

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7684278号
(P7684278)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 381/12 (2006.01)

C 0 7 C 381/12

C S P

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

C 0 7 F 7/18

Q

C 0 7 C 309/06 (2006.01)

C 0 7 C 309/06

C 0 7 F 9/535(2006.01)

C 0 7 F 9/535

C 0 7 F 5/02 (2006.01)

C 0 7 F 5/02

A

請求項の数 15 (全50頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-508074(P2022-508074)

(86)(22)出願日 令和3年1月4日(2021.1.4)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/000009

(87)国際公開番号 WO2021/186846

(87)国際公開日 令和3年9月23日(2021.9.23)

審査請求日 令和5年9月8日(2023.9.8)

(31)優先権主張番号 特願2020-46335(P2020-46335)

(32)優先日 令和2年3月17日(2020.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000106139

サンアプロ株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地

(74)代理人 100118061

弁理士 林 博史

(72)発明者 中尾 拓人

京都市東山区一橋野本町11番地 サン

アプロ株式会社内

(72)発明者 中村 友治

京都市東山区一橋野本町11番地 サン

アプロ株式会社内

審査官 早川 裕之

最終頁に続く

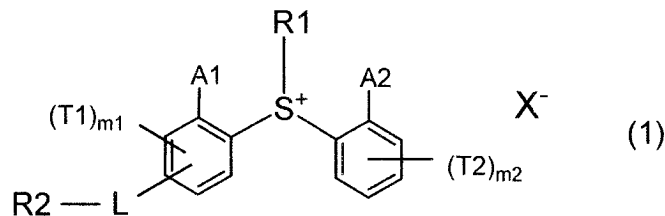
(54)【発明の名称】 スルホニウム塩、光酸発生剤、硬化性組成物およびレジスト組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩。

【化1】



10

[式(1)中、R1およびR2は互いに独立して炭素数6~14のアリール基を表し、これらのアリール基の水素原子の一部が置換基(t)で置換されていても良い。置換基(t)は、炭素数1~8のアルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、これら置換基(t)はR1およびR2に単結合で直接に、あるいは-SO-、-SO₂-、または-CO-で表される基の何れかを介して結合していても良い。A1およびA2は互いに独立して水素原子、炭素数3~7の分岐アルキル基、炭素数3~7の分岐アルコキシ基、トリメチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリルおよびトリイソプロピ

20

ルシリルより選ばれる炭素数 3 ~ 9 の 3 級シリル基、またはトリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、tert-ブチルジメチルシロキシおよびトリイソプロピルシロキシより選ばれる炭素数 3 ~ 9 の 3 級シロキシ基であり、ただし A 1 および A 2 が同時に水素原子ではない。T 1 および T 2 は互いに独立して炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシ基、トリメチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリルおよびトリイソプロピルシリルより選ばれる炭素数 3 ~ 9 のシリル基、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、tert-ブチルジメチルシロキシおよびトリイソプロピルシロキシより選ばれる炭素数 3 ~ 9 のシロキシ基を表す。m 1 及び m 2 はそれぞれ T 1、T 2 の数を表し、m 1 は 0 ~ 3 の整数、m 2 は 0 ~ 4 の整数である。L は - O -、- S -、- S O -、- S O₂ -、または - C O - で表される基であり、S は硫黄原子、O は酸素原子、C は炭素原子、X⁻ は一価の多原子アニオンを表す。]

10

【請求項 2】

A 1 および A 2 がそれぞれ tert-ブチル基、tert-ブトキシ基、トリメチルシロキシ基より選ばれる基である、請求項 1 に記載のスルホニウム塩。

【請求項 3】

L が - S -、- S O - または - S O₂ - で表される基であり、R 1 および R 2 が同一の基である請求項 1 または 2 に記載のスルホニウム塩。

【請求項 4】

X⁻ が M Y_a⁻、(R f)_b P F₆ - b⁻、R³_c B Y₄ - c⁻、R³_c G a Y₄ - c⁻、R⁴ S O₃⁻、(R⁴ S O₂)₃ C⁻ 又は (R⁴ S O₂)₂ N⁻ で表されるアニオン (M はリン原子、ホウ素原子、ヒ素原子又はアンチモン原子、Y はハロゲン原子、R f は水素原子の 80 モル% 以上がフッ素原子で置換されたアルキル基、P はリン原子、F はフッ素原子、R³ は少なくとも 1 個の水素原子がハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ニトロ基又はシアノ基で置換されたフェニル基、B はホウ素原子、G a はガリウム原子、R⁴ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基、S はイオウ原子、O は酸素原子、C は炭素原子、N は窒素原子を表し、a は 4 ~ 6 の整数、b は 1 ~ 5 の整数、c は 1 ~ 4 の整数を表す。) である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のスルホニウム塩。

20

【請求項 5】

X⁻ が、S b F₆⁻、P F₆⁻、B F₄⁻、(C F₃ C F₂)₃ P F₃⁻、(C F₃ C F₂ C F₂ C F₂)₃ P F₃⁻、(C₆ F₅)₄ B⁻、(C₆ H₅) (C₆ F₅)₃ B⁻、((C F₃)₂ C₆ H₃)₄ B⁻、(C₆ F₅)₄ G a⁻、((C F₃)₂ C₆ H₃)₄ G a⁻、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロプタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン又は p-トルエンスルホン酸アニオンで表されるアニオンである請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のスルホニウム塩。

30

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のスルホニウム塩を含有することを特徴とする光酸発生剤。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の光酸発生剤とカチオン重合性化合物とを含んでなるエネルギー線硬化性組成物。

40

【請求項 8】

請求項 7 に記載のエネルギー線硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化体。

【請求項 9】

請求項 6 に記載の光酸発生剤を含んでなる成分 (A) と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂である成分 (B) とを含んでなる、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 10】

酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂である成分 (B) がノボラック

50

樹脂（B1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（B2）、およびアクリル樹脂（B3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含んでなるものである、請求項9に記載の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項11】

アルカリ可溶性樹脂（C）及び酸拡散制御剤（D）を更に含んでなる、請求項9または10に記載の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項12】

請求項9～11の何れかに記載の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなる膜厚5～150μmのフォトレジスト層を支持体上に積層してフォトレジスト積層体を得る積層工程と、該フォトレジスト積層体に部位選択的に光又は放射線を照射する露光工程と、該露光工程後にフォトレジスト積層体を現像してレジストパターンを得る現像工程と、を含むことを特徴とするレジストパターンの作製方法。

10

【請求項13】

請求項6に記載の光酸発生剤を含んでなる成分（E）と、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である成分（F）と、架橋剤成分（G）とを含んでなる、化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物。

【請求項14】

更に架橋微粒子成分（H）を含んでなる、請求項13に記載の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物。

【請求項15】

請求項13または14に記載の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第1にスルホニウム塩に関し、第2に、光酸発生剤に、より詳しくは、光、電子線又はX線等の活性エネルギー線を作用させてカチオン重合性化合物を硬化する際に好適な特定のスルホニウム塩を含有する光酸発生剤に関する。本発明は、第3に、当該光酸発生剤を含有する硬化性組成物及びこれを硬化させて得られる硬化体に関する。本発明は、第4に、当該光酸発生剤を含有する化学増幅型のポジ型フォトレジスト組成物、及びこれをを用いたレジストパターンの作製方法に関する。本発明は、第5に、当該光酸発生剤を含有する化学増幅型の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物及びこれを硬化させて得られる硬化体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

光酸発生剤とは、光、電子線またはX線等の活性エネルギー線を照射することにより分解して酸を発生する化合物の総称であり、活性エネルギー線照射により発生した酸を活性種として、重合、架橋、脱保護反応等様々な反応に使用されている。

具体的には、塗料、接着、光造形といった分野でのカチオン重合性化合物の重合や、電子部品の製造や半導体素子形成におけるフォトリソグラフィ（フェノール樹脂と架橋剤存在下での架橋反応、さらにはアルカリ可溶性樹脂に保護基を導入したポリマーの酸触媒脱保護反応）などが挙げられる。

40

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電子部品の製造や半導体素子形成が盛んに行われているが、特に半導体のパッケージなどの各種精密部品の製造には活性エネルギー線としてi線（波長365nmの光線）が広く用いられている。これは、照射光源として廉価であり、かつ良好な発光強度を示す中圧・高圧水銀灯が利用できるためである。

また、フォトリソグラフィ以外の塗料、接着、光造形といった分野でも中圧・高圧水銀灯が最も一般的に使用されており、最近ではLEDランプが省エネ、高寿命といった利点から利用されてきている。従来のi線領域（360nm～390nm）に発光波長がある

50

LEDランプだけでなく、より光透過性の高いh線領域(400nm~420nm)や可視光領域といった長波長のLEDランプも使用されてきており、光酸発生剤に必要な感光波長は多岐に渡る。

