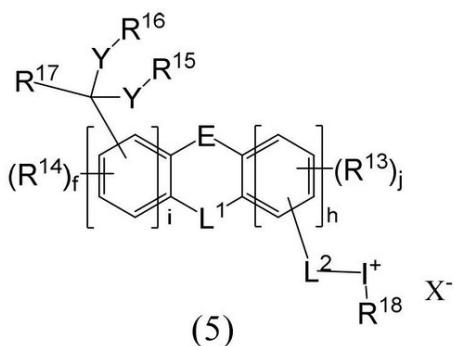
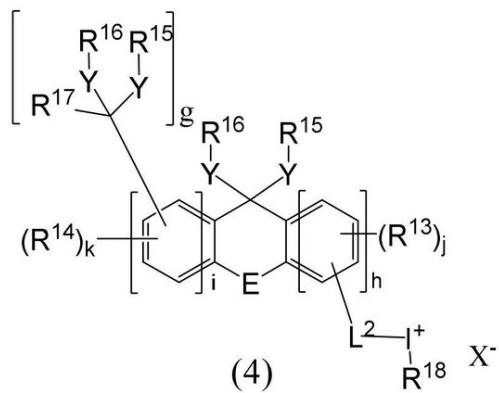
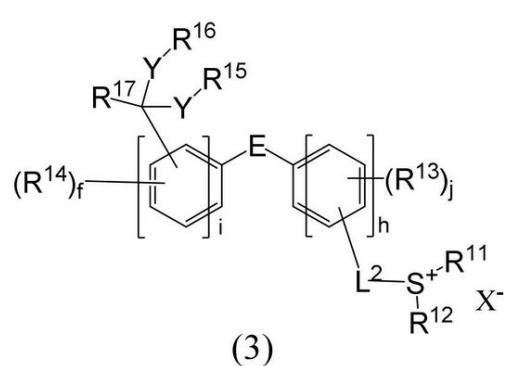
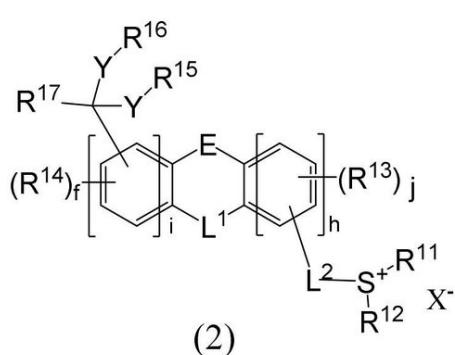
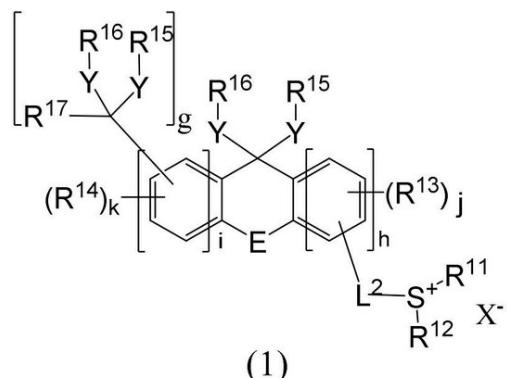
上記オニウム塩を含有する光酸発生剤をレジスト組成物に用いることで、電子供与体と電子受容体間で生じる光増感反応を用いる特許文献3に記載のレジスト組成物と比較して、第2活性エネルギー線により高効率で酸が発生するため、高感度化及びLWR等のパターン特性に優れることを見出した。

【0011】

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。

10

【化1】



20

30

40

【0012】

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

50

ール基；からなる群より選択されるいづれかである。

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づれか 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づれかを介して、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 値のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

【 0 0 1 3 】

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、(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づれかであり、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。

10

【 0 0 1 4 】

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づれかである。

20

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づれかを介して、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 値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づれかである。

30

【 0 0 1 5 】

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づれかである。

【 0 0 1 6 】

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づれかである。

40

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づれかの 2 値の電子吸引性基である。

【 0 0 1 7 】

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。

50

$g + k$ 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 値の対アニオンを表す。

【 0 0 1 8 】

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 値の電子吸引性基、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。

【 0 0 1 9 】

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。

【 0 0 2 0 】

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。

【 0 0 2 1 】

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} 同じ選択肢から選択される。

【 0 0 2 2 】

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。

【 0 0 2 3 】

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。

【 0 0 2 4 】

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。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、上記組成物は、酸拡散制御剤をさらに含む。

【 0 0 2 6 】

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。

【 0 0 2 7 】

10

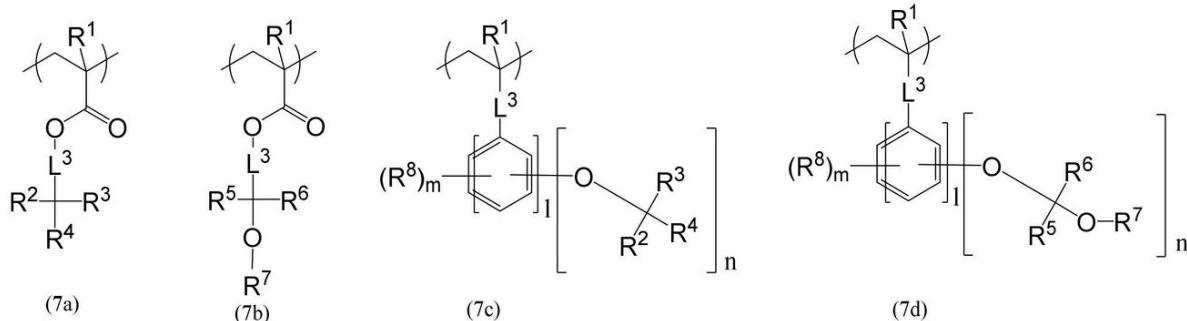
20

30

40

50

【化 2】



[0 0 2 8]

上記式(7a)～(7d)中、R¹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づれかである。

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。

R₄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 R₂、R₃、及び R₄ 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。

R₅ 及び R₆ 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すれかである。

R⁷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 R₅、R₆ 及び R₇ 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。

(0 0 2 9)

L³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。

R⁸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。

(0 0 3 0)

1は1～2の整数である。

m は、1が1のとき0～4、1が2のとき0～6の整数である。

n は、1 が 1 のとき 1 ~ 5、1 が 2 のとき 1 ~ 7 の整数である。

$m + n$ は、1が1のとき1～5であり、1が2のとき1～7である。

【 0 0 3 1 】

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。

【発明の効果】

【 0 0 3 2 】

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】

[0 0 3 3]

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。

【 0 0 3 4 】

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。

10

【 0 0 3 5 】

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。

20

【 0 0 3 6 】

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、シクロヘキシリル基、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

【 0 0 3 7 】

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-、-NHC(O)-、-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。

40

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

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

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】

上記ヘテロアリール基としては、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）、アシリル基（-COR）、アルコキカルボニル基（-COOR）、アリール基（-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）、アリールアミノ基（-NHA_r）、ジアリールアミノ基（-N(Ar)2）、N-アルキル-N-アリールアミノ基（-NRA_r）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A_rで置換されたシリル基、アルキルスルファニル基（-SR）及びアリールスルファニル基（-SAr）等を挙げができるが、これらに制限されない。R及びA_r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ー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-）、アリールアミノジイル基（-NAr-）等の窒素原子を含む2価の基が挙げられる。R及びA_rについては後述する。

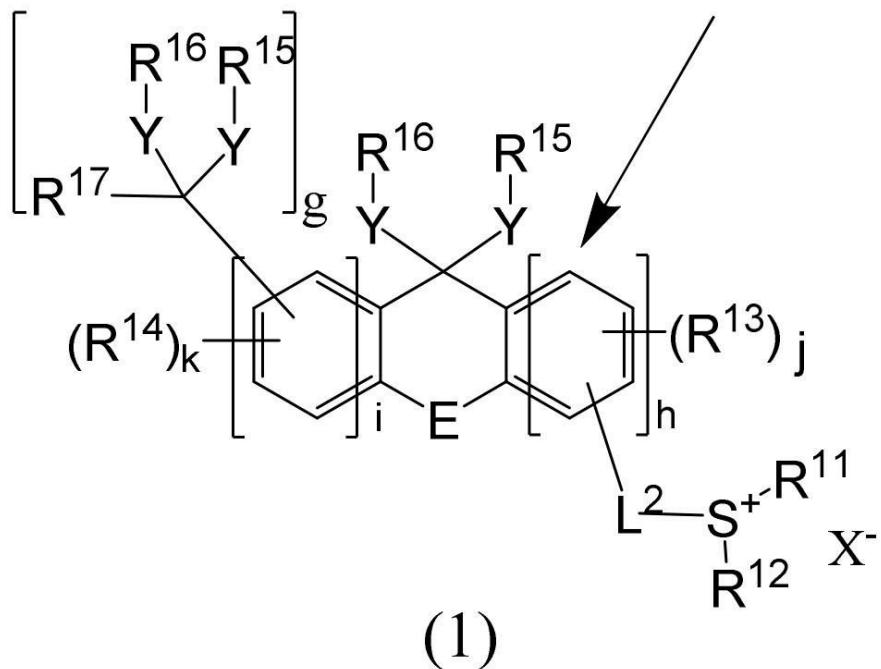
上記式(1)中、上記スルホニウム基が結合したアリール基とは、下記一般式(1)を例えてあげると下記矢印で示す部分である。

【0045】

40

50

【化3】



【0046】

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。

【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、ペンタレニル基、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、キサンテニル基、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。

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

10

20

30

40

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、(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365nm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

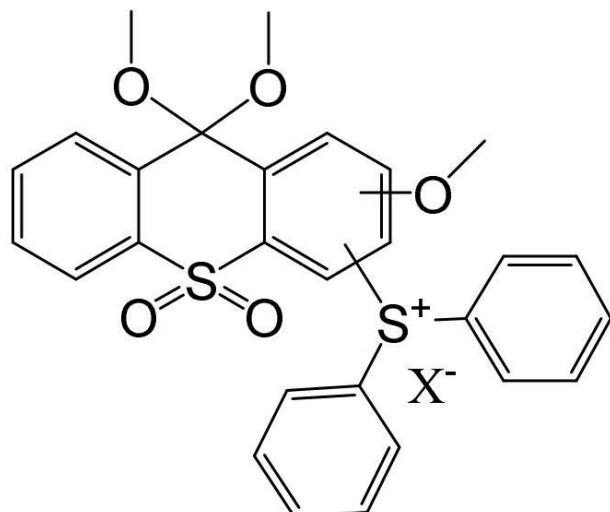
50

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】



10

20

30

【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。

40

【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】

50

L_2 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づれかであることが好ましい。 L_2 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 倍としたものが挙げられる。 L_2 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づれかの 2 倍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 倍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。

L_1 は、上記 2 倍の電子吸引性基、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づれかである。

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

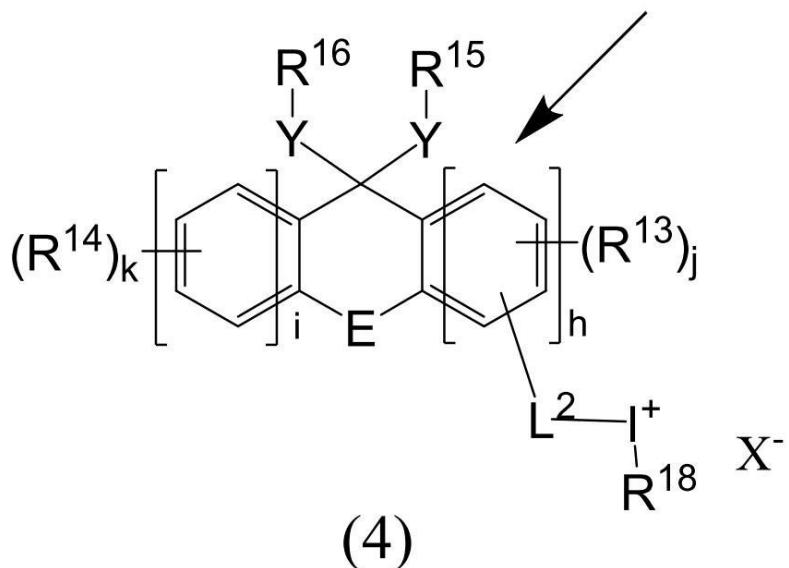
上記ヨードニウム基が結合したアリール基とは、上記一般式(4)を例にすると、下記矢印で示す部分である。

【0063】

40

50

【化5】



【0064】

上記式(5)中、R₁₁～R₁₇、L₁、L₂、E、Y、h～j、f及びX⁻は独立して各々に、上記式(2)のR₁₁～R₁₇、L₁、L₂、E、Y、h～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R₁₈は、上記式(4)のR₁₈と同じ選択肢から選択される。

【0065】

上記式(6)中、R₁₁～R₁₈、L₂、E、Y、h～j、f及びX⁻は独立して各々に、上記式(5)のR₁₁～R₁₈、L₂、E、Y、h～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/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。