【0003】

既存の光酸発生剤のうち、トリアリールスルホニウム塩(特許文献1)、ナフタレン骨格を有するフェナシルスルホニウム塩(特許文献2)及びジアルキルベンジルスルホニウム塩(特許文献3)は、光感応性が著しく低く、感応性を高めるために増感剤の併用が必要となる。しかしながら増感剤は樹脂や光酸発生剤との相溶性が低いものが多く、使用が制限されるケースがある。特許文献4~7に記載のトリアリールスルホニウム塩は、共役系の拡張により、i線やh線、または可視光線の光吸収を大きくすることで、増感剤を併用することなく光感応性を高めている。しかしながら、光吸収が大きい場合には硬化性組成物やフォトレジスト組成物とした際、照射した光が組成物の表面でのみ強く吸収されてしまい、深部にまで光が透過しないことで反応性不良となるケースがある。そのため理想的には光吸収を上げることなく、高い光感応性を有する光酸発生剤が望まれている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開昭50-151997号公報

【文献】特開平9-118663号公報

【文献】特開平2-178303号公報

【文献】特開平10-287643号公報

【文献】特表2009-533377号公報

【文献】特開2010-215616号公報

【文献】特開2018-24598号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の背景において、本発明の第1の目的は、光吸収を大きく上げることなく、高い光感応性を有する新たなスルホニウム塩を提供することである。

本発明の第2の目的は、高い光感応性を有し、かつエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物との配合物において貯蔵安定性の優れた、スルホニウム塩を含んでなる新たな光酸発生剤を提供することである。

30

本発明の第3の目的は、上記光酸発生剤を利用したエネルギー線硬化性組成物及び硬化体を提供することである。

本発明の第4の目的は、上記光酸発生剤を利用した化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物及びその製造方法を提供することである。

本発明の第5の目的は、上記光酸発生剤を利用した化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物及びその硬化体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

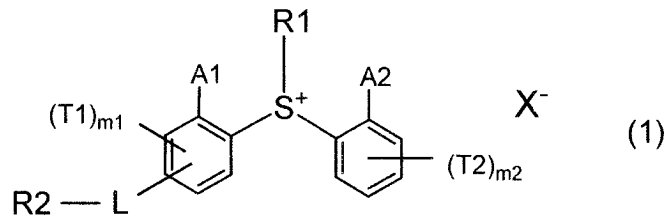
本発明者らは、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を合成し、それが上記の各目的に好適であることを見出した。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を提供する。

【0007】

40

【化 1】



10

【0008】

[式(1)中、R1およびR2は互いに独立して炭素数6~14のアリール基を表し、これらのアリール基の水素原子の一部が置換基(t)で置換されていても良い。置換基(t)は、炭素数1~8のアルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、これら置換基(t)はR1およびR2に単結合で直接に、あるいは-SO-、-SO₂-、または-CO-で表される基の何れかを介して結合していても良い。A1およびA2は互いに独立して水素原子、炭素数3~7の分岐アルキル基、炭素数3~7の分岐アルコキシ基、炭素数3~9の3級シリル基、または炭素数3~9の3級シロキシ基であり、ただしA1およびA2が同時に水素原子ではない。T1およびT2は互いに独立して炭素数1~7のアルキル基、炭素数1~7のアルコキシ基、炭素数3~9のシリル基、炭素数3~9のシロキシ基を表す。m1及びm2はそれぞれT1、T2の数を表し、m1は0~3の整数、m2は0~4の整数である。Lは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、または-CO-で表される基であり、Sは硫黄原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、X⁻は一価の多原子アニオンを表す。]

20

【0009】

また本発明は、上記のスルホニウム塩を含有することを特徴とする光酸発生剤である。

【0010】

また本発明は、上記光酸発生剤とカチオン重合性化合物とを含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物である。

【0011】

更に本発明は、上記エネルギー線硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化体である。

30

【0012】

更に本発明は、上記光酸発生剤と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂である成分(B)とを含有することを特徴とする、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物である。

【0013】

更に本発明は、上記の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなる膜厚5~150μmのフォトレジスト層を積層してフォトレジスト積層体を得る積層工程と、該フォトレジスト積層体に部位選択的に光又は放射線を照射する露光工程と、該露光工程後にフォトレジスト積層体を現像してレジストパターンを得る現像工程と、を含むことを特徴とするレジストパターンの作製方法である。

40

【0014】

更に本発明は、上記光酸発生剤と、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である成分(F)と、架橋剤成分(G)とを含有することを特徴とする、化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物である。

【0015】

更に本発明は、上記いずれかの化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化体である。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 6 】

本発明のスルホニウム塩は、可視光、紫外線、電子線及びX線等の活性エネルギー線に対する光感応性に優れ、溶媒やエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物への相溶性が高く、エポキシ化合物等のカチオン重合性化合物との配合物において貯蔵安定性が優れる。また、本発明のスルホニウム塩は紫外光の光吸収を上げることなく高い光感応性を有するため、硬化性組成物やフォトレジスト組成物とした際の透過性および反応性が優れる。

本発明の光酸発生剤は、カチオン重合性化合物の硬化に用いるとき、紫外光、特にi線およびh線の作用による硬化性に優れており、増感剤を用いなくても、カチオン重合性化合物を硬化させることができる。

本発明のエネルギー線硬化性組成物は、上記の光酸発生剤を含有するため、紫外光で硬化させることができる。また、本発明のエネルギー線硬化性組成物は、貯蔵安定性が高く、増感剤を用いる必要がないことから、コスト及び作業性に優れる。さらに、本発明のエネルギー線硬化性組成物は、紫外光の透過性が高いため、厚膜での硬化性にも優れている。

10

本発明の硬化体は、増感剤を用いずに得ることができるため、増感剤の残存に起因する着色や劣化という問題がない。

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、上記の光酸発生剤を含有するため、i線およびh線に対して高感度なレジスト（従来のものに比べ低露光量でパターン形成が可能）を得ることが可能である。また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、貯蔵安定性が高く、レジストパターン形状が良好である。さらに本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、紫外光の透過性が高いため、厚膜での光反応性（感度）にも優れている。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

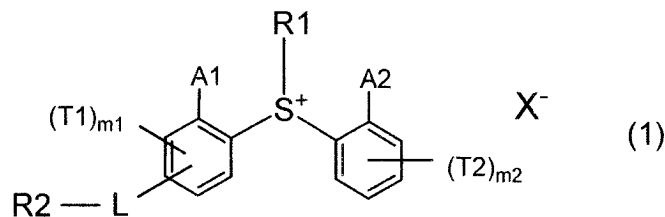
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

本発明の光酸発生剤に含まれるスルホニウム塩は、下記式（1）で表される。

【 0 0 1 9 】

【 化 2 】



30

【 0 0 2 0 】

[式（1）中、R1およびR2は互いに独立して炭素数6～14のアリール基を表し、これらのアリール基の水素原子の一部が置換基（t）で置換されていても良い。置換基（t）は、炭素数1～8のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、これら置換基（t）はR1およびR2に単結合で直接に、あるいは-SO-、-SO₂-、または-CO-で表される基の何れかを介して結合していても良い。A1およびA2は互いに独立して水素原子、炭素数3～7の分岐アルキル基、炭素数3～7の分岐アルコキシ基、炭素数3～9の3級シリル基、または炭素数3～9の3級シロキシ基であり、ただしA1およびA2が同時に水素原子ではない。T1およびT2は互いに独立して炭素数1～7のアルキル基、炭素数1～7のアルコキシ基、炭素数3～9のシリル基、炭素数3～9のシロキシ基を表す。m1及びm2はそれぞれT1、T2の数を表し、m1は0～3の整数、m2は0～4の整数である。Lは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、または-CO-で表

40

50

される基であり、Sは硫黄原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、X⁻は一価の多原子アニオンを表す。]

【0021】

R1およびR2のうち、アリール基としては、炭素数6～14のアリール基（フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ピフェニル、ナフチル、フルオレニル、フルオレノニル、アントラセニル、アントラキノニル等）等が挙げられる。

【0022】

R1およびR2は、それぞれ同一であっても異なってもよく、一部異なってもよいが、同一が好ましい。

【0023】

R1およびR2のアリール基は水素原子の一部が置換基（t）で置換されていてもよく、この置換基（t）としては、炭素数1～8のアルキル基、または炭素数6～10のアリール基であり、これら置換基（t）はR1およびR2に単結合で直接に、あるいは-SO₂-、-SO₂-、または-CO-で表される基の何れかを介して結合していても良い。

【0024】

置換基（t）のうち、炭素数1～8のアルキル基としては、直鎖アルキル基（メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチルおよびn-オクチル等）、分岐アルキル基（イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル等）、及びシクロアルキル基（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル等）等が挙げられる。

【0025】

置換基（t）のうち、炭素数6～10のアリール基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニルおよびナフチル等が挙げられる。

【0026】

A1およびA2のうち、炭素数3～7の分岐アルキル基としては、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチルおよびイソヘキシル等が挙げられる。

【0027】

A1およびA2のうち、炭素数3～7の分岐アルコキシ基としては、イソプロポキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシおよびtert-ブトキシ等が挙げられる。