例えば、i及び/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】

10

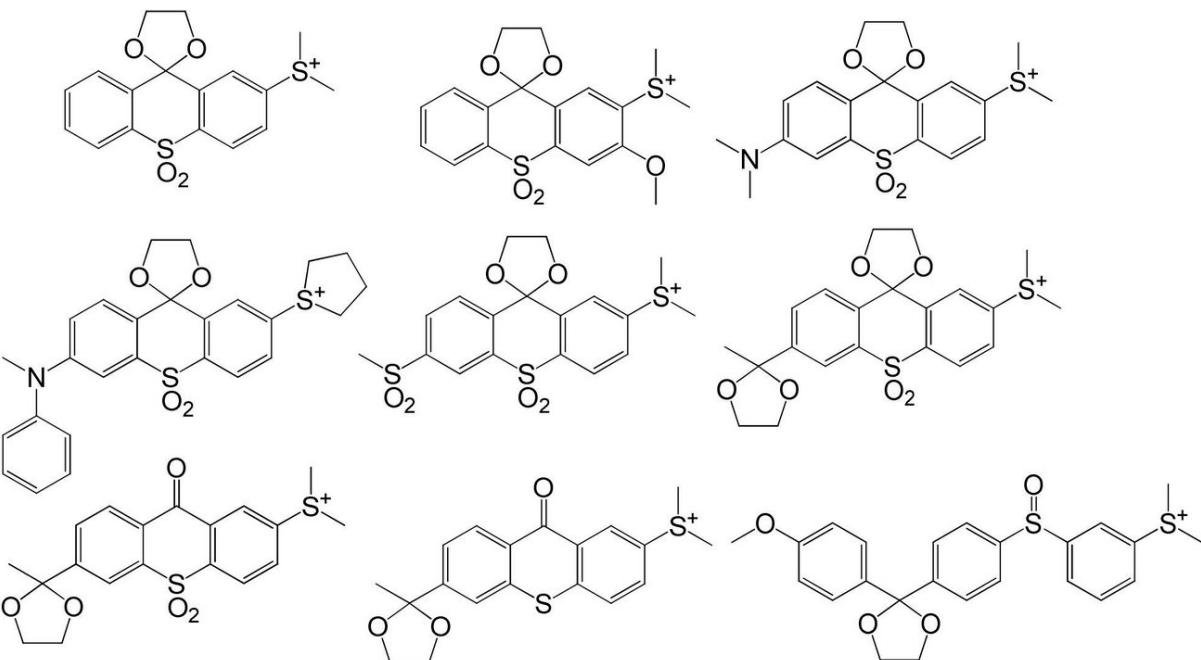
20

30

40

50

【化 6】



10

【0 0 6 9】

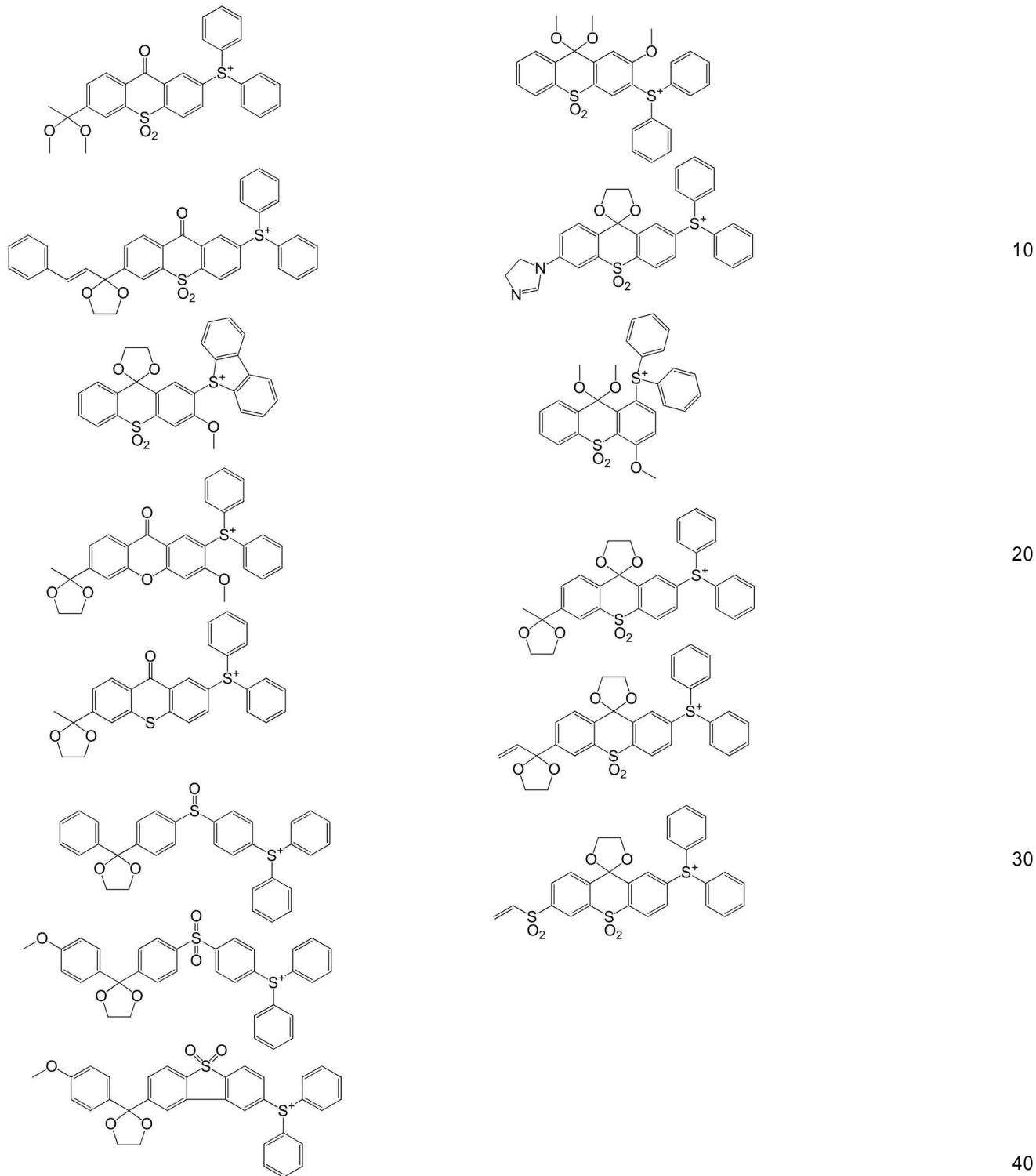
20

30

40

50

【化 7】

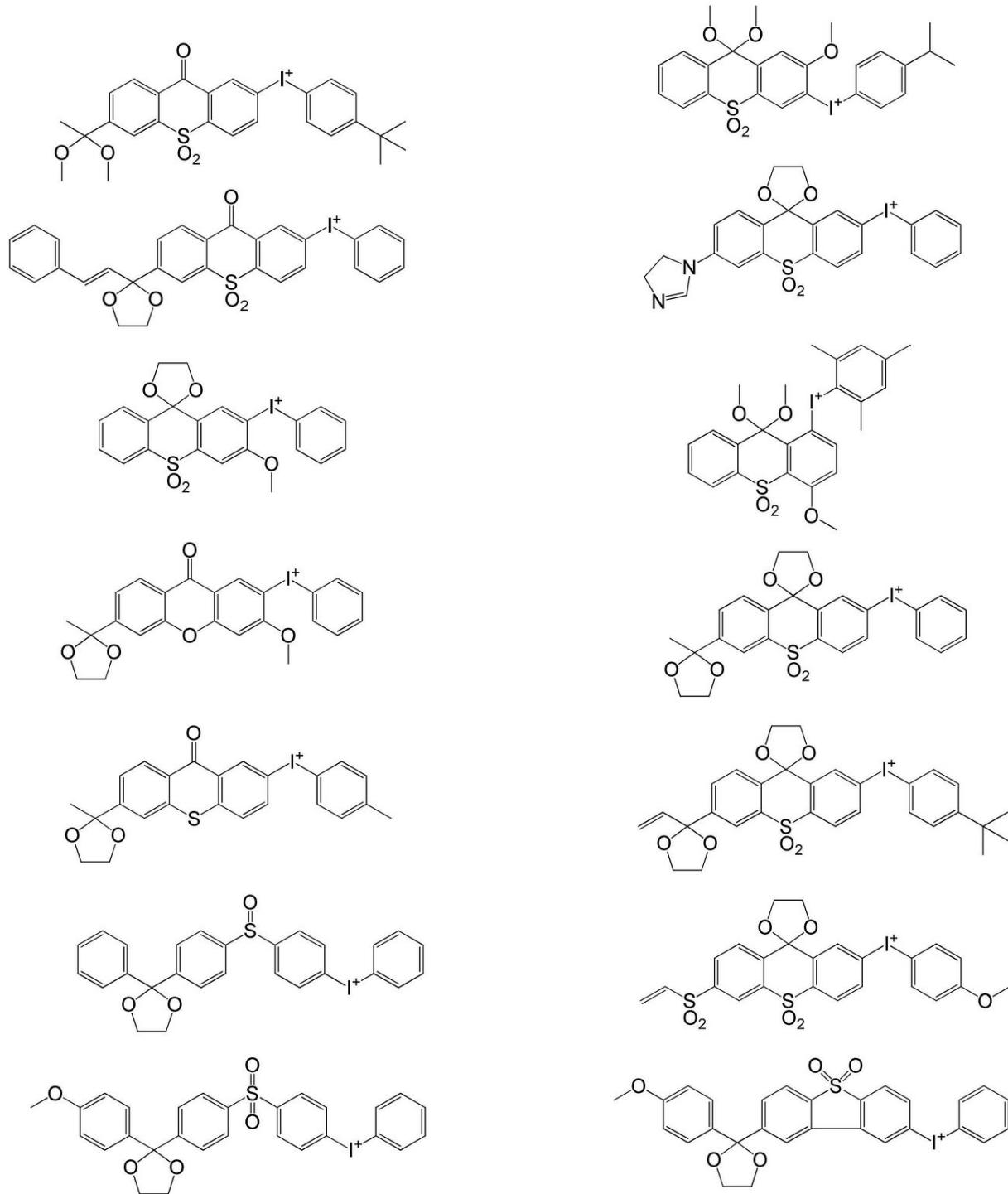


【0070】

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。

【0071】

【化 8】



【0072】

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。

【0073】

より詳しくは、アニオンとして、Z A^{a -}、(R^f)_bP F^{(6-b) -}、R¹⁹_cB A^{(4-c) -}、R¹⁹_cG a A^{(4-c) -}、R²⁰S O₃⁻、(R²⁰S O₂)₃C⁻又は(R²⁰S O₂)₂N⁻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。

【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】

Rf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Rf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。Rf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。

10

【0076】

特に好ましいRf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Rfは、相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なっていてもよい。

20

【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いてもよい。

【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よい。

30

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。

ZAa⁻で表されるアニオンとしては、SbF₆⁻、PF₆⁻及びBF₄⁻で表されるアニオン等が挙げられる。

【0079】

(Rf)_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⁻、(CF₃CF₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻、(CF₃CF₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻及び(CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂)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。

40

【0080】

R₁₉cBA(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

50

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

【0081】

$R_{19}cGaA(4-c)^-$ 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、ペニ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($C_1O_4^-$ 、 BrO_4^- 等)、ハロゲン化スルホン酸イオン(FSO_3^- 、 $C_1SO_3^-$ 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)、アルミニ酸イオン($AlCl_4^-$ 、 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)、チオシアノ酸イオン(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、メルカブト基、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

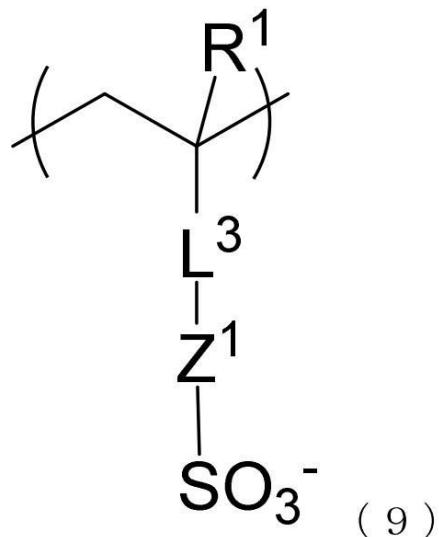
50

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つて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

【0089】

上記式(9)中、R¹及びL³は各々独立に、上記式(7a)のR¹及びL³と同じ選択肢から各々選択される。

Z¹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。

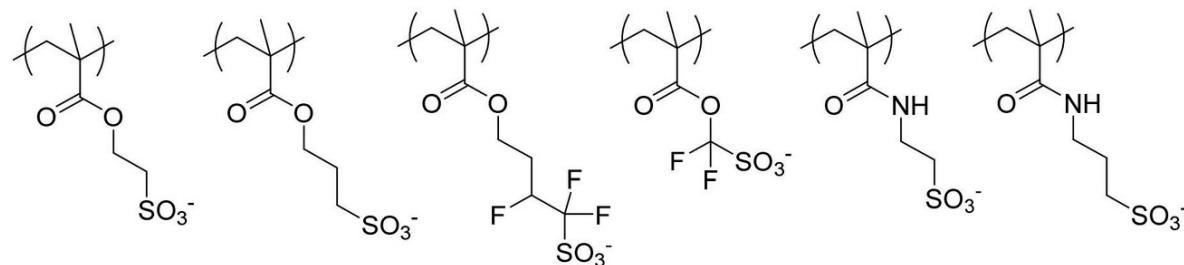
30

【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】

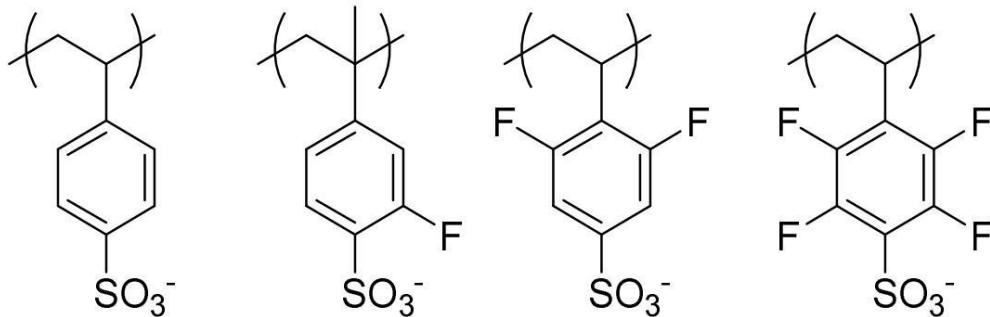


40

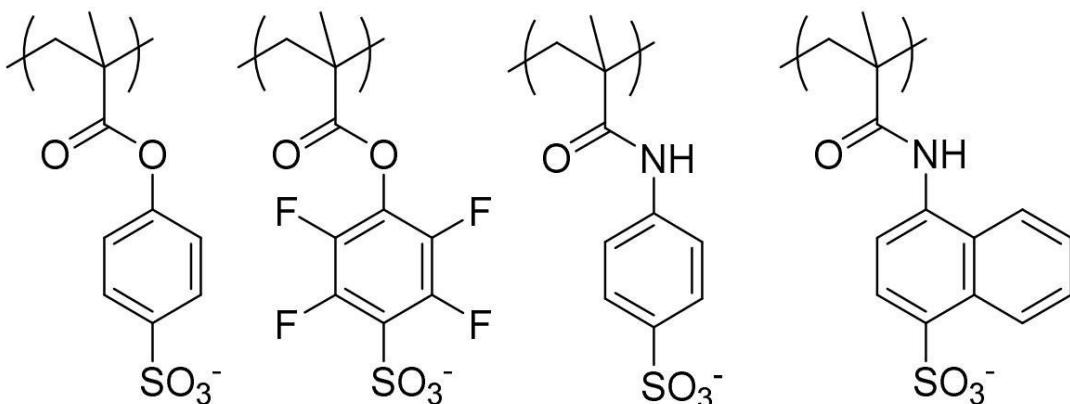
【0092】

50

【化11】



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 $1.0 \times 105\text{ cm}^2/\text{mol}$ 未満であることが好ましく、 $1.0 \times 104\text{ cm}^2/\text{mol}$ 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 $1.0 \times 105\text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 106\text{ cm}^2/\text{mol}$ 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R14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R13置換基を有していてもよい）にCuとKIとK₂CO₃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R11及びR12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二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

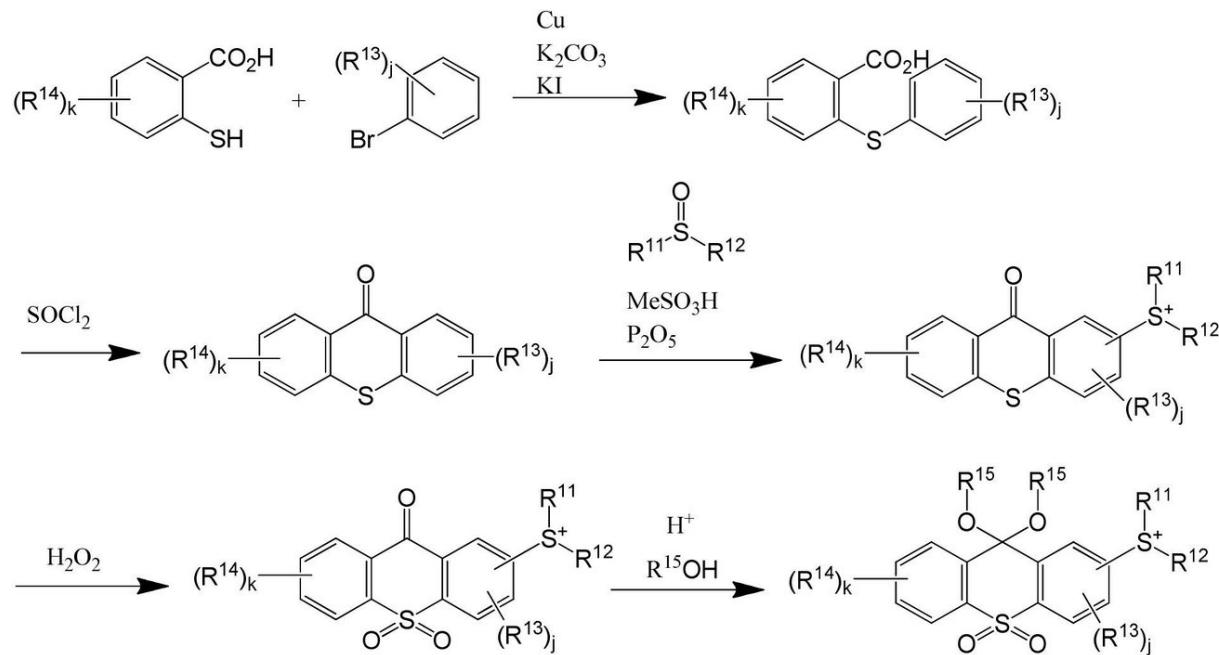
50

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（R₁₅OH）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。

R₁₁～R₁₅及びj～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ト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（R₁₈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ロロ過安息香酸（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に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（R₁₅OH）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。

R₁₃～R₁₅、R₁₈及びj～kは上記と同様のものが挙げられる。

【0098】

10

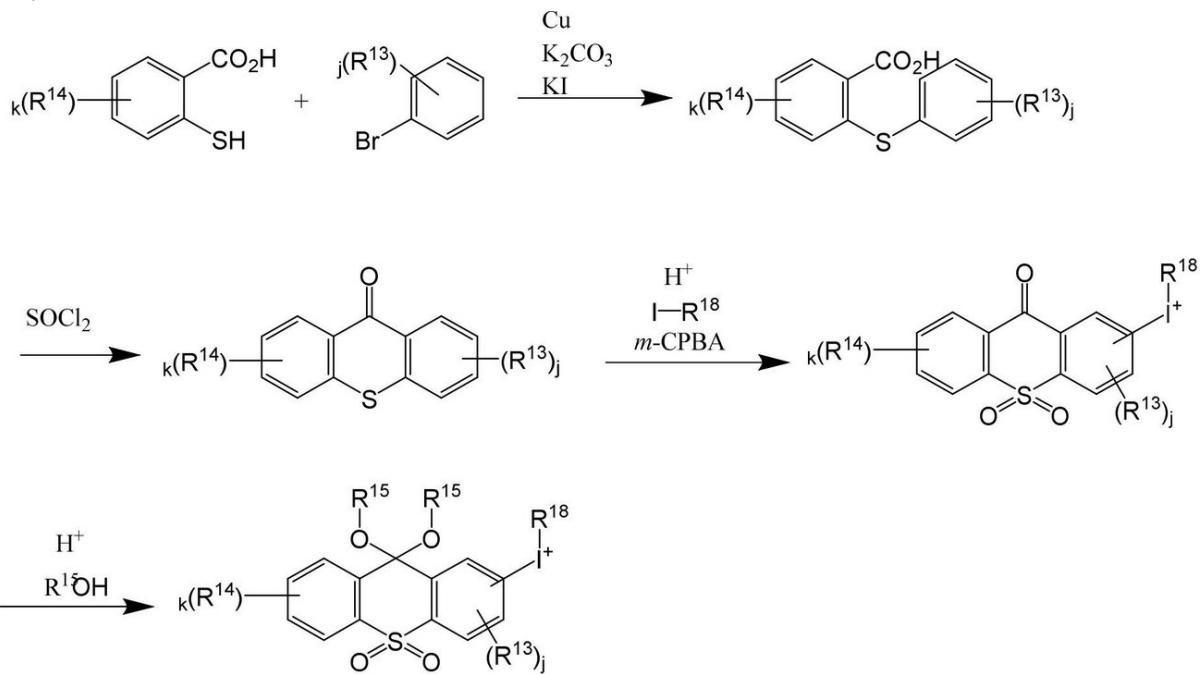
20

30

40

50

【化13】



【0099】

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。

【0100】

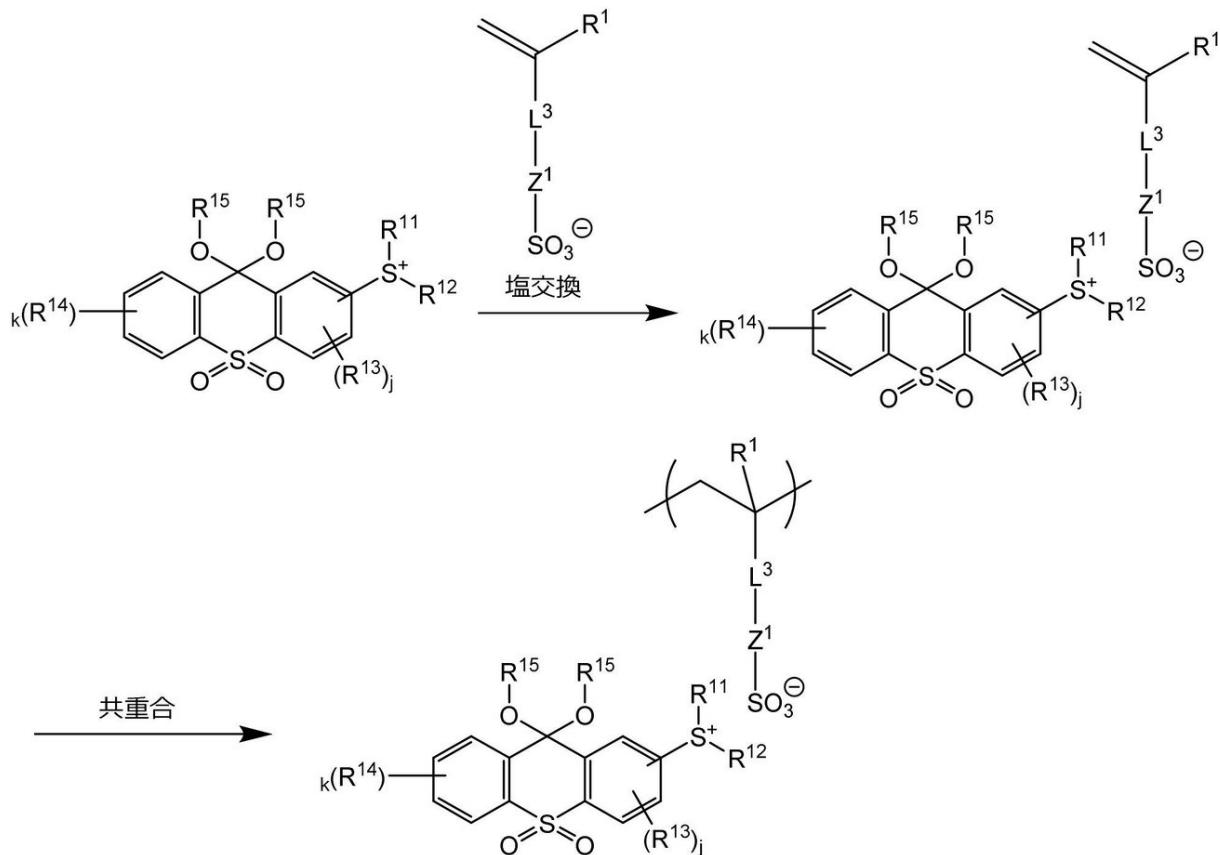
20

30

40

50

【化14】



【0101】

<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。

【0102】

(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。

【0103】

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質量部中に含まれないこととする。

【0104】

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。

【0105】

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

30

40

50

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。

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))

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。

【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ド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。

【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】

10

20

30

40

50

上記式(7a)～(7d)中、R¹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すれかである。

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。

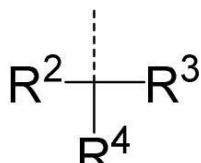
【0113】

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。

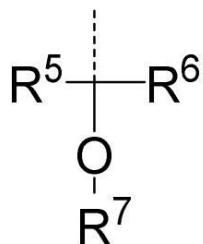
なお、下記式(a-1)及び(a-2)における破線は、上記式(7a)～(7d)中のL³又は酸素原子との結合部を示す。下記式(a-1)及び(a-2)におけるR²～R⁷は上記一般式(7a)～(7d)におけるR²～R⁷と同じ選択肢から選択されることが好ましい。

【0114】

【化15】



(a-1)



(a-2)

【0115】

上記式(a-1)中、R²及びR³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。

【0116】

R⁴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R²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R⁵、R⁶、及びR⁷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すれかを介して環構造を形成してもよい。

【0117】

上記式(a-2)中、R⁵及びR⁶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R²のアルキル基のそれぞれと同じ選択肢から選択される。

【0118】

R⁷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R²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R⁵、R⁶及びR⁷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す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。

10

20

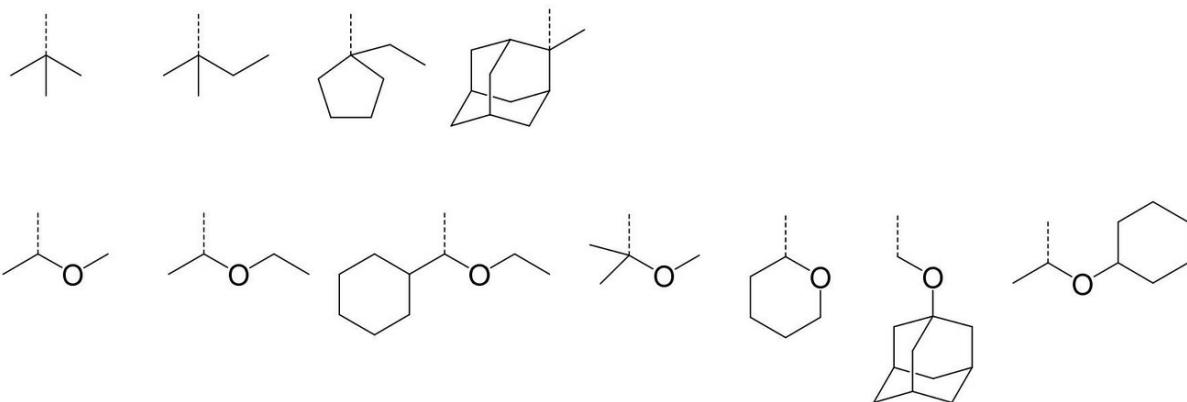
30

40

50

【0120】

【化16】



10

【0121】

上記一般式(7c)～(7d)におけるR⁸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づれかである。これらは、R¹³のそれぞれと同じ選択肢から選択される。

【0122】

上記一般式(7a)～(7d)におけるL³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(7a)～(7d)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。

【0123】

上記一般式(7a)～(7d)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。

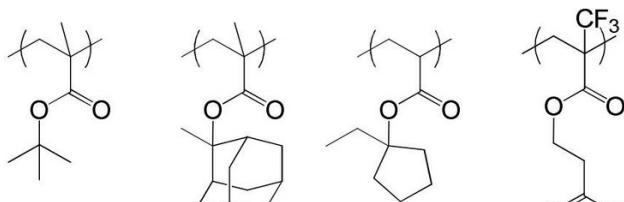
【0124】

30

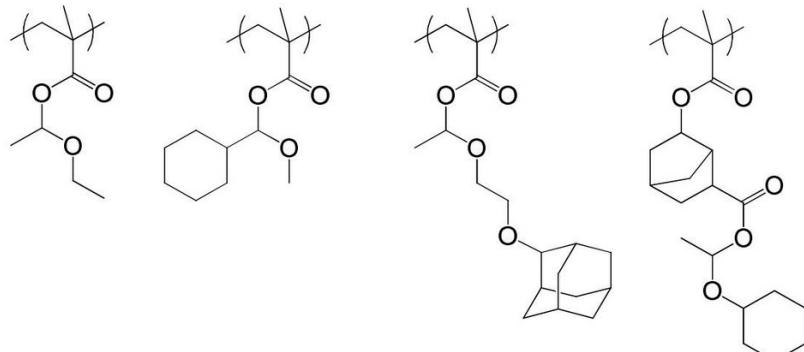
40

50

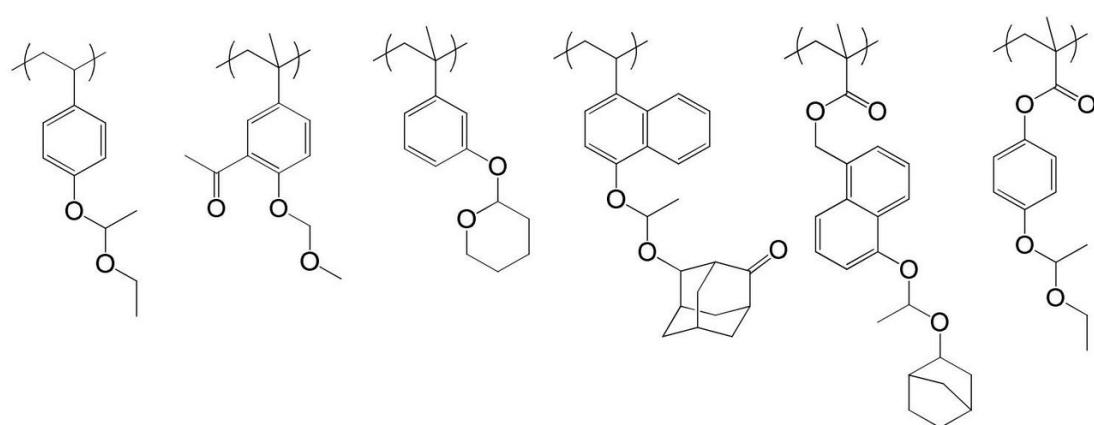
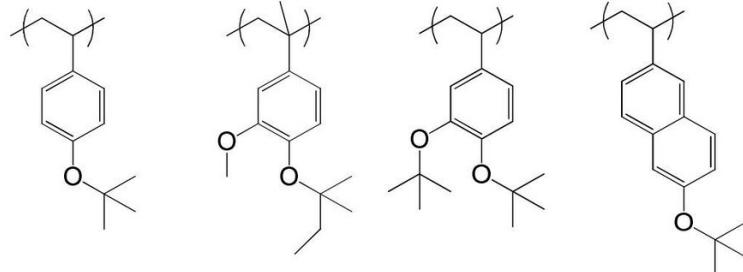
【化17】



10



20



30

40

【0125】

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セタニル基等を有する化合物が挙げられる。

【0126】

酸により重合する重合性基を有する化合物は、重合性低分子化合物であっても、重合性基

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。

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。

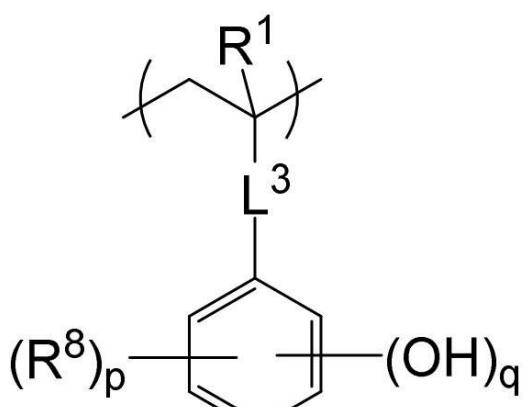
【0129】

(樹脂(C))

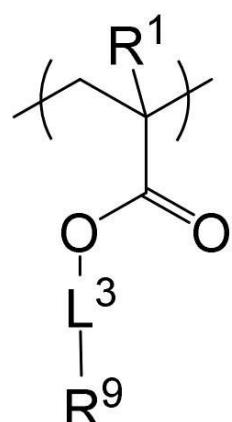
本発明のひとつの態様においては、組成物が、下記式(8a)～(8b)で表される単位Cを1種類以上含む樹脂(C)を含むか、又は、上記樹脂(B)が上記単位Cの少なくともいずれかをさらに含むことが好ましい。

【0130】

【化18】



(8a)



(8b)

【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。

10

20

30

40

50

R₉は、-C(=O)-O-、-SO₂-及び-O-SO₂-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C1」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C2」ともいう)である。

【0133】

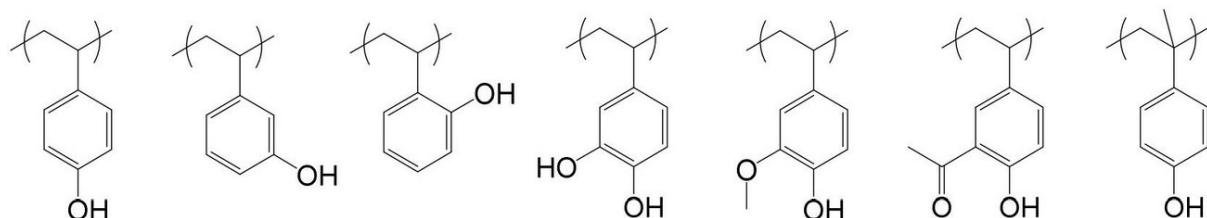
ヒドロキシアリール基含有単位C1を有するポリマーを用いた場合、上記光酸発生剤が分解する際の水素源となり得、酸発生効率をより向上させることができ、高感度となるため好ましい。また、ヒドロキシアリール基含有単位C1を有するポリマーはイオン化ポテンシャルが低いため、後述する第1活性エネルギー線に電子線又は極端紫外線(EUV)を用いる場合、2次電子を生成しやすく、上記光酸発生剤の酸発生効率を向上させ、高感度となるため好ましい。

【0134】

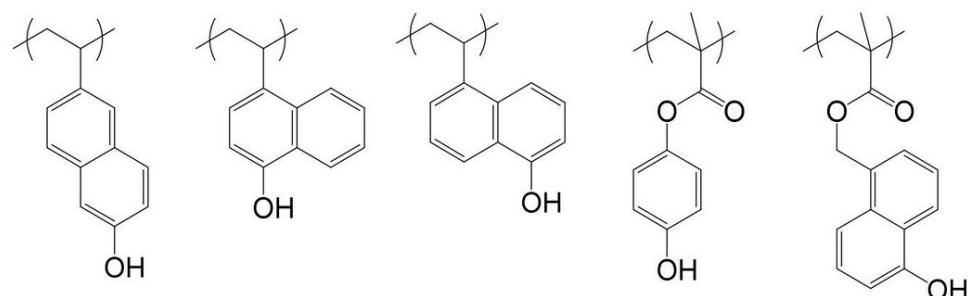
上記ヒドロキシアリール基含有単位C1は下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

【0135】

【化19】



10



30

40

【0136】

上記ヒドロキシアリール基含有単位C1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C1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】

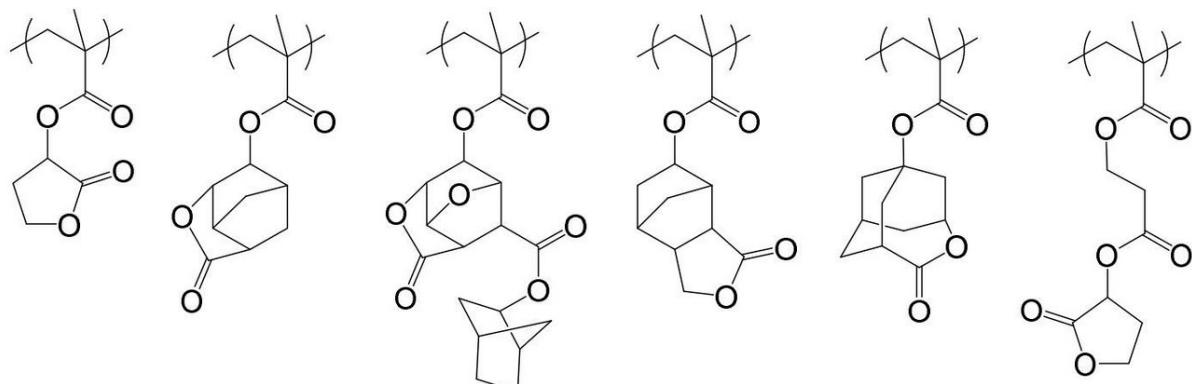
ラクトン骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格含有単位C2は下記に示すものが例示でき