【0028】

A1およびA2のうち、炭素数3～9の3級シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリルおよびトリイソプロピルシリル等が挙げられる。

【0029】

A1およびA2のうち、炭素数3～9の3級シロキシ基としては、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、tert-ブチルジメチルシロキシおよびトリイソプロピルシロキシ等が挙げられる。

【0030】

A1およびA2は、それぞれ同じであっても異なってもよいが、同時に水素原子ではない。好ましくは、A1またはA2のうち、少なくとも一方がtert-ブチル基、tert-ブトキシ基およびトリメチルシロキシ基より選ばれる基であり、さらに好ましくは、工業原料入手の観点からtert-ブチル基である。

【0031】

T1およびT2のうち、炭素数1～7の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、ペンチルおよびベンジル等）、分岐アルキル基（イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチルおよびイソヘキシル等）およ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。

10

20

30

40

50

【0032】

T1およびT2のうち、炭素数1～7のアルコキシ基としては、直鎖又は分枝鎖アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシおよびヘキシルオキシ等）等が挙げられる。

【0033】

T1およびT2のうち、炭素数3～9のシリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリルおよびトリイソプロピルシリル等が挙げられる。

【0034】

T1およびT2のうち、炭素数3～9のシロキシ基としては、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、tert-ブチルジメチルシロキシおよびトリイソプロピルシロキシ等が挙げられる。

10

【0035】

T1およびT2は、それぞれ同じであっても異なってもよく、一部異なってもよい。

【0036】

m1はT1の数を表し、0～3の整数であり、好ましくは0～2、さらに好ましくは0又は1である。m2はT2の数を表し、0～4の整数であり、好ましくは0～2である。

【0037】

Lは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、又は-CO-で表される基であり、好ましくは-S-、-SO-、又は-SO₂-である。

20

Sは硫黄原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子を表す。

【0038】

X⁻は、一価の多原子アニオンであれば制限がなく、本発明のスルホニウム塩に活性エネルギー線（可視光、紫外線、電子線及びX線等）を照射することにより発生する酸（HX）に対応するアニオンであるが、MY_a⁻、(R^f)_bPF_{6-b}⁻、R^{3c}BY_{4-c}⁻、R^{3c}GaY_{4-c}⁻、R⁴SO₃⁻、(R⁴SO₂)₃C⁻又は(R⁴SO₂)₂N⁻で表されるアニオンが好ましい。

【0039】

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

30

【0040】

R^fは、水素原子の80モル%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基（炭素数1～8のアルキル基が好ましい。）を表す。フッ素置換によりR^fとするアルキル基としては、直鎖アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びオクチル等）、分岐鎖アルキル基（イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル等）及びシクロアルキル基（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等）等が挙げられる。R^fにおいてこれらのアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換されている割合は、もとのアルキル基が有していた水素原子のモル数に基づいて、80モル%以上が好ましく、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。フッ素原子による置換割合がこれら好ましい範囲にあると、スルホニウム塩の光感応性がさらに良好となる。特に好ましいR^fとしては、CF₃-、CF₃CF₂-、(CF₃)₂CF-、CF₃CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂-、(CF₃)₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂(CF₃)CF-及び(CF₃)₃C-が挙げられる。b個のR^fは、相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なってもよい。

40

【0041】

Pは、リン原子、Fは、フッ素原子を表す。

【0042】

R³は、水素原子の一部が少なくとも1個の元素又は電子求引基で置換されたフェニル基を表す。そのような1個の元素の例としては、ハロゲン原子が含まれ、フッ素原子、塩

50

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R³は相互に独立であり、従って、互いに同一でも異なってもよい。

【0043】

Bは、ホウ素原子、Gaは、ガリウム原子を表す。

【0044】

R⁴は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を表し、アルキル基及びパーフルオロアルキル基は直鎖、分岐鎖状又は環状のいずれでもよく、アリール基は無置換であっても、置換基を有していてもよい。

10

【0045】

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

【0046】

MY_a⁻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。

【0047】

(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⁻、(CF₃CF₂CF₂)₂PF₄⁻、(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻及び(CF₃CF₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち、(CF₃CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF)₃PF₃⁻、((CF₃)₂CF)₂PF₄⁻、((CF₃)₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻及び((CF₃)₂CF₂CF₂)₂PF₄⁻で表されるアニオンが好ましく、(CF₃CF₂)₃PF₃⁻、(CF₃CF₂CF₂CF₂)₃PF₃⁻、が特に好ましい。

20

【0048】

R³_cBY_{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、(C₆F₅)₄B⁻、(C₆H₅)(C₆F₅)₃B⁻及び((CF₃)₂C₆H₃)₄B⁻で表されるアニオンが好ましい。

30

【0049】

R³_cGaY_{4-c}⁻で表されるアニオンとしては、(C₆F₅)₄Ga⁻、((CF₃)₂C₆H₃)₄Ga⁻、(CF₃C₆H₄)₄Ga⁻、(C₆F₅)₂GaF₂⁻、C₆F₅GaF₃⁻及び(C₆H₃F₂)₄Ga⁻で表されるアニオン等が挙げられる。これらのうち、(C₆F₅)₄Ga⁻及び((CF₃)₂C₆H₃)₄Ga⁻で表されるアニオンが好ましい。

40

【0050】

R⁴SO₃⁻で表されるアニオンとしては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロフェニルスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、エタンスルホン酸アニオン、プロパンスルホン酸アニオン及びブタンスルホン酸アニオン等が挙げられる。これらのうち、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、カンファー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

50

スルホン酸アニオンが好ましい。

【0051】

$(R^4SO_2)_3C^-$ 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。

【0052】

$(R^4SO_2)_2N^-$ 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。

【0053】

一価の多原子アニオン (X^-) としては、 MY_a^- 、 $(R^f)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^3_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^3_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^4SO_3^-$ 、 $(R^4SO_2)_3C^-$ 又は $(R^4SO_2)_2N^-$ で表されるアニオン以外に、過ハロゲン酸イオン (ClO_4^- 、 BrO_4^- 等)、ハロゲン化スルホン酸イオン (FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 等)、硫酸イオン ($CH_3SO_4^-$ 、 $CF_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- 等)、炭酸イオン (HCO_3^- 、 $CH_3CO_3^-$ 等)、アルミン酸イオン ($AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 等)、ヘキサフルオロピスマス酸イオン (BiF_6^-)、カルボン酸イオン (CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $CH_3C_6H_4COO^-$ 、 $C_6F_5COO^-$ 、 $CF_3C_6H_4COO^-$ 等)、アリールホウ酸イオン ($B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2B(C_6H_5)_3^-$ 等)、チオシアン酸イオン (SCN^-) 及び硝酸イオン (NO_3^-) 等が使用できる。

【0054】

スルホニウム塩は、以下に述べる製造方法で製造できる。

【0055】

<製造方法>

次反応式で示される方法が挙げられる (たとえば、第4版実験化学講座24巻、1992年、丸善株式会社発行、376頁、特開平7-329399号公報、特開平8-165290号公報、特開平10-212286号公報又は特開平10-7680号公報等に記載されている方法)。