50

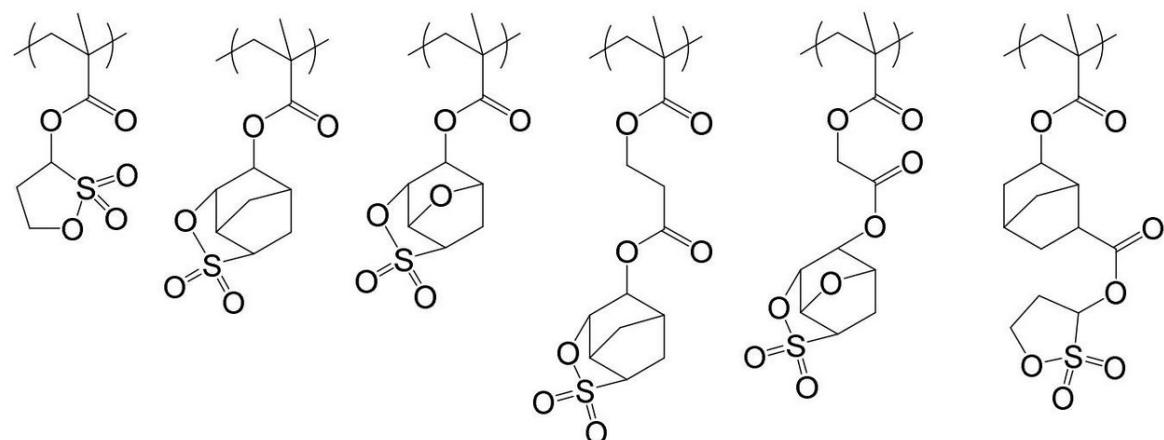
る。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

【0138】

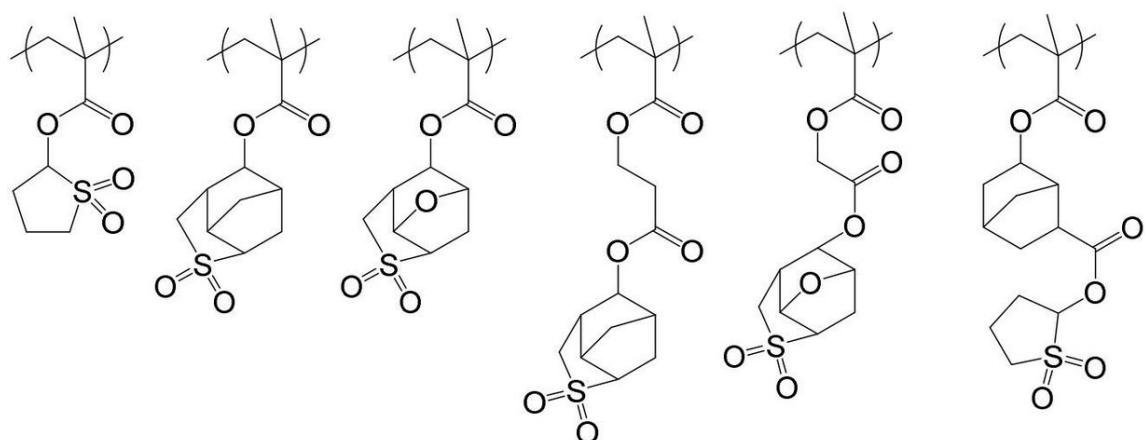
【化20】



10



20



30

【0139】

単位C2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(EUV)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。

【0140】

単位C2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C2はポリマー全単位中、3~70モル%であ

40

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良い。

【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(フェニルスルホニル)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-プロパンスルトン、1-プロペン1,3-スルトン、1,4-ブタンスルトン、1,2-ビス(トシリオキシ)エタン、1,8-ナフトスルトン、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て用いてもよい。

【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良い。

【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て用いてもよい。

【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。

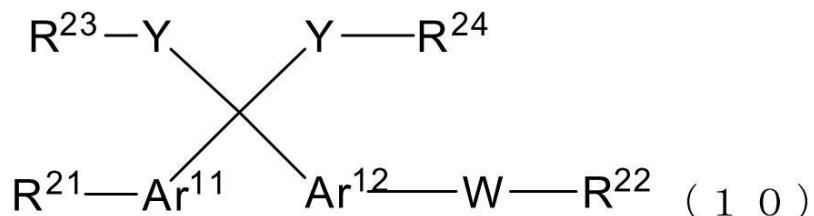
50

上記増感化合物としては、本発明のいくかの態様に係るオニウム塩の効果を低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いても良い。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活性エネルギーを照射することで上記光増感剤と本発明のいく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よいフェニレン基であり、 R^{21} は、置換基を有していて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、ポリエチレンギリコール鎖(-(C_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 R₂₁ 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、 Ar₁₁ 及び Ar₁₂ 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、 Ar₁₁ 及び Ar₁₂ 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 R₂₁ 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づれかである。

R₂₁ 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

R₂₁ 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 】

R₂₁ 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。R₂₁ 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 R₂₁ は、 Ar₁₁ 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 R₂₂ 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づれかであり、上記 R₁₁ 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 R₂₁ 及び R₂₂ は置換基を有していてもよく、該置換基(以下、 R₂₁ 及び R₂₂ 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 R₂₁ 又は R₂₂ 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 Ar₁₂ 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 Ar₁₂ 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 R₂₁ の総炭素数は特に制限はなく、 R₂₁ 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 R₂₂ の総炭素数は特に制限はなく、 R₂₂ 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R²¹及びR²²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。

R²³及びR²⁴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。R²³及びR²⁴のアルキル基、アルケニル基としては、上記式(1)におけるR¹¹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。

R²³及びR²⁴のアルキニル基としては上記R²³及びR²⁴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。R²³及びR⁴のアラルキル基としては、上記R²³及びR²⁴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ー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R²³及びR²⁴は置換基を有していてもよく、該置換基(以下、R²³及びR²⁴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ール基等も挙げられる。

上記式(10)中のR²³及びR²⁴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、R²³又はR²⁴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。

20

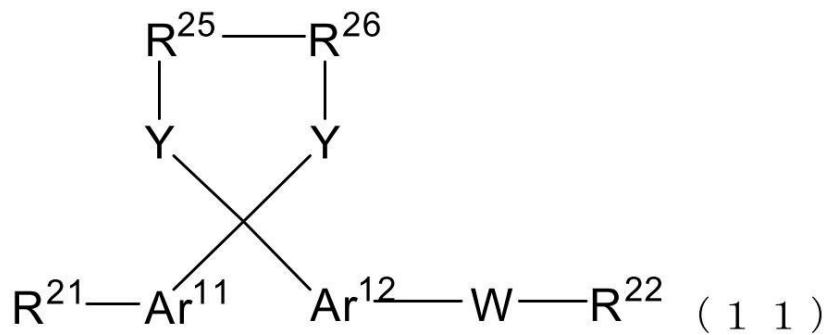
【0162】

上記R²³及びR²⁴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-R²⁵-R²⁶-は、-(CH₂)_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。R²⁵及びR²⁶は、上記式(11)におけるR²³及びR²⁴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。

30

【0163】

【化22】



【0164】

上記式(11)において、R²⁵及びR²⁶は、上記R²³及びR²⁴と同様の上記第6置換基を有していても良い。上記R²³又はR²⁴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良い。

40

なお、R²³及びR²⁴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R²³及びR²⁴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1.0×10⁵cm²/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、1.0×10¹⁰cm²/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、例えは、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365 nmにおけるものである。

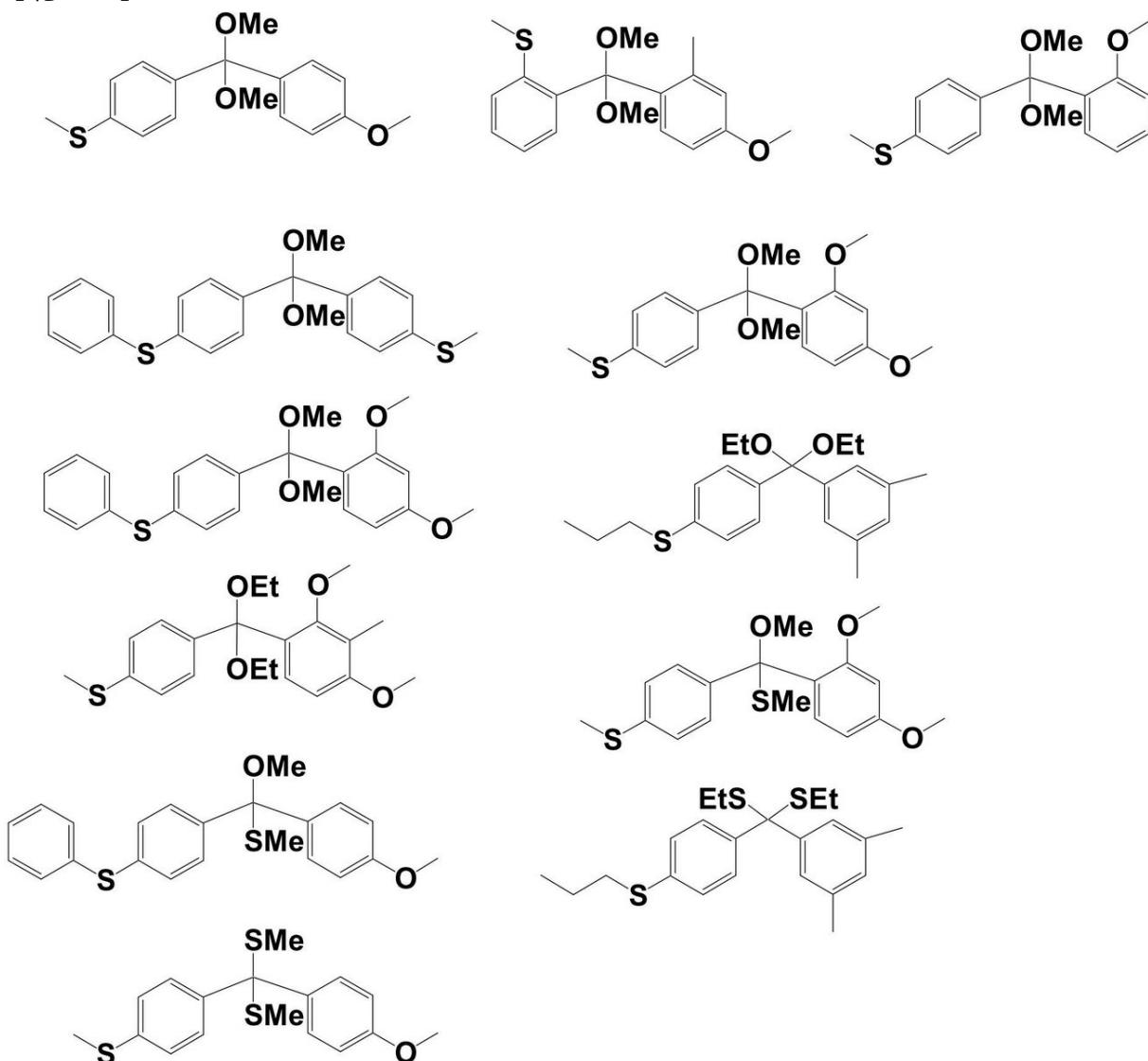
なお、本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体は、合成のしやすさ及び吸光特性の点から、光増感剤前駆体全体において、-Y-R₂₃及び-Y-R₂₄、又は、-Y-R₂₅-R₂₆-Y-以外のアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニルフェニル基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれる基が4つ以下であることが好ましい。

【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

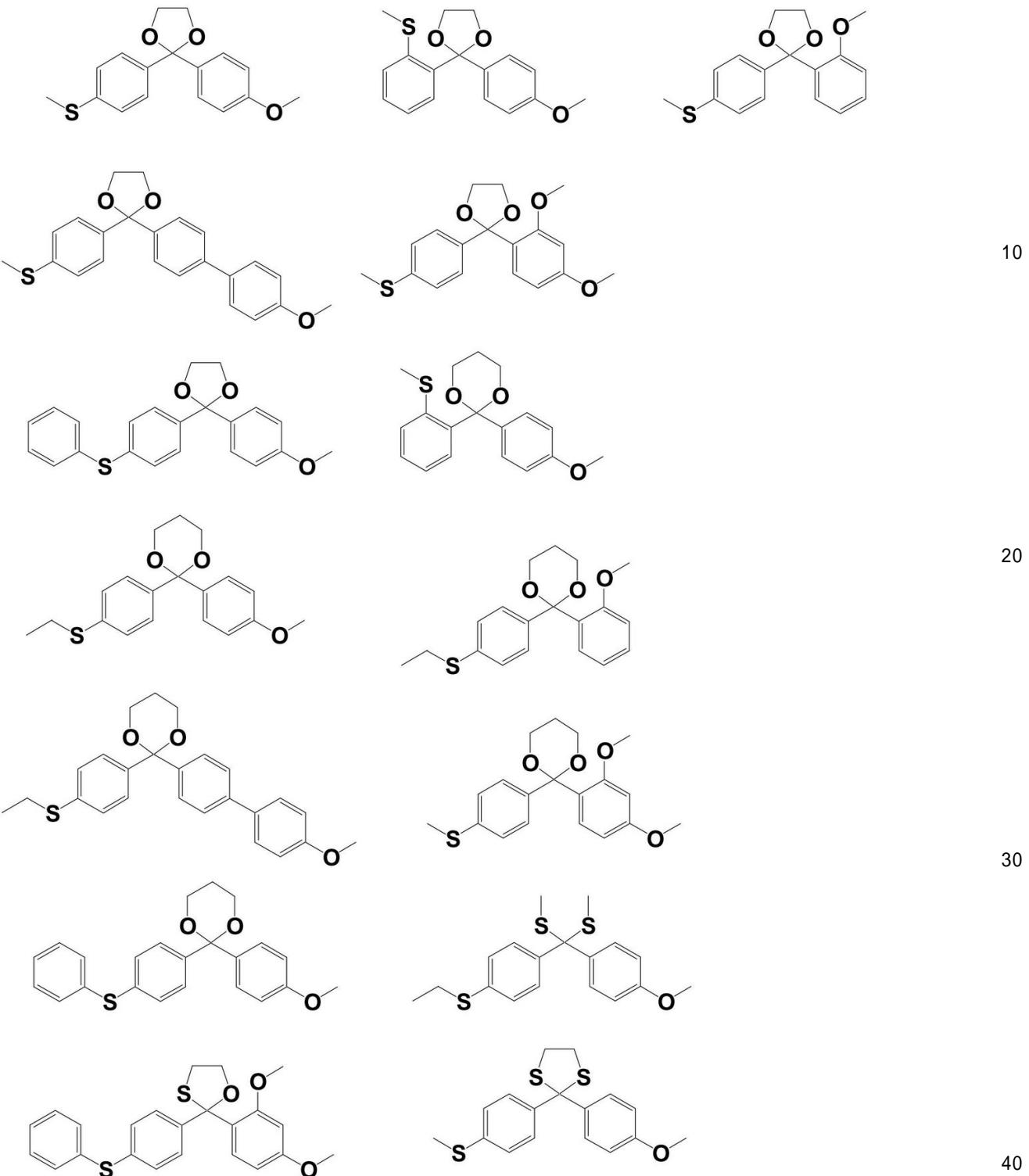
20

30

40

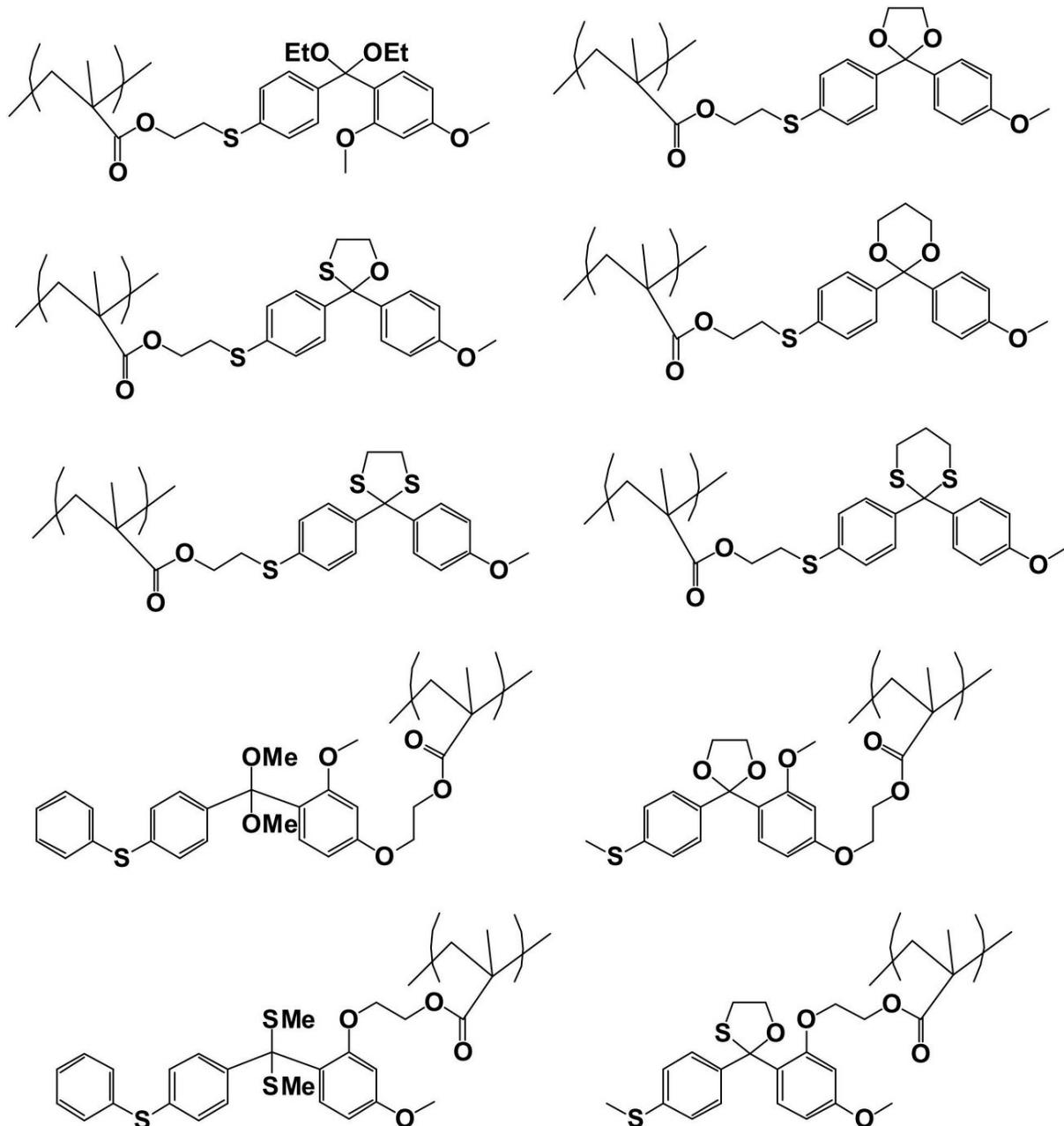
50

【化 2 4】



【 0 1 6 9 】

【化 25】



【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が下記式(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、グリニヤ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