【0056】

10

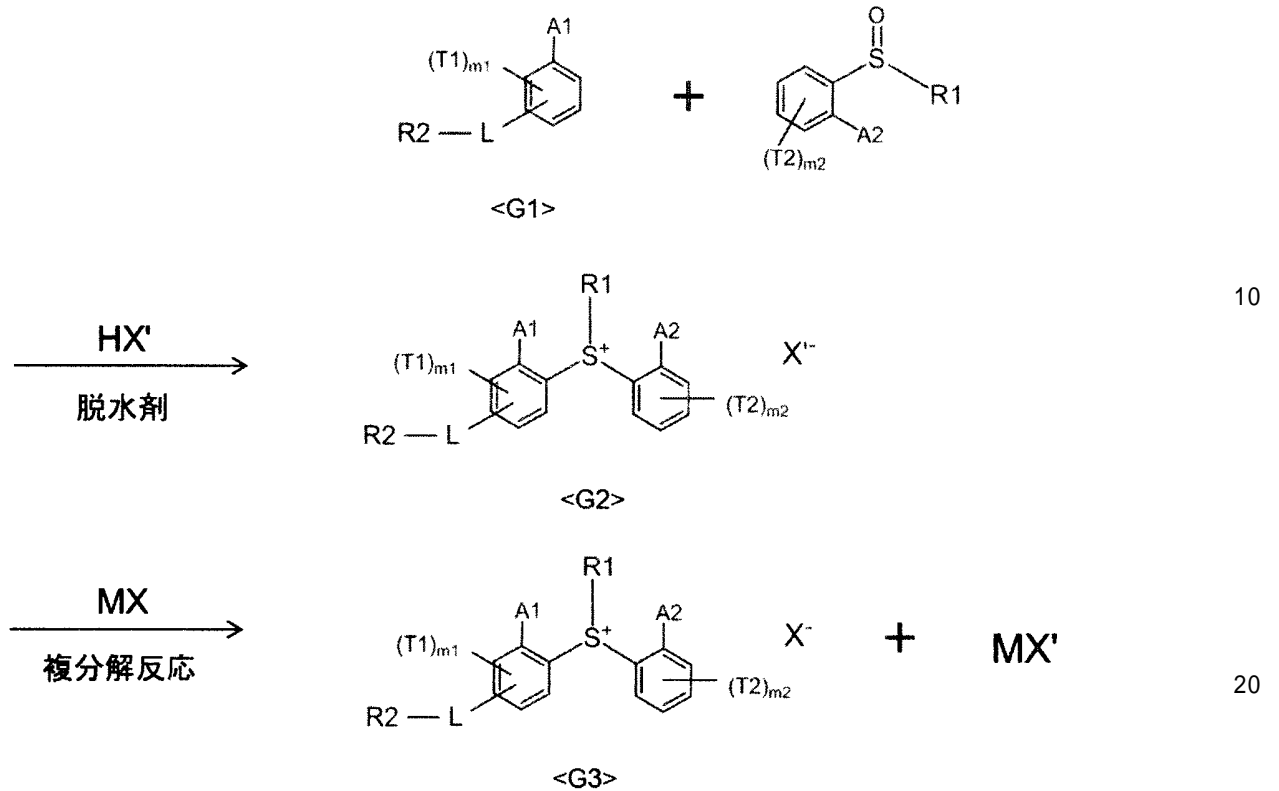
20

30

40

50

【化3】



【0057】

上記の反応式中、R1、R2、A1、A2、T1、T2、L、S、O、X⁻、m1およびm2は、一般式(1)における定義に同じである。Hは水素原子を表す。

HX'は、一価の多原子アニオンの共役酸を表す。HX'としては、入手しやすさ、酸の安定性及び反応収率の観点から、メタンスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸及び硫酸が好ましい。

30

脱水剤は、たとえば、無水リン酸、無水酢酸、濃硫酸またはパーフルオロアルキルスルホン酸無水物等を表す。

一価の多原子アニオン(X⁻)は、たとえば、上記のように複分解反応により、本発明の他のアニオン(X⁻)に交換することができる。

MXは、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム及びカリウム等)カチオンと本発明の他のアニオン{例えば、MY_a⁻、(Rf)_bPF_{6-b}⁻、R³_cBY_{4-c}⁻、R³_cGaY_{4-c}⁻、R⁴SO₃⁻、(R⁴SO₂)₃C⁻又は(R⁴SO₂)₂N⁻等で示されるアニオン}との塩を表す。

【0058】

上記反応式中、第1段目の反応は、無溶剤下で行ってもよいし、必要により有機溶媒(アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エタノール、アセトン、ジクロロメタンおよびクロロホルム等)中に行ってもよい。反応温度は0 ~ 105 程度である。

40

【0059】

第2段目の反応は、第1段目の反応に引き続いて行ってもよいし、反応中間体(G2)を単離(必要に応じて精製)してから行ってもよい。反応中間体(G2)と、アルカリ金属カチオンと本発明において用いるアニオンとの塩(MX)の水溶液とを混合・攪拌して、複分解反応を行い、析出する固体をろ別するか、又は分離した油状物を有機溶媒で抽出して有機溶媒を除去することにより、本発明のスルホニウム塩が固体あるいは粘調な液体として得られる。得られる固体又は粘稠液体は必要に応じて適当な有機溶媒で洗浄するか、再結晶法もしくはカラムクロマトグラフィー法により精製することができる。

50

【0060】

本発明のスルホニウム塩の化学構造は、一般的な分析手法（たとえば、 ^1H -、 ^{11}B -、 ^{13}C -、 ^{19}F -、 ^{31}P - 核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル及び/又は元素分析等）によって同定することができる。

【0061】

本発明の光酸発生剤は、一般式(1)で表されるスルホニウム塩を含有することを特徴とするが、これ以外にも従来公知の他の光酸発生剤を含有させて使用してもよい。

【0062】

他の光酸発生剤を含有する場合、他の光酸発生剤の含有量(モル%)は、本発明の一般式(1)で表されるスルホニウム塩の総モル数に対して、0.1~100が好ましく、さらに好ましくは0.5~50である。

10

【0063】

他の光酸発生剤としては、オニウム塩(スルホニウム、ヨードニウム、セレンニウム、アンモニウム及びホスホニウム等)並びに遷移金属錯体イオンと、アニオンとの塩等の従来公知のものが含まれる。

【0064】

本発明の光酸発生剤を使用する場合は、カチオン重合性化合物や化学増幅型レジスト組成物への溶解を容易にするため、あらかじめ重合や架橋、脱保護反応等を阻害しない溶剤に溶かしておいてもよい。

【0065】

溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートなどのカーボネート類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール及びジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；蟻酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、 γ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられる。

20

【0066】

溶剤を使用する場合、溶剤の使用割合は、本発明のスルホニウム塩を含んでなる光酸発生剤100重量部に対して、15~1000重量部が好ましく、さらに好ましくは30~500重量部である。使用する溶媒は、単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

40

【0067】

本発明のエネルギー線硬化性組成物は、上記光酸発生剤とカチオン重合性化合物とを含んでなる。

【0068】

エネルギー線硬化性組成物の構成成分であるカチオン重合性化合物としては、環状エーテル(エポキシド及びオキセタン等)、エチレン性不飽和化合物(ビニルエーテル及びスチレン等)、ビシクロオルトエステル、スピロオルトカーボネート及びスピロオルトエステル等が挙げられる〔特開平11-060996号公報、特開平09-302269号公報

50

、特開 2003 - 026993 号公報等}。

【0069】

エポキシドとしては、公知のもの等が使用でき、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシドが含まれる。

【0070】

芳香族エポキシドとしては、少なくとも 1 個の芳香環を有する 1 価又は多価のフェノール（フェノール、ビスフェノール A、フェノールノボラック及びこれらのアルキレンオキシド付加体した化合物）のグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0071】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも 1 個のシクロヘキセンやシクロペンテン環を有する化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られる化合物（3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、等）が挙げられる。

10

【0072】

脂肪族エポキシドとしては、脂肪族多価アルコール又はこのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテル（1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル等）、脂肪族多塩基酸のポリグリシジルエステル（ジグリシジルトetraヒドロフタレート等）、長鎖不飽和化合物のエポキシ化物（エポキシ化大豆油及びエポキシ化ポリブタジエン等）が挙げられる。

【0073】

オキセタンとしては、公知のもの等が使用でき、例えば、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、2 - エチルヘキシル（3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル）エーテル、2 - ヒドロキシエチル（3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル）エーテル、2 - ヒドロキシプロピル（3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル）エーテル、1, 4 - ビス〔（3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、オキセタニルシルセスキオキセタン及びフェノールノボラックオキセタン等が挙げられる。

20

【0074】

エチレン性不飽和化合物としては、公知のカチオン重合性単量体等が使用でき、脂肪族モノビニルエーテル、芳香族モノビニルエーテル、多官能ビニルエーテル、スチレン類及びカチオン重合性窒素含有モノマーが含まれる。

30

【0075】

脂肪族モノビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0076】

芳香族モノビニルエーテルとしては、2 - フェノキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル及び p - メトキシフェニルビニルエーテル等が挙げられる。

【0077】

多官能ビニルエーテルとしては、ブタンジオール - 1, 4 - ジビニルエーテル及びトリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0078】

スチレン類としては、スチレン、 α - メチルスチレン、p - メトキシスチレン及び p - tert - ブトキシスチレン等が挙げられる。

40

【0079】

カチオン重合性窒素含有モノマーとしては、N - ビニルカルバゾール及び N - ビニルピロリドン等が挙げられる。

【0080】

ビスクロオルトエステルとしては、1 - フェニル - 4 - エチル - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ〔2.2.2〕オクタン及び 1 - エチル - 4 - ヒドロキシメチル - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ - [2.2.2] オクタン等が挙げられる。

【0081】

50

スピロオルトカーボネートとしては、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン及び3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

【0082】

スピロオルトエステルとしては、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4.4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4.4]ノナン及び1, 4, 6-トリオキサスピロ[4.5]デカン等が挙げられる。

【0083】

さらに、1分子中に少なくとも1個のカチオン重合性基を有するポリオルガノシロキサンを使用することができる(特開2001-348482号公報、Journal of Polym. Sci., Part A, Polym.Chem., Vol.28,497(1990)等に記載)。

10

これらのポリオルガノシロキサンは、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、これらの混合物であってもよい。

【0084】

これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシド、オキセタン及びビニルエーテルが好ましく、さらに好ましくはエポキシド及びオキセタン、特に好ましくは脂環式エポキシド及びオキセタンである。また、これらのカチオン重合性化合物は単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

【0085】

エネルギー線硬化性組成物中の本発明のスルホニウム塩を含んでなる光酸発生剤の含有量は、カチオン重合性化合物100重量部に対し、0.05~20重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1~10重量部である。この範囲であると、カチオン重合性化合物の重合がさらに十分となり、硬化体の物性がさらに良好となる。なお、この含有量は、カチオン重合性化合物の性質やエネルギー線の種類と照射量、温度、硬化時間、湿度、塗膜の厚み等のさまざまな要因を考慮することによって決定され、上記範囲に限定されない。

20

【0086】

本発明のエネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて、公知の添加剤(増感剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、酸化防止剤、密着性付与剤、イオン補足剤、着色防止剤、溶剤、非反応性の樹脂及びラジカル重合性化合物等)を含有させることができる。

30

【0087】

増感剤としては、公知(特開平11-279212号公報及び特開平09-183960号公報等)の増感剤等が使用でき、アントラセン{アントラセン、9, 10-ジプトキシアントラセン、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン等};ピレン;1, 2-ベンズアントラセン;ペリレン;テトラセン;コロネン;チオキサントン{チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン及び2, 4-ジエチルチオキサントン等};フェノチアジン{フェノチアジン、N-メチルフェノチアジン、N-エチルフェノチアジン、N-フェニルフェノチアジン等};キサントン;ナフトレン{1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシナフトレン、2-メトキシナフトレン、1, 4-ジヒドロキシナフトレン、及び4-メトキシ-1-ナフトール等};ケトン{ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン及び4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等};カルバゾール{N-フェニルカルバゾール、N-エチルカルバゾール、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びN-グリシジルカルバゾール等};クリセン{1, 4-ジメトキシクリセン及び1, 4-ジ-メチルベンジルオキシクリセン等};フェナントレン{9-ヒドロキシフェナントレン、9-メトキシフェナントレン、9-ヒドロキシ-10-メトキシフェナントレン及び9-ヒドロキシ-10-エトキシフェナントレン等}等が挙げられる。

40

50

【0088】

増感剤を含有する場合、増感剤の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、1～300重量部が好ましく、さらに好ましくは5～200重量部である。

【0089】

顔料としては、公知の顔料等が使用でき、無機顔料（酸化チタン、酸化鉄及びカーボンブラック等）及び有機顔料（アゾ顔料、シアニン顔料、フタロシアニン顔料及びキナクリドン顔料等）等が挙げられる。

【0090】

顔料を含有する場合、顔料の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、0.5～400000重量部が好ましく、さらに好ましくは10～150000重量部である。

10

【0091】

充填剤としては、公知の充填剤等が使用でき、溶融シリカ、結晶シリカ、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、マイカ、タルク、ケイ酸カルシウム及びケイ酸リチウムアルミニウム等が挙げられる。

【0092】

充填剤を含有する場合、充填剤の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、50～600000重量部が好ましく、さらに好ましくは300～200000重量部である。

【0093】

帯電防止剤としては、公知の帯電防止剤等が使用でき、非イオン型帯電防止剤、アニオン型帯電防止剤、カチオン型帯電防止剤、両性型帯電防止剤及び高分子型帯電防止剤が挙げられる。

20

【0094】

帯電防止剤を含有する場合、帯電防止剤の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、0.1～20000重量部が好ましく、さらに好ましくは0.6～5000重量部である。

【0095】

難燃剤としては、公知の難燃剤等が使用でき、無機難燃剤 { 三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化錫、水酸化錫、酸化モリブデン、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、赤燐、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びアルミン酸カルシウム等 } ; 臭素難燃剤 { テトラプロモ無水フタル酸、ヘキサプロモベンゼン及びデカプロモビフェニルエーテル等 } ; 及びリン酸エステル難燃剤 { トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート等 } 等が挙げられる。

30

【0096】

難燃剤を含有する場合、難燃剤の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、0.5～40000重量部が好ましく、さらに好ましくは5～10000重量部である。

【0097】

消泡剤としては、公知の消泡剤等が使用でき、アルコール消泡剤、金属石鹼消泡剤、リン酸エステル消泡剤、脂肪酸エステル消泡剤、ポリエーテル消泡剤、シリコーン消泡剤及び鉱物油消泡剤等が挙げられる。

40

【0098】

流動調整剤としては、公知の流動性調整剤等が使用でき、水素添加ヒマシ油、酸化ポリエチレン、有機ベントナイト、コロイド状シリカ、アマイドワックス、金属石鹼及びアクリル酸エステルポリマー等が挙げられる。

光安定剤としては、公知の光安定剤等が使用でき、紫外線吸収型安定剤 { ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチレート、シアノアクリレート及びこれらの誘導体等 } ; ラジカル補足型安定剤 { ヒンダードアミン等 } ; 及び消光型安定剤 { ニッケル錯体等 } 等が挙げられる。

酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤等が使用でき、フェノール系酸化防止剤（モノフェノール系、ビスフェノール系及び高分子フェノール系等）、硫黄系酸化防止剤及びリ

50

ン系酸化防止剤等が挙げられる。

密着性付与剤としては、公知の密着性付与剤等が使用でき、カップリング剤、シランカップリング剤及びチタンカップリング剤等が挙げられる。

イオン補足剤としては、公知のイオン補足剤等が使用でき、有機アルミニウム（アルコキシアルミニウム及びフェノキシアルミニウム等）等が挙げられる。

着色防止剤としては、公知の着色防止剤が使用でき、一般的には酸化防止剤が有効であり、フェノール系酸化防止剤（モノフェノール系、ビスフェノール系及び高分子フェノール系等）、硫黄系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤等が挙げられるが、高温時の耐熱試験時の着色防止にはほとんど効力がない。

【0099】

消泡剤、流動調整剤、光安定剤、酸化防止剤、密着性付与剤、イオン補足剤又は、着色防止剤を含有する場合、各々の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、0.1～20000重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～5000重量部である。

【0100】

溶剤としては、カチオン重合性化合物の溶解やエネルギー線硬化性組成物の粘度調整のために使用できれば制限はなく、上記光酸発生剤の溶剤として挙げたものが使用できる。

【0101】

溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、50～200000重量部が好ましく、さらに好ましくは200～500000重量部である。

【0102】

非反応性の樹脂としては、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリカーボナート、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリブテン、スチレンブタジエンブロックコポリマー水添物、（メタ）アクリル酸エステルの共重合体及びポリウレタン等が挙げられる。これらの樹脂の数平均分子量は、1000～500000が好ましく、さらに好ましくは5000～100000である（数平均分子量はGPC等の一般的な方法によって測定された値である。）。

【0103】

非反応性の樹脂を含有する場合、非反応性の樹脂の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、5～400000重量部が好ましく、さらに好ましくは50～150000重量部である。

【0104】

非反応性の樹脂を含有させる場合、非反応性の樹脂をカチオン重合性化合物等と溶解しやすくするため、あらかじめ溶剤に溶かしておくことが望ましい。

【0105】

ラジカル重合性化合物としては、公知〔フォトポリマー懇話会編「フォトポリマーハンドブック」（1989年、工業調査会）、総合技術センター編「UV・EB硬化技術」（1982年、総合技術センター）、ラドテック研究会編「UV・EB硬化材料」（1992年、シーエムシー）等〕のラジカル重合性化合物等が使用でき、単官能モノマー、2官能モノマー、多官能モノマー、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート及びウレタン（メタ）アクリレートが含まれる。

【0106】

ラジカル重合性化合物を含有する場合、ラジカル重合性化合物の含有量は、本発明の光酸発生剤100部に対して、5～400000重量部が好ましく、さらに好ましくは50～150000重量部である。

【0107】

ラジカル重合性化合物を含有する場合、これらをラジカル重合によって高分子量化するために、熱又は光によって重合を開始するラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

【0108】

ラジカル重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤等が使用でき、熱ラジカル重合開始剤（有機過酸化物、アゾ化合物等）及び光ラジカル重合開始剤（アセトフェノン系

10

20

30

40

50

開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、ミヒラーケトン系開始剤、ベンゾイン系開始剤、チオキサントン系開始剤、アシルホスフィン系開始剤等)が含まれる。

【0109】

ラジカル重合開始剤を含有する場合、ラジカル重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性化合物100部に対して、0.01~20重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1~10重量部である。

【0110】

本発明のエネルギー線硬化性組成物は、カチオン重合性化合物、光酸発生剤及び必要により添加剤を、室温(20~30程度)又は必要により加熱(40~90程度)下で、均一に混合溶解するか、又はさらに、3本ロール等で混練して調製することができる。

10

【0111】

本発明のエネルギー線硬化性組成物は、エネルギー線を照射することにより硬化させて、硬化体を得ることができる。

エネルギー線としては、本発明の光酸発生剤の分解を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、低圧、中圧、高圧若しくは超高圧の水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、蛍光灯、半導体固体レーザ、アルゴンレーザ、He-Cdレーザ、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ又はF₂レーザ等から得られる紫外~可視光領域(波長:約100~約800nm)のエネルギー線が好ましい。なお、エネルギー線には、電子線又はX線等の高エネルギーを有する放射線を用いることもできる。