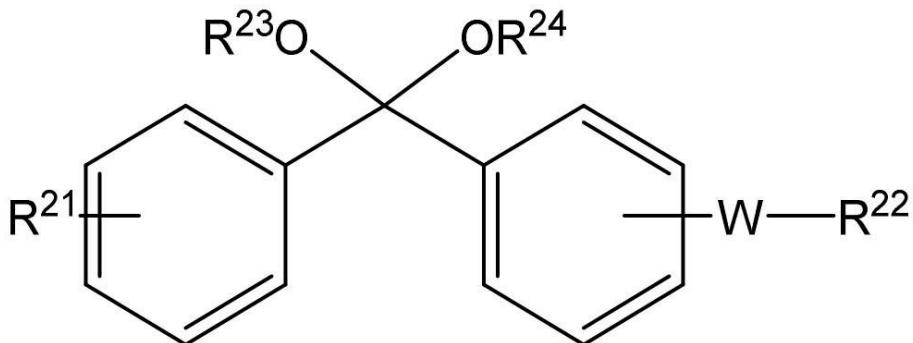
20

30

40

50

【化26】



10

【0172】

(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よい。

【0173】

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

【0174】

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。

30

【0175】

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。

【0176】

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。

【0177】

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-ナフト酸、1-ヒドロキシ-2-ナフト酸、2-ヒドロキシ-3-ナフト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、その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。

10

【0179】

レジスト組成物成分は、上記容器溶剤に溶解し、固体分濃度として、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。このような固体分濃度の範囲とすることで、上記の膜厚を達成できる。

20

【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。

30

【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。

40

【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

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。

20

【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、1J/cm²以下又は1000μC/cm²以下であることが好ましい。

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、スピンドルコート、ローラーコート、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分間ブリベーカー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。

30

【実施例】

【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>

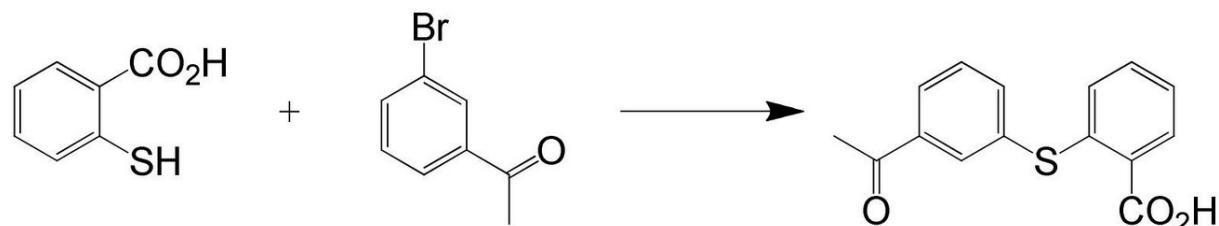
(合成例1) 2-(3-アセチルフェニルスルファニル)安息香酸の合成

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

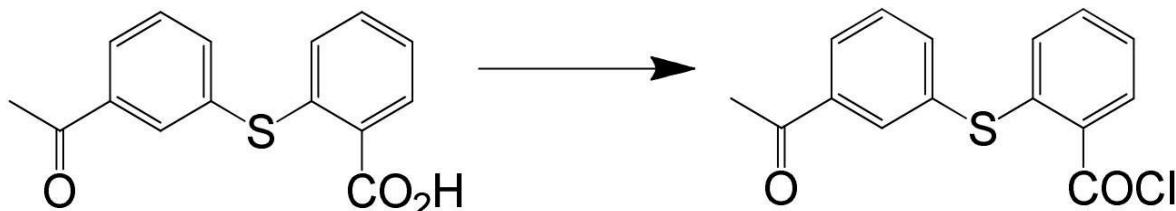
【0191】

(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5.0gをトルエン25g中に添加して、塩化オキサリル4.0gを滴下し、25℃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5.1g得る。

【0192】

【化28】



10

【0193】

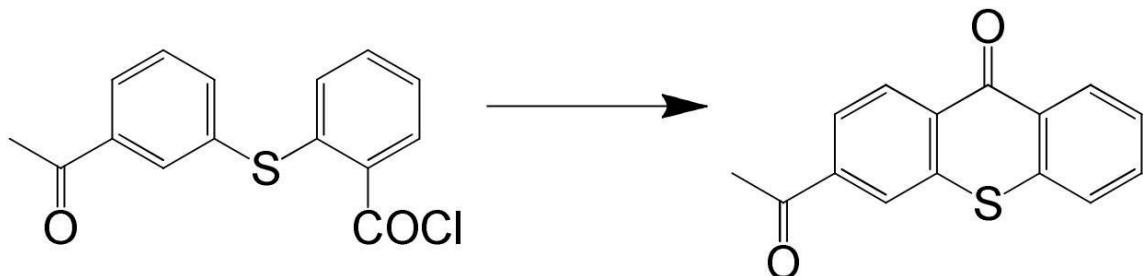
(合成例3) 3-アセチルチオキサンテン-9-オンの合成

塩化メチレン30g中に塩化亜鉛3.5g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5.0gを塩化メチレン10gで希釈して滴下する。滴下後、25℃で1時間攪拌する。攪拌後、0℃とし、純水20gを加えて反応停止後、25℃で5%炭酸ナトリウム水溶液10gで2回洗浄する。ついで、純水20g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2.5g得る。

20

【0194】

【化29】



30

【0195】

(合成例4) (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

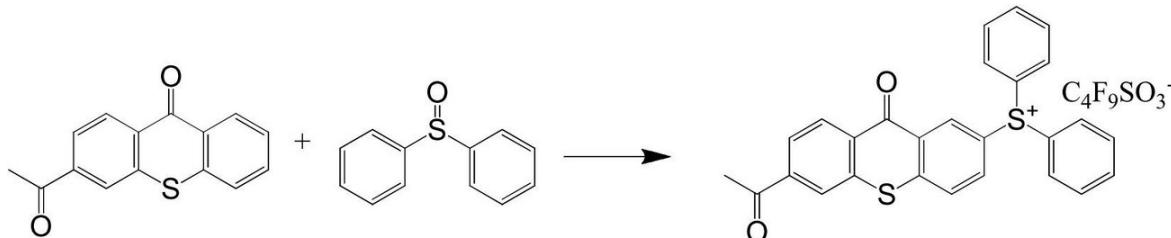
合成例3で得られる3-アセチルチオキサンテン-9-オン2.5gとジフェニルスルホキシド1.4gと五酸化リン0.6gとをメタンスルホン酸12gに溶解し40℃で3時間攪拌する。攪拌後、純水20gを加えてさらに10分攪拌し、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム2.1gと塩化メチレン20gとを加えて1時間攪拌する。反応液を分液して純水20gで3回洗浄後に塩化メチレンを留去することでビスカチオン不純物を11%(HPLC Area%)含むオイルを得る。該オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/メタノール=90/10(体積比))により精製することで(6-アセチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-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3.2g得る。

40

【0196】

50

【化30】



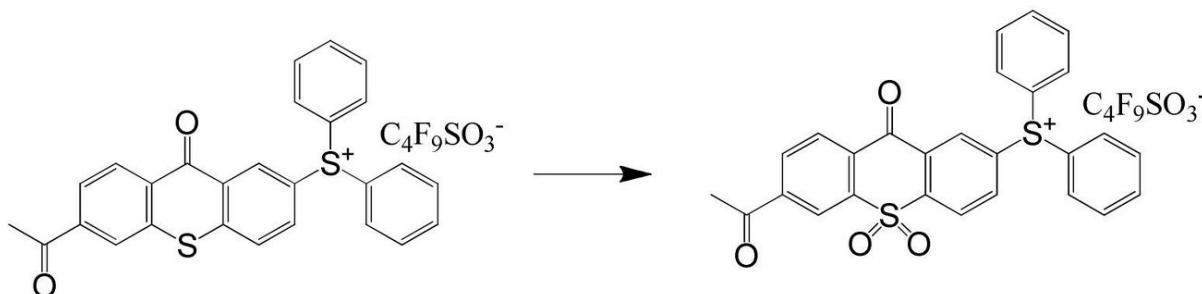
【0197】

(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3.2gと35質量%過酸化水素水0.9gを酢酸15gに溶解して40で3時間攪拌する。攪拌後、純水30gを加えてさらに10分攪拌し、塩化メチレン30gを加えて10分攪拌する。反応液を分液して純水20g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3.0g得る。

【0198】

【化31】



10

20

30

【0199】

(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

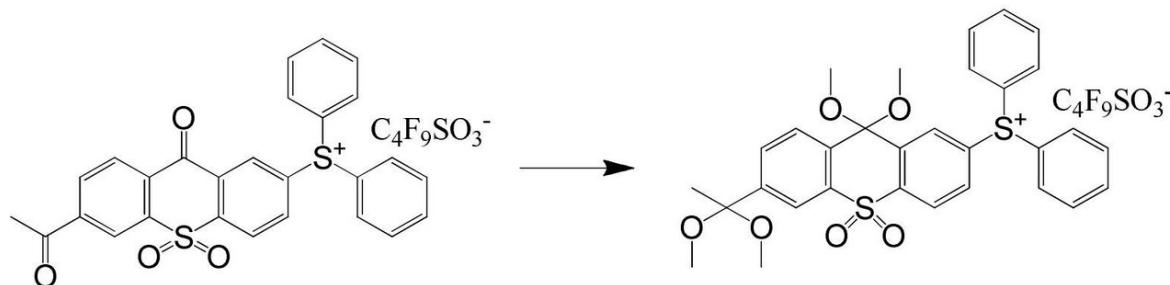
上記合成例5で得られた(6 - アセチル - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10⁶ - チオキサンテン 2 - イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート3.0gをメタノール20gに溶解し、さらにオルトギ酸トリメチル2.0gと濃硫酸10mgとを添加して60で4時間攪拌する。攪拌後、3質量%重曹水を60g添加してさらに10分間攪拌し塩化メチレン30gで抽出する。抽出物を水で3回洗浄後に塩化メチレンを留去し、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で[6 - (1,1 - ジメトキシエチル) - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキ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

【0200】

40

50

【化32】



【0201】

<スルホニウム塩2の合成>

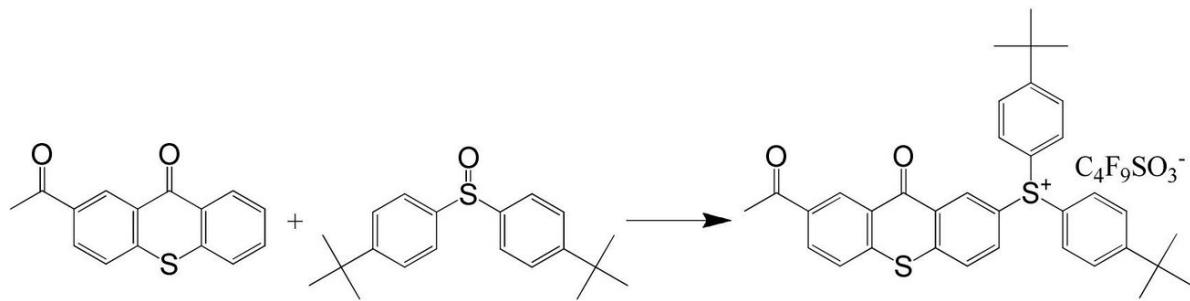
(合成例7) (7-アセチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジ-t-ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

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-9H-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33】



【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

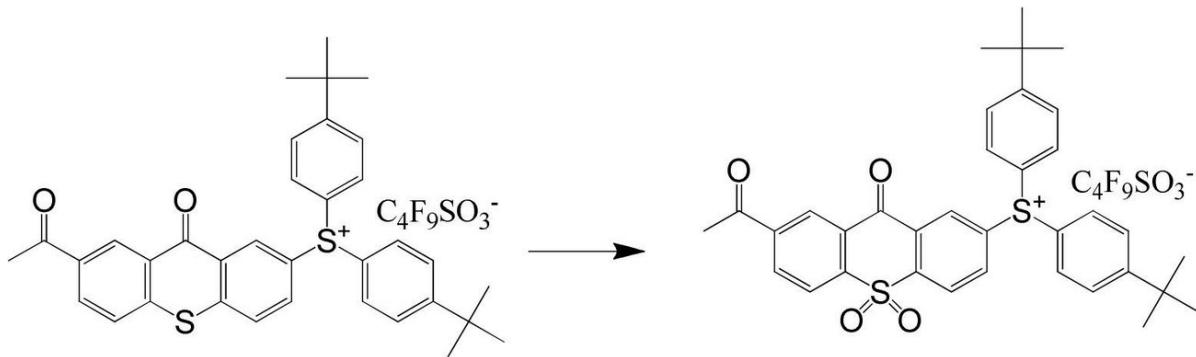
(6-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートに代わりに(7-アセチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジ-t-ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例5と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で7-アセチル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロチオキサンテン 2-イル)ジ-t-ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを得る。

40

【0204】

50

【化34】



10

【0205】

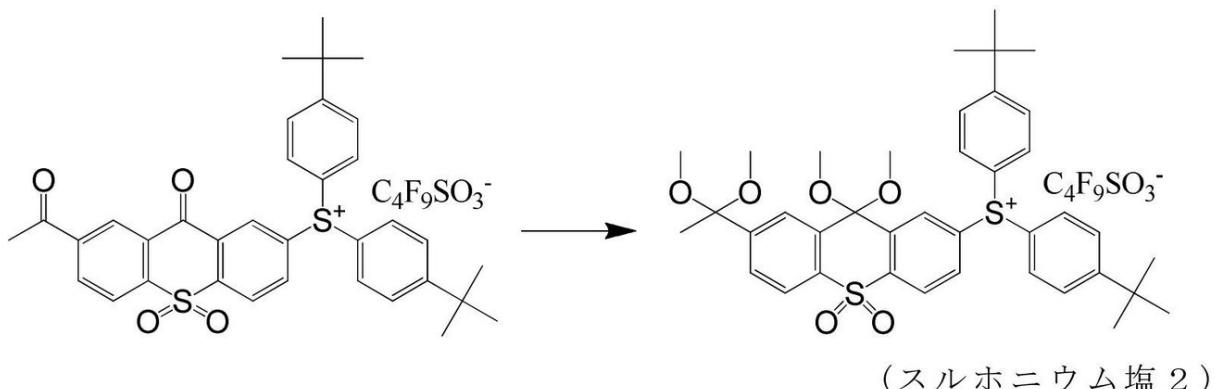
(合成例9)[7 - (1,1 - ジメトキシエチル) - 9,9 - ジメトキシ - 10,10 - ジオキソ - 9,10 - ジヒドロ - 10 - 6 - チオキサンテン 2 - イル]ジ - t - ブチルフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート(スルホニウム塩2)

(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 - 10 - 6 - 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35】