20

【0112】

エネルギー線の照射時間は、エネルギー線の強度やエネルギー線硬化性組成物に対するエネルギー線の透過性に影響を受けるが、常温(20~30程度)で、0.1秒~10秒程度で十分である。しかしエネルギー線の透過性が低い場合やエネルギー線硬化性組成物の膜厚が厚い場合等にはそれ以上の時間をかけるのが好ましいことがある。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には、ほとんどのエネルギー線硬化性組成物はカチオン重合により硬化するが、必要であればエネルギー線の照射後、室温(20~30程度)~200で数秒~数時間加熱しアフターキュアすることも可能である。

【0113】

本発明のエネルギー線硬化性組成物の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、各種被覆材料(ハードコート、耐汚染被覆材、防曇被覆材、耐触被覆材、光ファイバー等)、粘着テープの背面処理剤、粘着ラベル用剥離シート(剥離紙、剥離プラスチックフィルム、剥離金属箔等)の剥離コーティング材、印刷板、歯科用材料(歯科用配合物、歯科用コンポジット)インキ、インクジェットインキ、ポジ型レジスト(回路基板、CSP、MEMS素子等の電子部品製造の接続端子や配線パターン形成等)、レジストフィルム、液状レジスト、ネガ型レジスト(半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜、平坦化膜等の永久膜材料等)、MEMS用レジスト、ポジ型感光性材料、ネガ型感光性材料、各種接着剤(各種電子部品用仮固定剤、HDD用接着剤、ピックアップレンズ用接着剤、FPD用機能性フィルム(偏向板、反射防止膜等)用接着剤等)、ホログラム用樹脂、FPD材料(カラーフィルター、ブラックマトリックス、隔壁材料、ホトスペーサー、リブ、液晶用配向膜、FPD用シール剤等)、光学部材、成形材料(建築材料用、光学部品、レンズ)、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め材、シーリング材、封止材、光半導体(LED)封止材、光導波路材料、ナノインプリント材料、光造形用、及びマイクロ光造形用材料等が挙げられる。

30

40

【0114】

本発明の光酸発生剤は、光照射によって強酸が発生することから、公知(特開2003-267968号公報、特開2003-261529号公報、特開2002-193925号公報等)の化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤等としても使用できる。

【0115】

化学増幅型レジスト材料としては、(1)酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる

50

樹脂及び光酸発生剤を必須成分とする2成分系化学増幅型ポジ型レジスト、(2)アルカリ現像液に可溶性樹脂、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる溶解阻害剤及び光酸発生剤を必須成分とする3成分系化学増幅型ポジ型レジスト、並びに(3)アルカリ現像液に可溶性樹脂、酸の存在下で加熱処理することにより樹脂を架橋しアルカリ現像液に不溶とする架橋剤及び光酸発生剤を必須成分とする化学増幅型ネガ型レジストが含まれる。

【0116】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、光又は放射線照射により酸を発生する化合物である本発明の光酸発生剤を含んでなる成分(A)及び酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分(B)を含有することを特徴とする。

【0117】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物において、成分(A)は、従来公知の他の光酸発生剤と併用してもよい。他の光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物、トリアジン化合物、ニトロベンジル化合物のほか、有機ハロゲン化合物類、ジスルホン等を挙げることができる。

【0118】

従来公知の他の光酸発生剤として、好ましくは、オニウム化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物及びオキシムスルホネート化合物の群の1種以上が好ましい。

【0119】

そのような従来公知の他の光酸発生剤を併用する場合、その使用割合は任意でよいが、通常、上記一般式(1)で表されるスルホニウム塩の合計重量100重量部に対し、他の光酸発生剤は10~900重量部、好ましくは25~400重量部である。

【0120】

上記成分(A)の含有量は、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の固形分中、0.05~5重量%とすることが好ましい。

【0121】

<酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分(B)>

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物に用いられる、前記「酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂(B)」(本明細書において、「成分(B)」という。)は、ノボラック樹脂(B1)、ポリヒドロキシスチレン樹脂(B2)、及びアクリル樹脂(B3)、からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂、又はこれらの混合樹脂若しくは共重合体である。

【0122】

[ノボラック樹脂(B1)]

ノボラック樹脂(B1)としては、下記一般式(b1)で表される樹脂を使用することができる。

【0123】

10

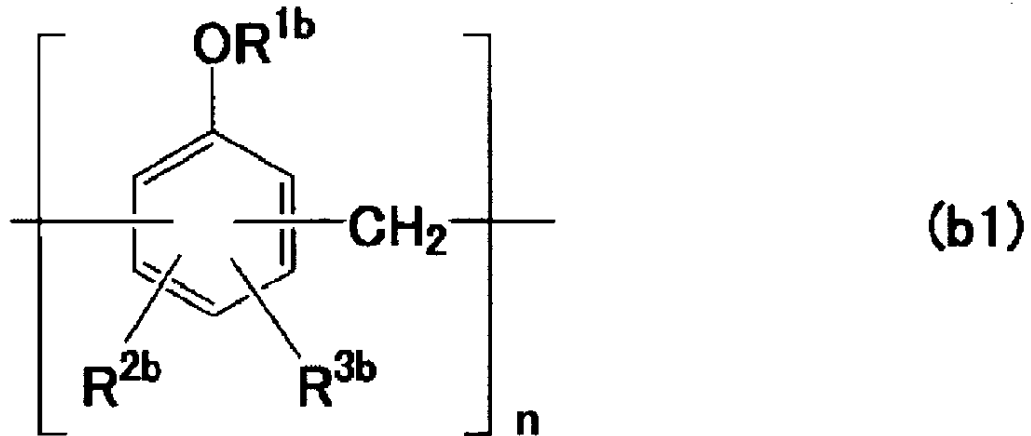
20

30

40

50

【化 4】



10

【0124】

上記一般式 (b1) 中、 R^{1b} は、酸解離性溶解抑制基を表し、 R^{2b} 、 R^{3b} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

20

【0125】

更に、上記 R^{1b} で表される酸解離性溶解抑制基としては、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 6 の環状のアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、又はトリアルキルシリル基が好ましい。

【0126】

ここで、上記 R^{1b} で表される酸解離性溶解抑制基の具体例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、 n -プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、 n -ブトキシエチル基、イソブトキシエチル基、 $tert$ -ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、 $tert$ -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基及びトリ- $tert$ -ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

30

【0127】

[ポリヒドロキシルスチレン樹脂 (B2)]

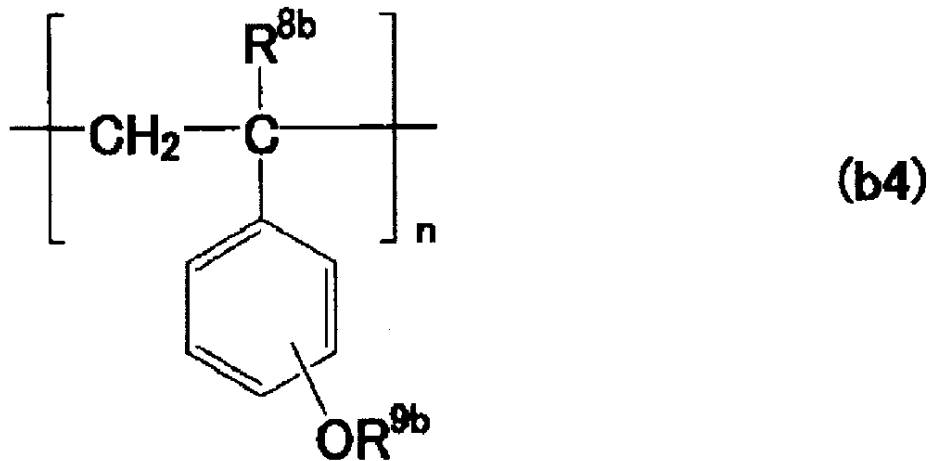
ポリヒドロキシルスチレン樹脂 (B2) としては、下記一般式 (b4) で表される樹脂を使用することができる。

【0128】

40

50

【化5】



10

【0129】

上記一般式 (b4) 中、 R^{8b} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 R^9 は、酸解離性溶解抑制基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

【0130】

上記炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 の環状のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

20

【0131】

上記 R^9 で表される酸解離性溶解抑制基としては、上記 R^{1b} に例示したものと同様の酸解離性溶解抑制基を用いることができる。

【0132】

更に、ポリヒドロキシスチレン樹脂 (B2) には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含むことができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。例えば、アクリル酸などのモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸などのカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導體類；メチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；マレイン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル類；スチレン、ビニルトルエンなどのビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニルなどのビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；アクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニルなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物類などを挙げるこ