30

【0207】

<スルホニウム塩3の合成>

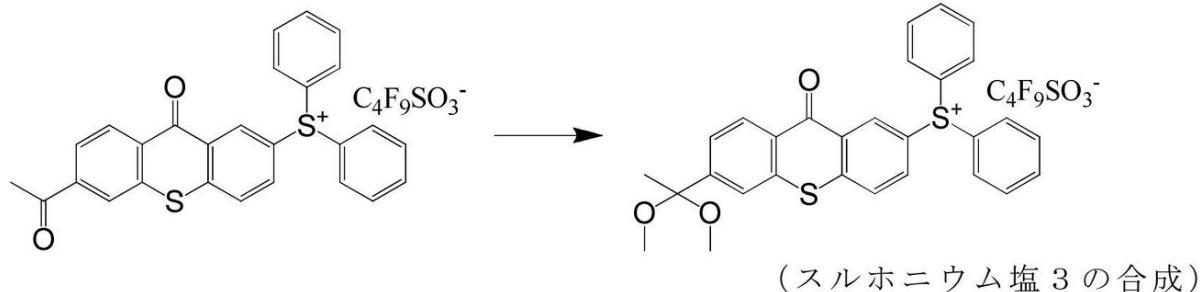
(合成例10)[6 - (1,1 - ジメトキシエチル) - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル]ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート(スルホニウム塩) (6 - アセチル - 9,10,10 - トリオキソ - 9,10 - ジヒドロチオキサンテン 2 - イル)ジフェニルスルホニウムに代わりに(6 - アセチル - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン 2 - イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例6と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより精製する事で[6 - (1,1 - ジメトキシ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

40

【0208】

50

【化36】



10

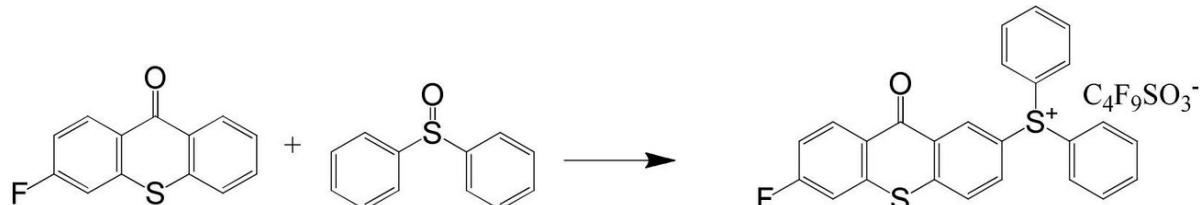
【0209】

<スルホニウム塩4の合成>

(合成例11) (6-フルオロ-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-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-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。

【0210】

【化37】



20

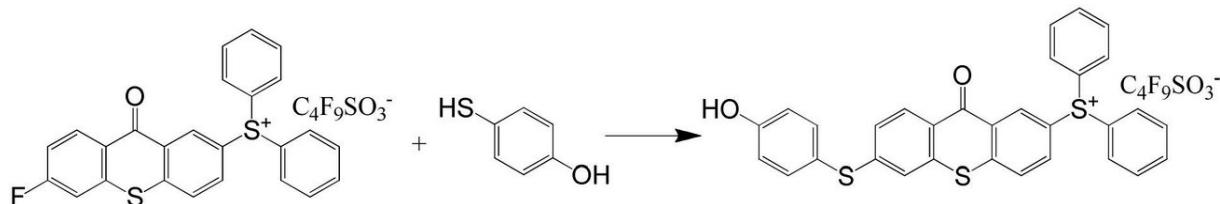
【0211】

(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-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の合成
合成例11で得られた(6-フルオロ-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3.0gをDMF15gに溶解する。該溶液に4-ヒドロキシチオフェノール1.2gと炭酸カリウム1.3gを添加して70℃で4時間攪拌する。攪拌後、純水50gを加えてさらに10分攪拌し、有機層を塩化メチレン60g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-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3.1g得る。

30

【0212】

【化38】



40

【0213】

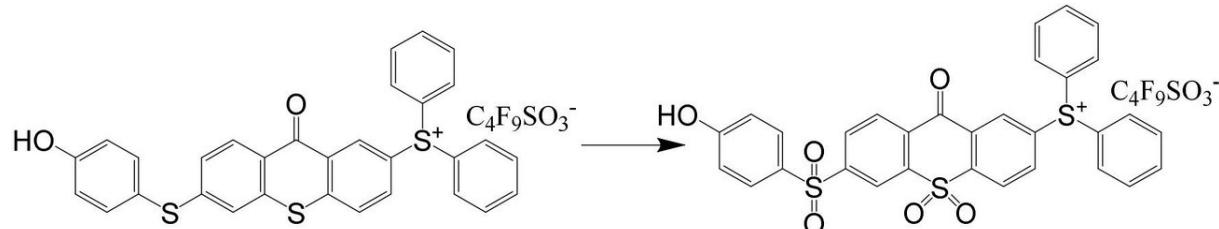
(合成例13)[6-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロ-10-チオキサンテン-2-イル]ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートの合成

50

(6 - アセトキシ - 9 - オキソ - 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[6 - (4 ヒドロキシフェニルスルフアニル) - 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 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。

【0214】

【化39】



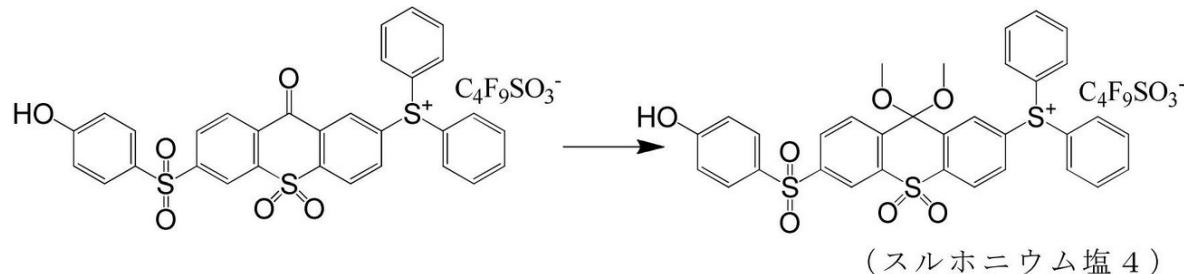
【0215】

(合成例 14)[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 - 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[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。

【0216】

【化40】



【0217】

<スルホニウム塩 5 の合成>

(合成例 15)(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 - 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。

【0218】

10

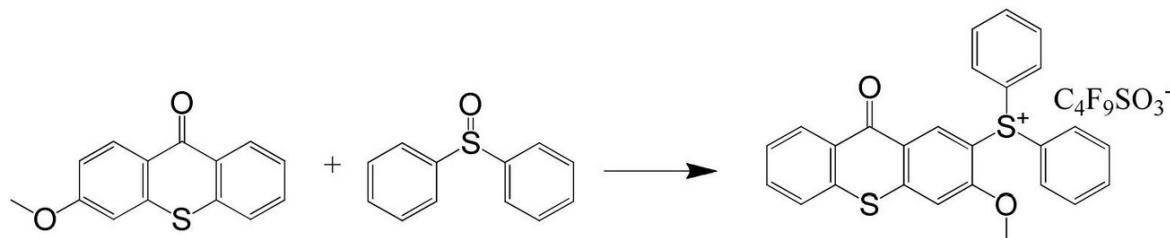
20

30

40

50

【化41】



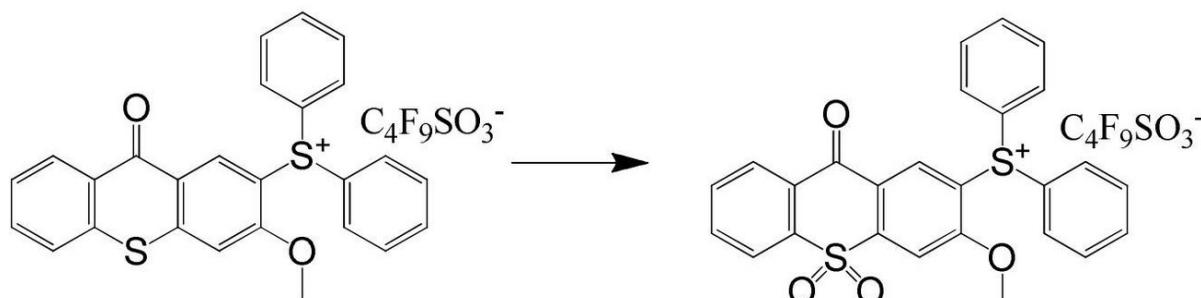
【0219】

(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

【0220】

【化42】



20

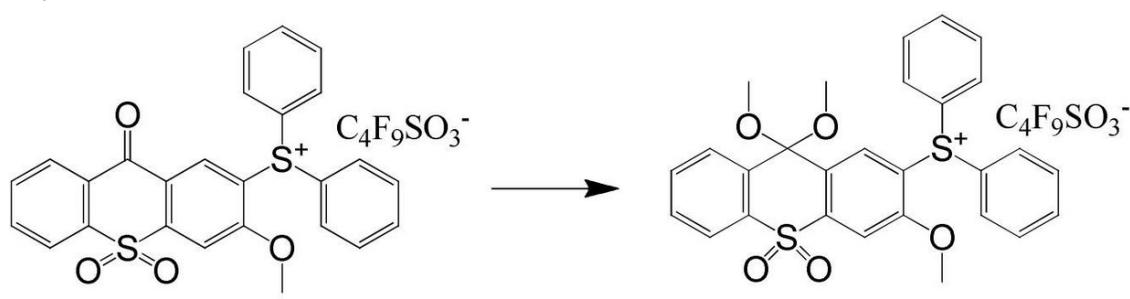
【0221】

(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-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-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得る。

30

【0222】

【化43】



(スルホニウム塩5)

40

50

【0223】

<スルホニウム塩6の合成>

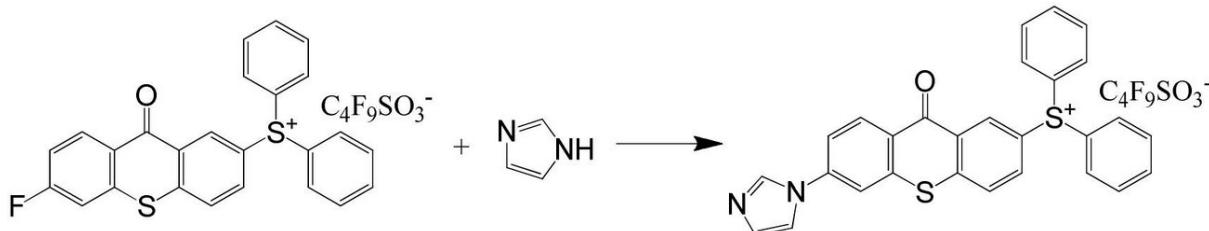
(合成例18)(6-イミダゾルイル-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

合成例7で得られた(6-フルオロ-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3.0gをDMF 15gに溶解する。該溶解液に4ヒドロキシチオフェノール1.2gと炭酸カリウム1.3gを添加して70で4時間攪拌する。攪拌後、純水50gを加えてさらに10分攪拌し、有機層を塩化メチレン60g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-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3.1g得る。

10

【0224】

【化44】



【0225】

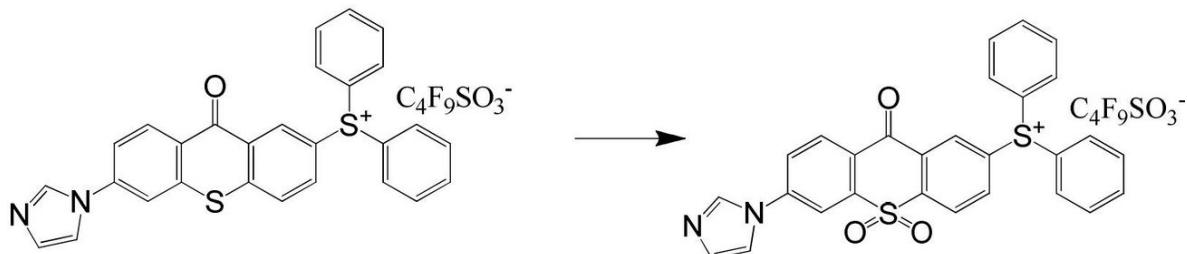
(合成例19)(6-イミダゾルイル-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロ-10-6-チオキサンテン 2-イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

(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(6-イミダゾルイル-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-9,10,10-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。

30

【0226】

【化45】



【0227】

(合成例20)(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-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6)の合成

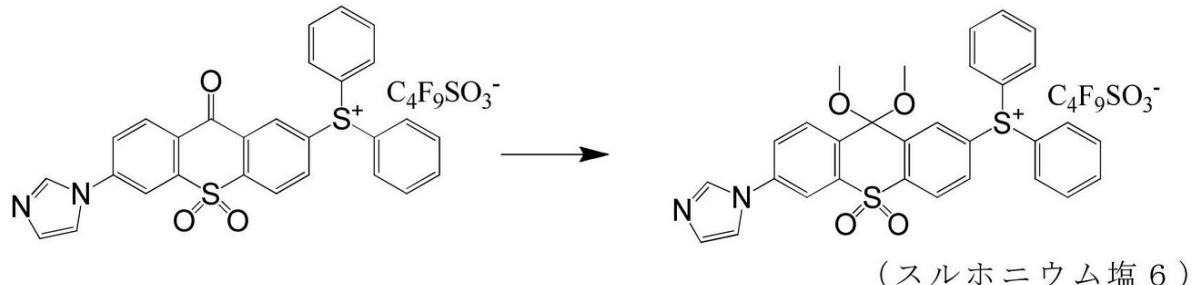
(6-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン 2-イル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートに代わりに[6-(4ヒドロキシフェニルスルホニル)-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロチオキサンテン 2-イル]ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例6と同様に

50

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】



【0229】

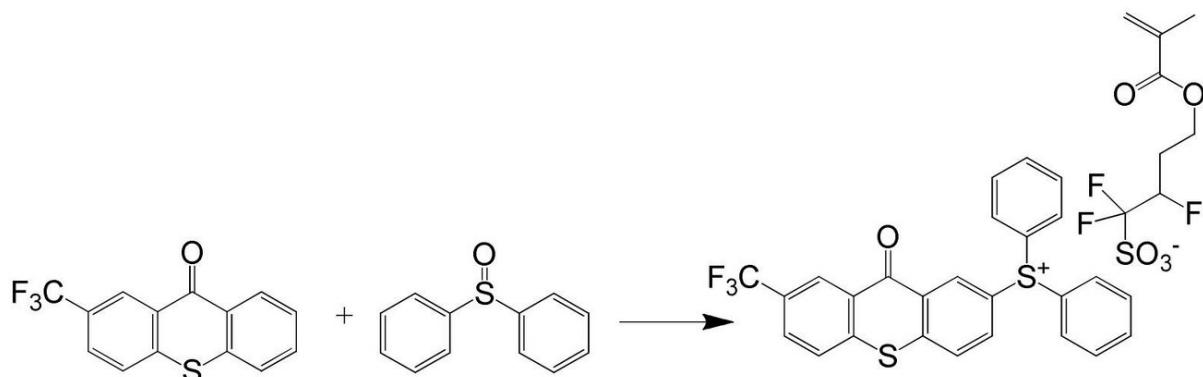
<スルホニウム塩7の合成>

(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

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】



【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

10

20

30

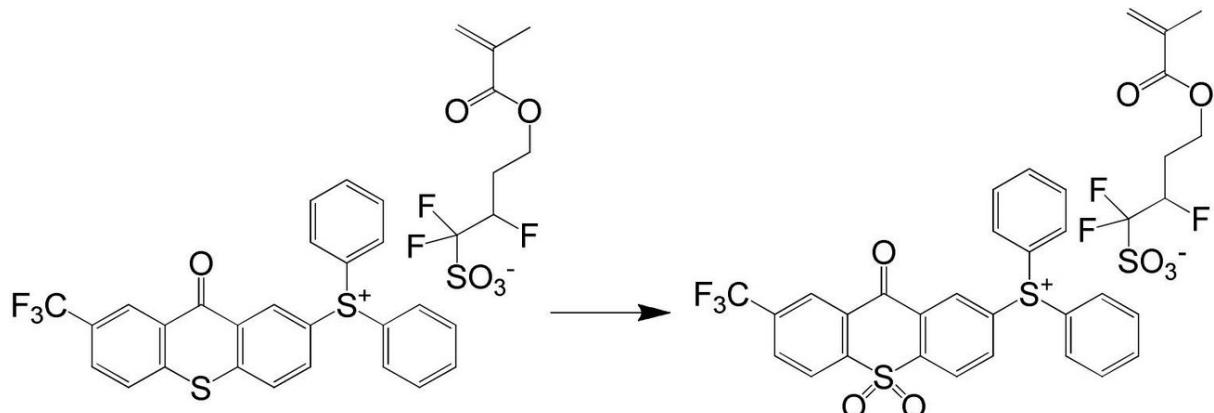
40

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。

【0232】

【化48】



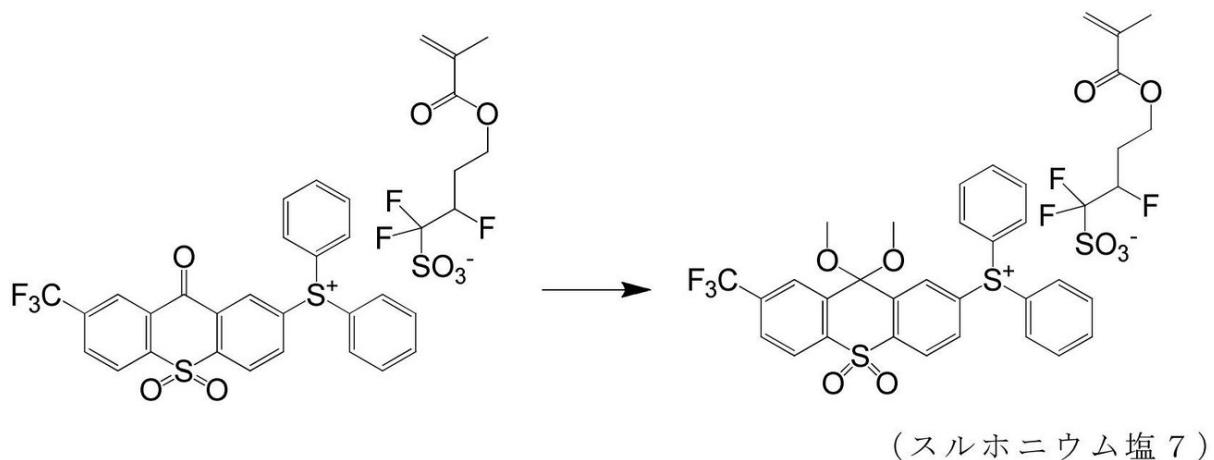
【0233】

(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 - 10 6 - 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

(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 - 10 6 - 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。

【0234】

【化49】



【0235】

<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

10

20

30

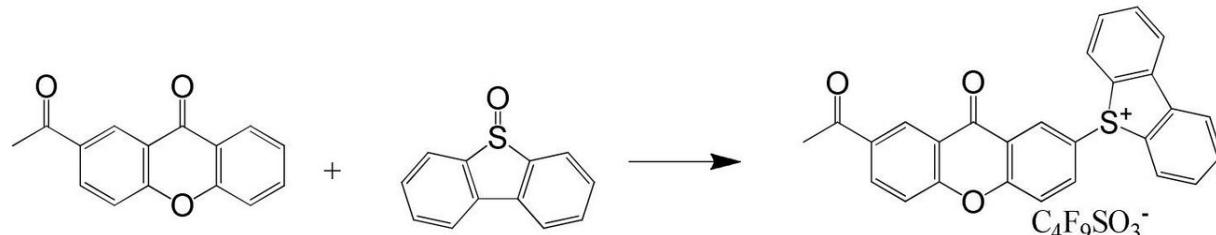
40

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 - 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】

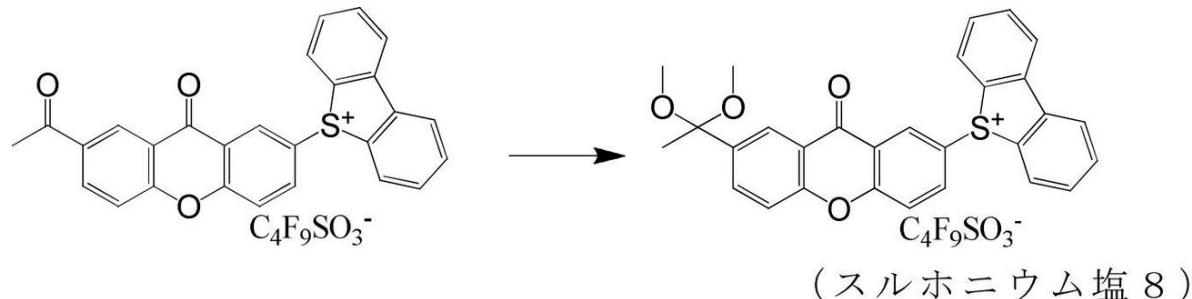
（合成例 25）[7 - (1,1 - ジメトキシエチル) - 9 - オキソ - 9H - キサンテン - 2 - イル]ジベンゾチオフェニウム ノナフルオロブタンスルホネート（スルホニウム塩 8）の合成

（7 - アセチル - 9 - オキソ - 9H - 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 - 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 - 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（スルホニウム塩 8）を得る。

20

【0238】

【化51】



30

（スルホニウム塩 8）

【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

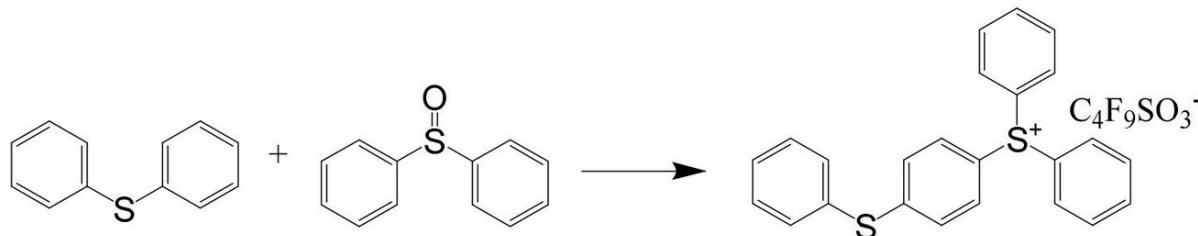
3 - アセトキシチオキサンテン - 9 - オンに代えてジフェニルスルフィドを用いること以外は上記合成例 4 と同様に合成を行い、カラムクロマトグラフィー（塩化メチレン / メタノール = 90 / 10（体積比））により精製する事で (4 - フェニルスルファニルフェニル)ジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネートを得る。

40

【0240】

50

【化52】



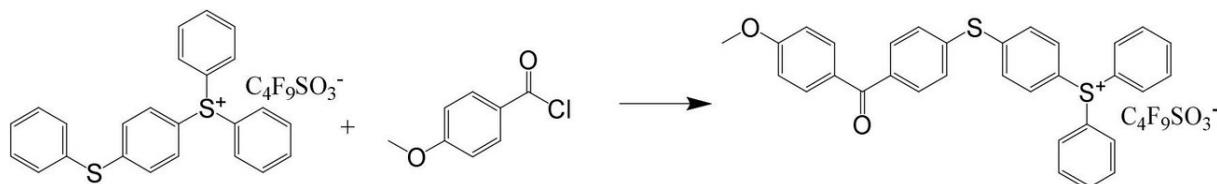
【0241】

(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

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2.5gと4-メトキシベンゾイルクロリド1.2gを塩化メチレン25gに溶解し、氷冷下で該溶解液に塩化アルミニウム0.8gを少しづつ添加して2時間攪拌する。攪拌後、氷冷下で純水15gを加えてさらに10分攪拌する。反応液を分液して純水10g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1.2g得る。

【0242】

【化53】



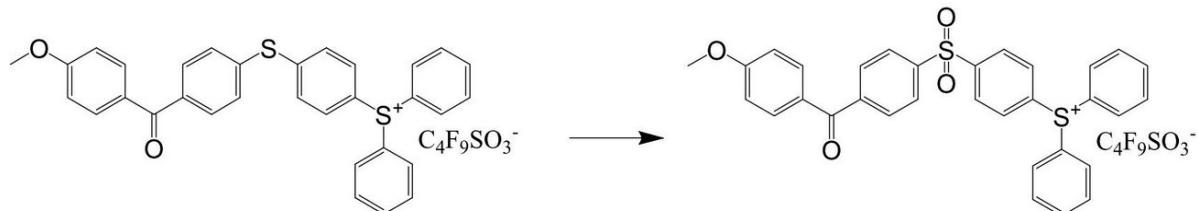
【0243】

(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

(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1.2g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1.1g得る。

【0244】

【化54】



【0245】

(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

10

20

30

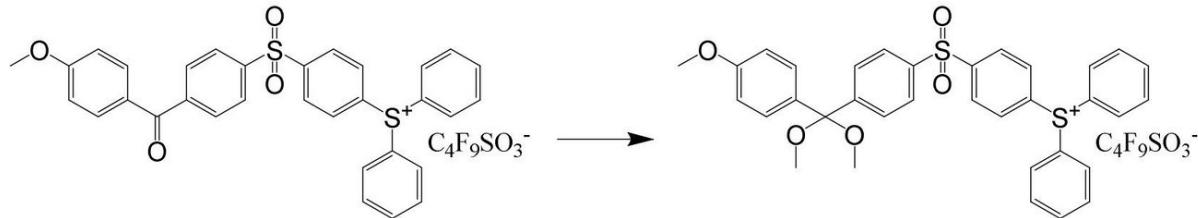
40

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)

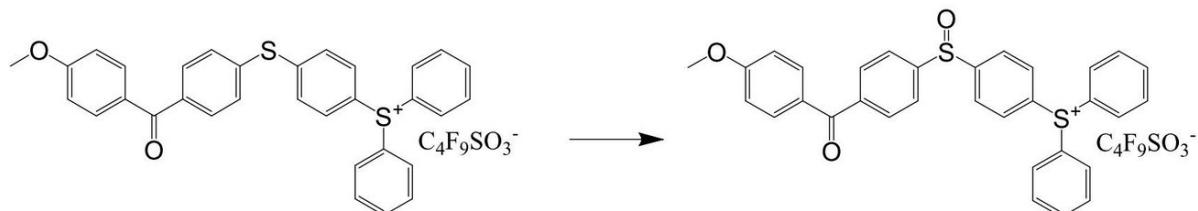
【0247】

<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 を少しづつ滴下し 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】

10

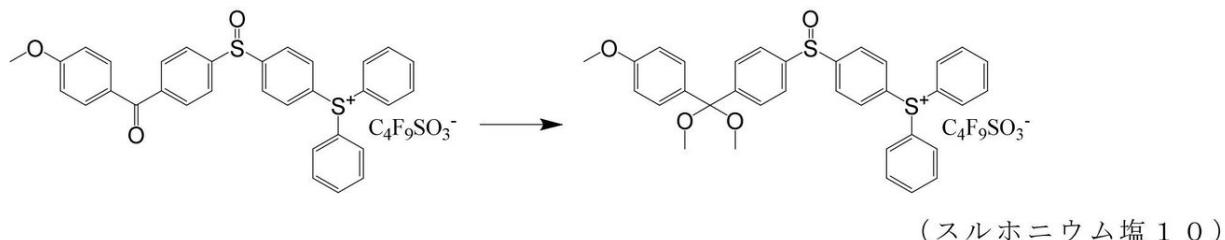
20

30

40

50

【化57】



【0251】

<ヨードニウム塩1の合成>

10

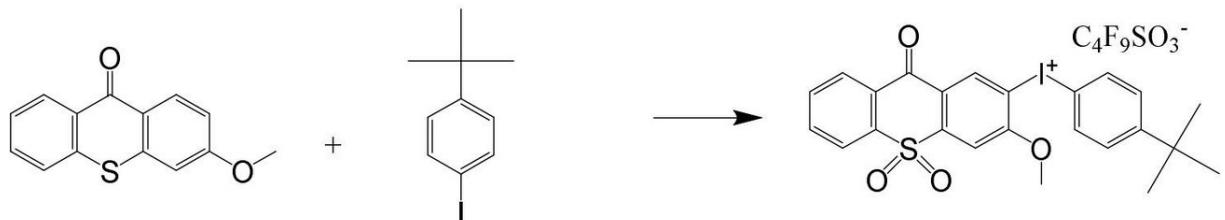
(合成例32)[3-メトキシ-9,10,10-トリオキソ-9,10-ジヒドロ-10
-チオキサンテン-2-イル)(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ
ブタンスルホネートの合成

硫酸16gに1-t-ブチル-4-ヨードベンゼン4gを加え、その後10以下で過硫酸カリウム10gを少しづつ加えて30分間攪拌する。攪拌後、3-メトキシチオキサンテン-9-オン3.7gを加えて25で3時間さらに攪拌する。攪拌後、10以下で純水30gを加え、その後、塩化メチレン40gとノナフルオロブタンスルホン酸カリウム5.7gを添加して25で2時間程度攪拌する。反応液を分液して純水30g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-10-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6.4g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。

20

【0252】

【化58】



30

【0253】

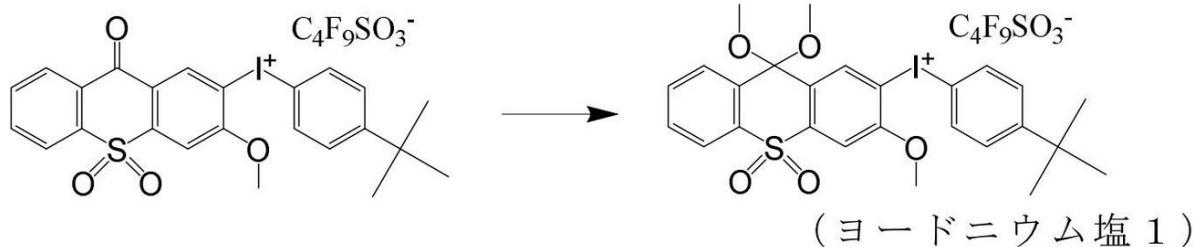
(合成例33)(3,9,9-トリメトキシ-10,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロ-
10-チオキサンテン-2-イル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンス
ルホネート(ヨードニウム塩1)の合成

(6-アセチル-9-オキソ-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(3-メトキシ-9,10,10-トリオキソ-
-9,10-ジヒドロ-10-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-10-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。

40

【0254】

【化59】



【0255】

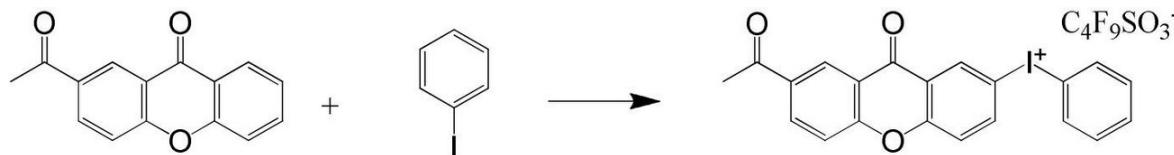
<ヨードニウム塩2の合成>

(合成例34) (7-アセチル-9-オキソ-9H-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-9H-キサンテン-9-オンを用いること以外は上記合成例32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(6-アセチル-9-オキソ-9H-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。

【0256】

【化60】



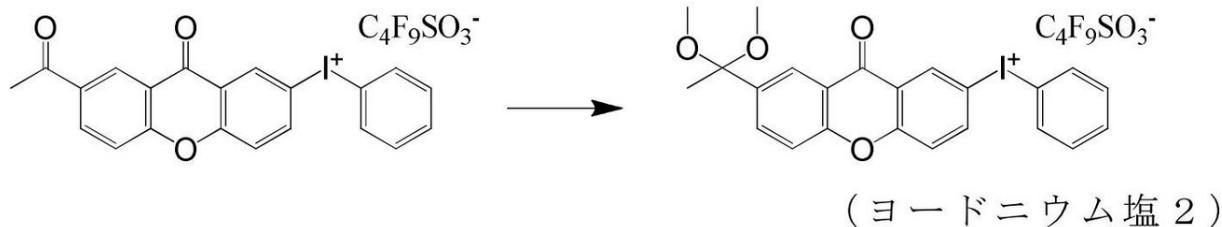
【0257】

(合成例35) [7-(1,1-ジメトキシエチル)-9-オキソ-9H-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-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(7-アセチル-9-オキソ-9H-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=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-9H-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。

【0258】

【化61】



【0259】

<ポリマーAの合成>

(合成例36) 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8000)8.0gと0.010gの35質量

10

20

30

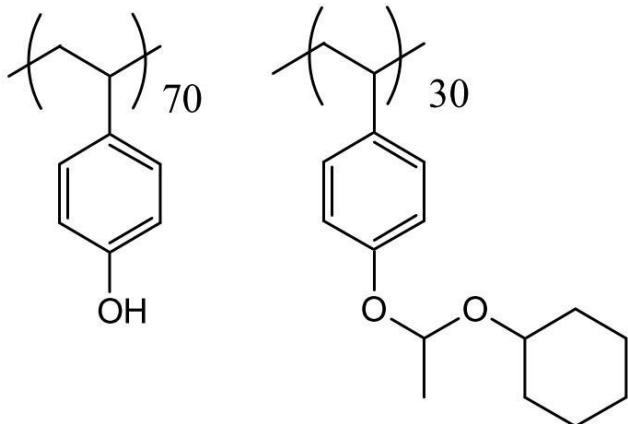
40

50

% 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 のシクロヘキシリ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 時間攪拌する。攪拌後、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】



10

20

(ポリマー A)

【0261】

<ポリマー C の合成>

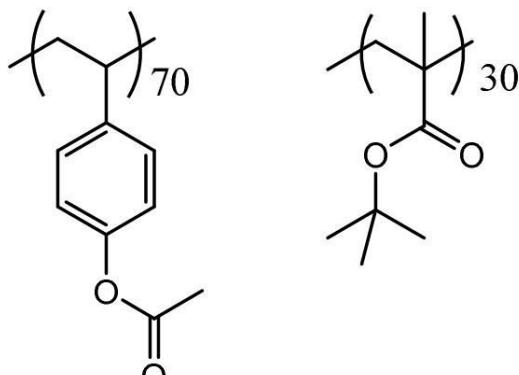
(合成例 37) ポリマー B の合成

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 時間攪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。