30

40

【0133】

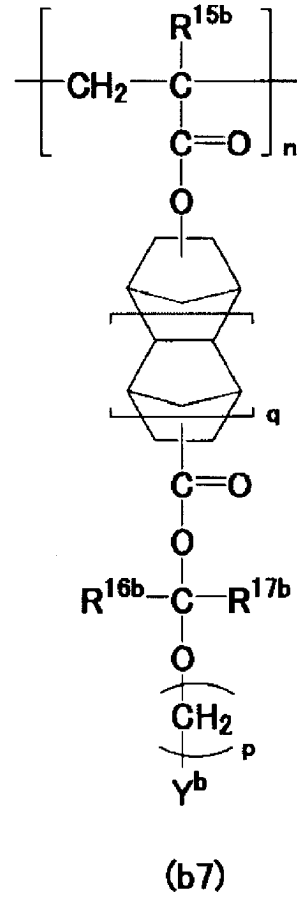
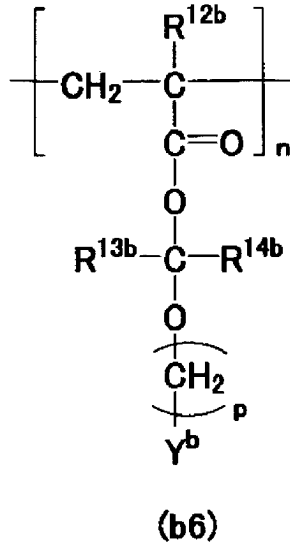
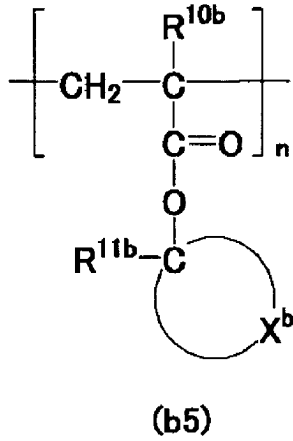
[アクリル樹脂 (B3)]

アクリル樹脂 (B3) としては、下記一般式 (b5) ~ (b10) で表される樹脂を使用することができる。

【0134】

50

【化6】

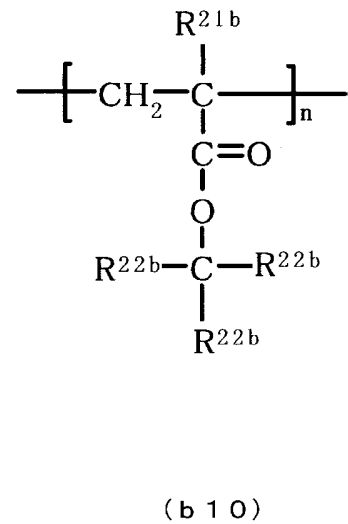
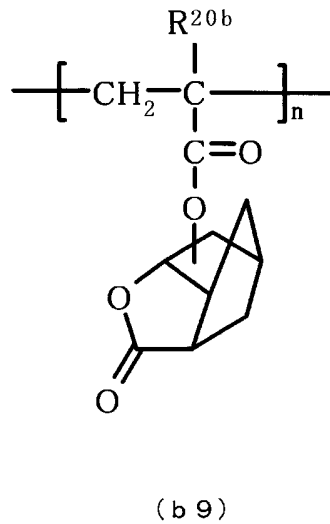
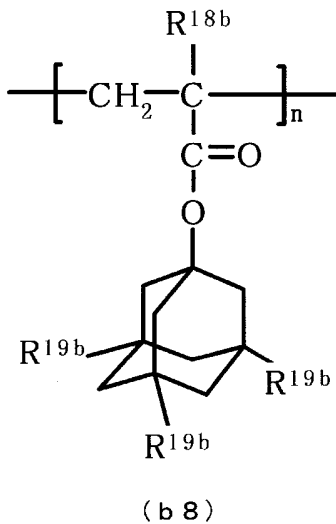


10

20

【0135】

【化7】



30

40

【0136】

上記一般式(b5)~(b7)中、 $\text{R}^{10\text{b}} \sim \text{R}^{17\text{b}}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~6の直鎖状アルキル基、炭素数3~6の分岐鎖状のアルキル基、フッ素原子、又は炭素数1~6の直鎖状フッ素化アルキル基若しくは炭素数3~6の分岐鎖状フッ素化アルキル基を表し、 X^{b} は、それが結合している炭素原子とともに炭素数5~20の炭化水素環を形成し、 Y^{b} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基又はアルキル基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表し、 p は0~4の整数であり、 q は0又は1であ

50

る。

【0137】

一般式 (b8)、一般式 (b9) 及び一般式 (b10) において、 R^{18b} 、 R^{20b} 及び R^{21b} は、相互に独立に、水素原子又はメチル基を示し、一般式 (b8) において、各 R^{19b} は、相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基又は $COOR^{23b}$ 基 (但し、 R^{23b} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖状アルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基を表す。) を示し、一般式 (b10) において、各 R^{22b} は、相互に独立に、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖状のアルキル基を示し、かつ R^{22b} の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基若しくはその誘導体であるか、あるいは何れか 2 つの R^{22b} が相互に結合して、それぞれが結合している共通の炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成し、残りの R^{22b} は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 3 ~ 4 の分岐鎖状のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を表す。

10

【0138】

上記成分 (B) の中でも、アクリル樹脂 (B3) を用いることが好ましい。

【0139】

また、成分 (B) のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは 10,000 ~ 600,000、000 であり、より好ましくは 50,000 ~ 600,000、000 であり、更に好ましくは 230,000 ~ 550,000、000 である。このような重量平均分子量とすることにより、レジストの樹脂物性が優れたものとなる。

20

【0140】

更に、成分 (B) は、分散度が 1.05 以上の樹脂であることが好ましい。ここで、「分散度」とは、重量平均分子量を数平均分子量で除した値のことである。このような分散度とすることにより、レジストのメッキ耐性及び樹脂物性が優れたものとなる。

【0141】

上記成分 (B) の含有量は、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の固形分文中、5 ~ 60 重量% とすることが好ましい。

【0142】

< アルカリ可溶性樹脂 (C) >

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、レジストの樹脂物性を向上させるために、更にアルカリ可溶性樹脂 (本明細書において、「成分 (C)」という。) を含有させることが好ましい。成分 (C) としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、アクリル樹脂及びポリビニル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

30

【0143】

上記成分 (C) の含有量は、上記成分 (B) 100 重量部に対して、5 ~ 95 重量部とすることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 90 重量部とされる。5 重量部以上とすることによりレジストの樹脂物性を向上させることができ、95 重量部以下とすることにより現像時の膜減りを防ぐことができる傾向がある。

40

【0144】

< 酸拡散制御剤 (D) >

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き安定性などの向上のために、更に酸拡散制御剤 (D) (本明細書において、「成分 (D)」という。) を含有させることが好ましい。成分 (D) としては、含窒素化合物が好ましく、更に必要に応じて、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。

【0145】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、基板との接着性を向上させるために、接着助剤を更に含有させることもできる。使用される接着助剤としては、官

50

能性シランカップリング剤が好ましい。

【0146】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させるために、界面活性剤を更に含有させることもできる。

【0147】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行うために、酸、酸無水物、又は高沸点溶媒を更に含有させることもできる。

【0148】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、基本的に増感剤の必要がないが、感度を補完するものとして、必要により、増感剤を含有できる。このような増感剤としては、従来公知のものが使用でき、具体的には、前記のものが挙げられる。

10

【0149】

これらの増感剤の使用量は、上記一般式(1)で表されるスルホニウム塩の合計重量100重量部に対し、5~500重量部、好ましくは10~300重量部である。

【0150】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、粘度調整のため有機溶剤を適宜配合することができる。有機溶剤としての具体例は前記のものが挙げられる。

【0151】

これらの有機溶剤の使用量は、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を(例えば、スピコート法)使用して得られるフォトレジスト層の膜厚が5 μ m以上となるよう、固形分濃度が30重量%以上となる範囲が好ましい。

20

【0152】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の調製は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じ、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて分散、混合させてもよい。また、混合した後で、更にメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて濾過してもよい。

【0153】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、支持体上に、通常5~150 μ m、より好ましくは10~120 μ m、更に好ましくは10~100 μ mの膜厚のフォトレジスト層を形成するのに適している。このフォトレジスト積層体は、支持体上に本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなるフォトレジスト層が積層されているものである。

30

【0154】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。この基板としては、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、チタタンングステン、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属製の基板やガラス基板などが挙げられる。特に、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、銅基板上においても良好にレジストパターンを形成することができる。配線パターンの材料としては、例えば銅、ハンダ、クロム、アルミニウム、ニッケル、金などが用いられる。

40

【0155】

上記フォトレジスト積層体は、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、上述したように調製した化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の溶液を支持体上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。支持体上への塗布方法としては、スピコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法などの方法を採用することができる。本発明の組成物の塗膜のプレベーク条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は70~150、好ましくは80~140で、2~60分間程度とすればよい。

【0156】

50

フォトレジスト層の膜厚は、通常5～150 μm 、好ましくは10～120 μm 、より好ましくは10～100 μm の範囲とすればよい。

【0157】

このようにして得られたフォトレジスト積層体を用いてレジストパターンを形成するには、得られたフォトレジスト層に、所定のパターンのマスクを介して、光又は放射線、例えば波長が300～500nmの紫外線又は可視光線を部位選択的に照射（露光）すればよい。