30

【0262】

【化63】



40

ポリマーB

50

【0263】

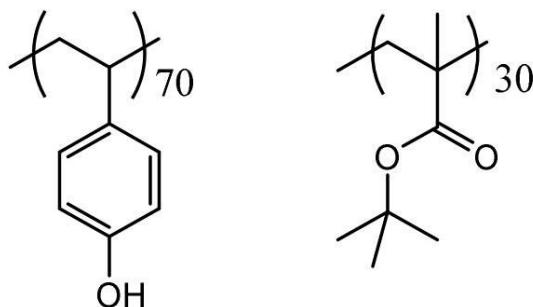
(合成例38) ポリマーCの合成

ポリマーBを6.0g、トリエチルアミン6.0g、メタノール6.0g及び純水1.5gを30g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時間攪拌する。その後25℃に冷却し、得られた溶液を30gのアセトンと30g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30g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4.3g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

【0264】

【化64】



20

ポリマーC

【0265】

<ポリマーDの合成>

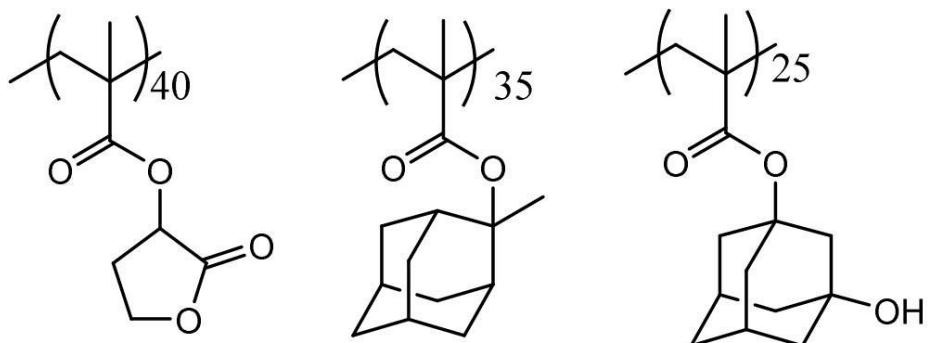
(合成例39) ポリマーDの合成

-メタクリルオキシ- -ブチロラクトン5.0gと、2-メチルアダマンタン-2-メタクリレート6.0gと、3-ヒドロキシアダマンタン-1-メタクリレート4.3gと、ジメチル-2',2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.51g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)26g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7.5gのPGMEAに4時間かけて滴下する。2時間攪拌した後、冷却する。冷却後に180g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70g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8.5g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

【0266】

【化65】



40

ポリマーD

【0267】

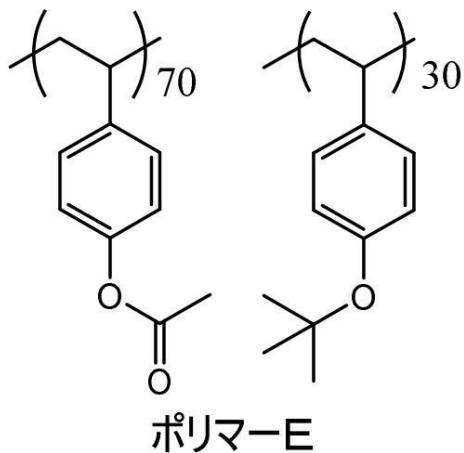
50

<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10.1g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】



10

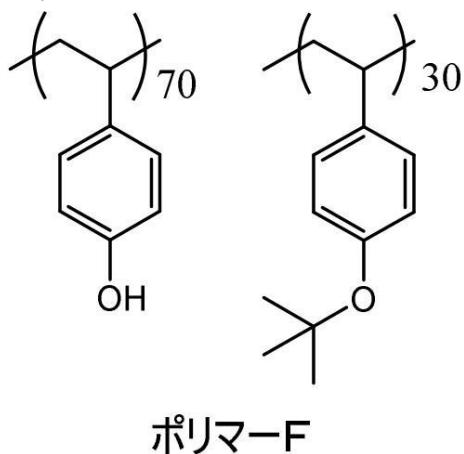
【0269】

<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4.1g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】



30

【0271】

<ポリマーGの合成>

(合成例42) ポリマーGの合成

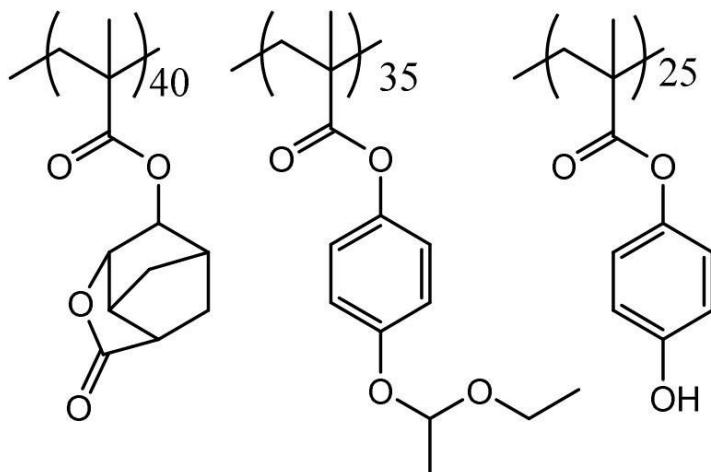
モノマーとして5-メタクリロイルオキシノルボルナン2,6-ラクトン5.5gと4-(1-エトキシエトキシ)フェニルメタクリレート6.2gと4-ヒドロキシフェニルメタクリレート4.4gを用いること以外は上記合成例53と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマーGを8.0g得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

【0272】

40

50

【化68】



10

ポリマーG

【0273】

<ポリマーIの合成>

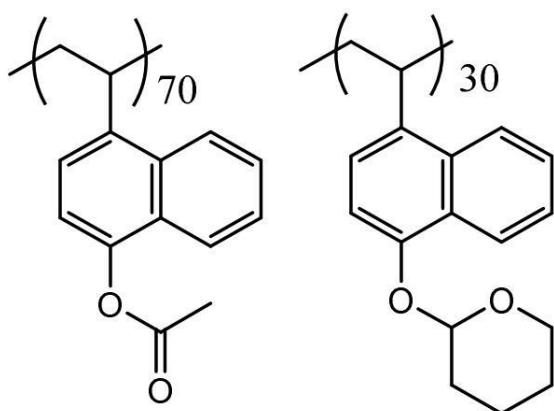
(合成例43) ポリマーHの合成

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51と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマーHを10.5g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

【0274】

【化69】



30

ポリマーH

【0275】

40

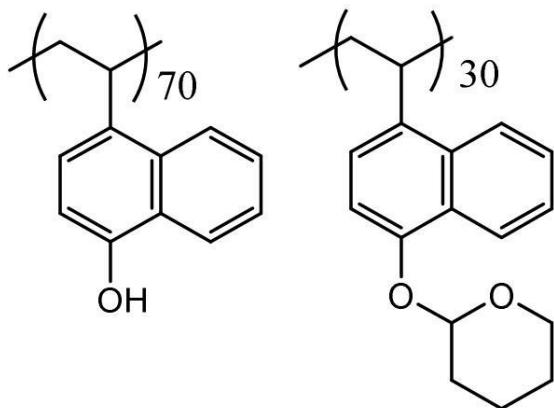
(合成例44) ポリマーIの合成

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4.3g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。

【0276】

50

【化70】



10

ポリマーI

【0277】

<ポリマーJの合成>

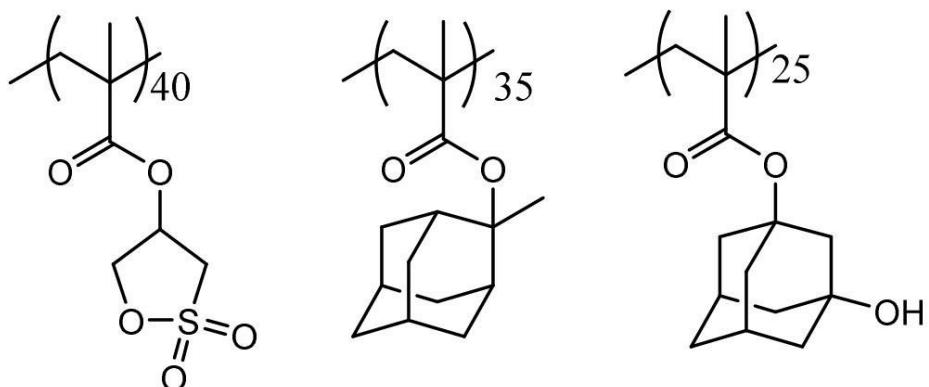
(合成例45) ポリマーJの合成

- 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 - プロパンスルトン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

【0278】

【化71】



30

ポリマーJ

【0279】

<ポリマーKの合成>

(合成例46) ポリマーKの合成

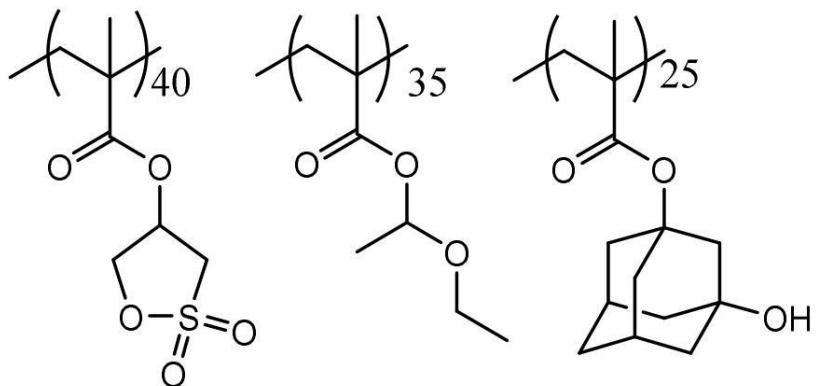
- メタクリルオキシ - - ブチロラクトンに代えて 2 - メタクリロイルオキシ - 1,3 - プロパンスルトンを用い、また、2 - メチルアダマンタン - 2 - メタクリレートを 1 - エトキシエチルメタクリレートを用いること以外は上記合成例53と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマーKを 8 . 2 g 得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

40

【0280】

50

【化72】



10

ポリマーK

【0281】

<ポリマーLの合成>

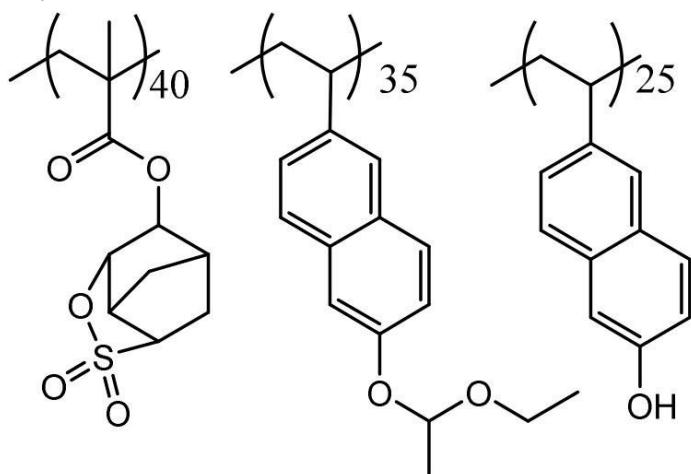
(合成例47) ポリマーLの合成

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7.2gと2-(1-エトキシエトキシ)-6-ビニルナフタレン5.9gと2-ヒドロキシ-6-ビニルナフタレン3.0g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Lを8.0g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

【0282】

【化73】



30

ポリマーL

【0283】

<ポリマーMの合成>

(合成例48) ポリマーMの合成

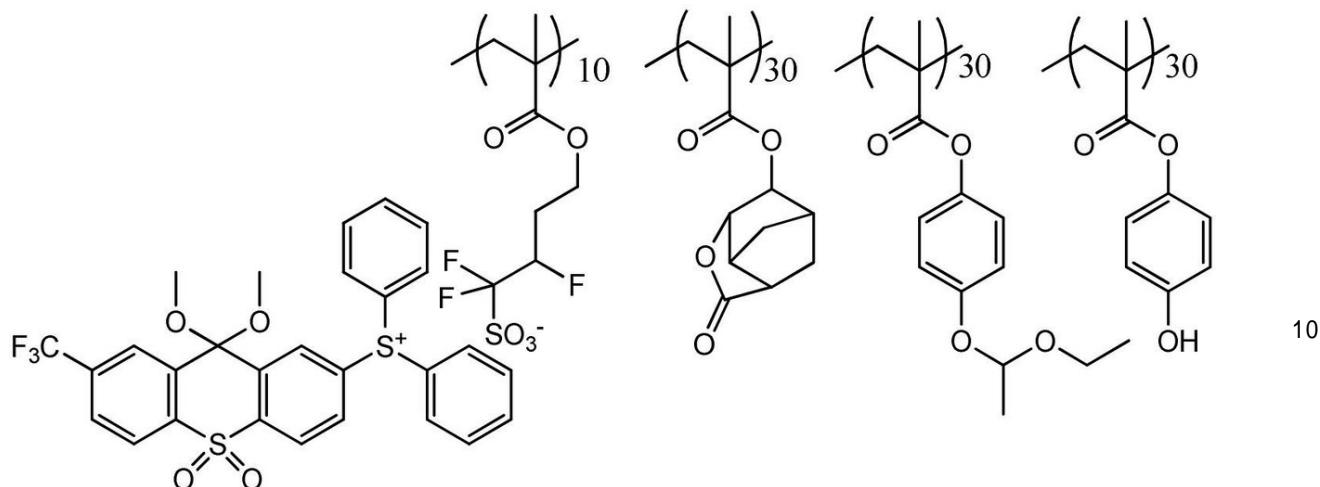
モノマーとして上記合成例23で得たスルホニウム塩7を4.7g、5-メタクリロイルオキシノルボルナン2,6-ラクトン3.9g、4-(1-エトキシエトキシ)フェニルメタクリレート4.2g、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート3.2g、を用いること以外は上記合成例53と同様の操作を行うことで下記式に示すポリマーMを7.8g得る。なお、本発明におけるポリマーの単位のモノマー比は下記に限定されない。

40

【0284】

50

【化74】



ポリマーM

【0285】

[実施例1～5及び比較例1～6]

20

<電子線感度評価1>

下記のようにしてサンプルを調製した。シクロヘキサノン3000mgに、上記ポリマーA、C及びDから選択されるいずれかの樹脂500mgと、光酸発生剤(PAG)として上記で合成したスルホニウム塩から適宜選択してそれぞれ0.036mmolと、酸拡散制御剤を0.0012mmolとの割合で添加してサンプルを調整した。

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。

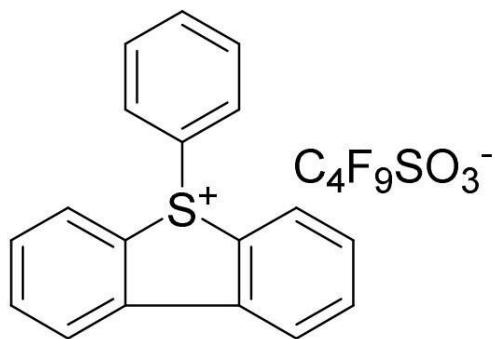
【0286】

30

40

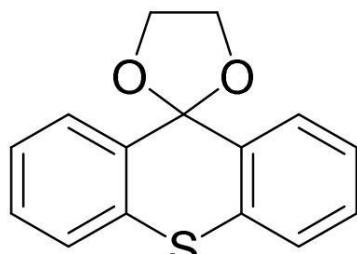
50

【化 7 5】



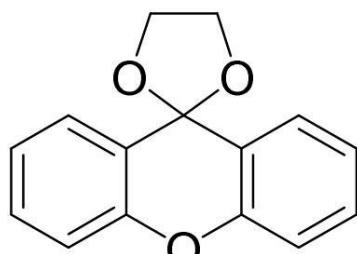
(スルホニウム塩 1 1)

10



(增感化合物 1)

20



(增感化合物 2)

(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をスピンドルコートする。スピンドルコート物を110°Cのホットプレート上で1分間プレベークすることで、厚さ200nm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、30keVの電子線により200nm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500mJ/cm²の露光量で全面露光し、次いで、ホットプレート上で110°C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2.38質量%水溶液、東京応化工業（株）製）を用いて1分間現像し、その後に純水でリノスすることで200nm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}[μC/cm²]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LWR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LWR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LWRは、スルホニウム塩11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100及びLWR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LWRは、数値が小さいほど優れた効果を有することを示す。

[0 2 8 9]

表2においては、比較例3の感度を100及びLWRを1として、それに対するサンプル（実施例6～10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100及びLWRを1として、それに対するサンプル（実施例11～16及び比較例6）の評価結果を相対値として算出した。

50

【0290】

【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		
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

【0291】

【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		
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 10	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

【0292】

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 11	増感化合物 1 100	1
比較例 6	ポリマ ーD	—	スルホニウム 塩 11	増感化合物 2 140	1

【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。

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。

【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す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。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 F	220/10	(2006.01)	F I		
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	C 0 8 F	220/10	
G 0 3 F	7/039	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	G 0 3 F	7/039	6 0 1
			G 0 3 F	7/004	5 0 1
			C 0 9 K	3/00	K

(56)参考文献

特開平 10 - 204083 (JP, A)
特開平 10 - 182634 (JP, A)
特開 2014 - 203062 (JP, A)
国際公開第 2017 / 188297 (WO, A1)
特開 2015 - 172741 (JP, A)
国際公開第 2018 / 074382 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB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)