【0158】

ここに、「光」は、酸を発生するために光酸発生剤を活性化させる光であればよく、紫外線、可視光線、遠紫外線を包含し、また「放射線」は、X線、電子線、イオン線等を意味する。光又は放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー、LEDランプなどを用いることができる。また、放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、50～10,000 mJ/cm^2 である。

10

【0159】

そして、露光後、公知の方法を用いて加熱することにより酸の拡散を促進させて、この露光部分のフォトレジスト層のアルカリ溶解性を変化させる。ついで、例えば、所定のアルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去して所定のレジストパターンを得る。

【0160】

現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常1～30分間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンや、オープンなどを用いて乾燥させる。

20

【0161】

このようにして得られたレジストパターンの非レジスト部（アルカリ現像液で除去された部分）に、例えばメッキなどによって金属などの導体を埋め込むことにより、メタルポストやバンプなどの接続端子を形成することができる。なお、メッキ処理方法は特に制限されず、従来から公知の各種方法を採用することができる。メッキ液としては、特にハンダメッキ、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキ液が好適に用いられる。残っているレジストパターンは、最後に、定法に従って、剥離液などを用いて除去する。

30

【0162】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物はドライフィルムとしても使用できる。このドライフィルムは、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなる層の両面に保護膜が形成されたものである。化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなる層の膜厚は、通常10～150 μm 、好ましくは20～120 μm 、より好ましくは20～80 μm の範囲とすればよい。また、保護膜は、特に限定されるものではなく、従来ドライフィルムに用いられている樹脂フィルムを用いることができる。一例としては、一方をポリエチレンテレフタレートフィルムとし、他方をポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びポリエチレンフィルムからなる群より選ばれる1種とすることができる。

40

【0163】

上記のような化学増幅型ポジ型ドライフィルムは、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、上述したように調製した化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の溶液を一方の保護膜上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は60～100 $^{\circ}\text{C}$ で、5～20分間程度でよい。

【0164】

このようにして得られた化学増幅型ドライフィルムを用いてレジストパターンを形成するには、化学増幅型ポジ型ドライフィルムの一方向の保護膜を剥離し、露出面を上記した支

50

持体側に向けた状態で支持体上にラミネートし、フォトレジスト層を得、その後、プレベークを行ってレジストを乾燥させた後に、他方の保護膜を剥離すればよい。

【0165】

このようにして支持体上に得られたフォトレジスト層には、支持体上に直接に塗布することにより形成したフォトレジスト層に関して上記したと同様の方法で、レジストパターンを形成することができる。

【0166】

本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、光又は放射線照射により酸を発生する化合物である本発明の光酸発生剤を含んでなる成分(E)と、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(F)と、架橋剤(G)とを含有することを特徴とする。

10

【0167】

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(F)

本発明における「フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂」(以下、「フェノール樹脂(F)」という。)としては、例えば、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体、フェノール-キシリレングリコール縮合樹脂、クレゾール-キシリレングリコール縮合樹脂、フェノール-ジシクロペンタジエン縮合樹脂等が用いられる。これらのなかでも、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体、フェノール-キシリレングリコール縮合樹脂が好ましい。尚、これらのフェノール樹脂(F)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0168】

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

上記フェノール性低分子化合物としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0169】

架橋剤(G)

本発明における「架橋剤」(以下、「架橋剤(G)」ともいう。)は、前記フェノール樹脂(F)と反応する架橋成分(硬化成分)として作用するものであれば、特に限定されない。上記架橋剤(G)としては、例えば、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたベンゼンを骨格とする化合物、オキシラン環含有化合物、チイラン環含有化合物、オキセタニル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物(ブロック化されたものを含む)等を挙げることができる。

30

【0170】

これらの架橋剤(G)のなかでも、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物、オキシラン環含有化合物が好ましい。更には、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物及びオキシラン環含有化合物を併用することがより好ましい。

40

【0171】

本発明における架橋剤(G)の配合量は、前記フェノール樹脂(F)100重量部に対して、1~100重量部であることが好ましく、より好ましくは5~50重量部である。この架橋剤(G)の配合量が1~100重量部である場合には、硬化反応が十分に進行し、得られる硬化物は高解像度で良好なパターン形状を有し、耐熱性、電気絶縁性に優れるため好ましい。

また、アルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物及びオキシラン環含有化合物を併用する際、オキシラン環含有化合物の含有割合は、アルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物及びオキシラン環含有化合物の合計を100重量%とした場合に、50重

50

量%以下であることが好ましく、より好ましくは5～40重量%、特に好ましくは5～30重量%である。

この場合、得られる硬化膜は、高解像性を損なうことなく耐薬品性にも優れるため好ましい。

【0172】

架橋微粒子(H)

本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、得られる硬化物の耐久性や熱衝撃性を向上させるために架橋微粒子(以下、「架橋微粒子(H)」ともいう。)を更に含有させることができる。

【0173】

架橋微粒子(H)の平均粒径は、通常30～500nmであり、好ましくは40～200nm、更に好ましくは50～120nmである。

この架橋微粒子(H)の粒径のコントロール方法は特に限定されないが、例えば、乳化重合により架橋微粒子を合成する場合、使用する乳化剤の量により乳化重合中のミセルの数を制御し、粒径をコントロールすることができる。

尚、架橋微粒子(H)の平均粒径とは、光散乱流動分布測定装置等を用い、架橋微粒子の分散液を常法に従って希釈して測定した値である。

【0174】

架橋微粒子(H)の配合量は、前記フェノール樹脂(F)100重量部に対して、0.5～50重量部であることが好ましく、より好ましくは1～30重量部である。この架橋微粒子(H)の配合量が0.5～50重量部である場合には、他の成分との相溶性又は分散性に優れ、得られる硬化膜の熱衝撃性及び耐熱性を向上させることができる。

【0175】

密着助剤

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、基材との密着性を向上させるために、密着助剤を含有させることができる。

上記密着助剤としては、例えば、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有する官能性シランカップリング剤等が挙げられる。

【0176】

密着助剤の配合量は、前記フェノール樹脂(F)100重量部に対して、0.2～10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～8重量部である。この密着助剤の配合量が0.2～10重量部である場合には、貯蔵安定性に優れ、且つ良好な密着性を得ることができるため好ましい。

【0177】

溶剤

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節するために溶剤を含有させることができる。

上記溶剤は、特に制限されないが、具体例は前記のものが挙げられる。

【0178】

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、必要により、増感剤を含有できる。このような増感剤としては、従来公知のものが使用でき、具体的には、前記のものが挙げられる。

【0179】

これらの増感剤の使用量は、上記一般式(1)で表されるスルホニウム塩の合計重量100重量部に対し、5～500重量部、好ましくは10～300重量部である。

【0180】

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて他の添加剤を本発明の特性を損なわない程度に含有させることができる。このような他の添加剤としては、無機フィラー、クエンチャー、レベリング剤・界面活性剤等が挙げられる。

【0181】

10

20

30

40

50

本発明の化学増幅型ネガ型フォトリソ組成物の調製方法は特に限定されず、公知の方法により調製することができる。また、各成分を中に入れ完全に栓をしたサンプル瓶を、ウェーブローターの上で攪拌することによっても調製することができる。

【0182】

本発明における硬化物は、前記化学増幅型ネガ型フォトリソ組成物が硬化されてなることを特徴とする。

前述の本発明にかかる化学増幅型ネガ型フォトリソ組成物は、残膜率が高く、解像性に優れていると共に、その硬化物は電気絶縁性、熱衝撃性等に優れているため、その硬化物は、半導体素子、半導体パッケージ等の電子部品の表面保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜材料等として好適に使用することができる。

10

【0183】

本発明の硬化物を形成するには、まず前述の本発明にかかる化学増幅型ネガ型フォトリソ組成物を支持体（樹脂付き銅箔、銅張り積層板や金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハーやアルミナ基板等）に塗工し、乾燥して溶剤等を揮発させて塗膜を形成する。その後、所望のマスキパターンを介して露光し、加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）を行い、フェノール樹脂（F）と架橋剤（G）との反応を促進させる。次いで、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することにより所望のパターンを得ることができる。更に、絶縁膜特性を発現させるために加熱処理を行うことにより、硬化膜を得ることができる。

【0184】

樹脂組成物を支持体に塗工する方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、又はスピコート法等の塗布方法を用いることができる。また、塗布膜の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

20

露光に用いられる放射線としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパー、h線ステッパー、i線ステッパー、gh線ステッパー、ghi線ステッパー等の紫外線や電子線、レーザー光線等が挙げられる。また、露光量としては使用する光源や樹脂膜厚等によって適宜選定されるが、例えば、高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、樹脂膜厚1～50μmでは、100～50000J/m²程度である。

【0185】

露光後は、発生した酸によるフェノール樹脂（F）と架橋剤（G）の硬化反応を促進させるために上記PEB処理を行う。PEB条件は樹脂組成物の配合量や使用膜厚等によって異なるが、通常、70～150、好ましくは80～120で、1～60分程度である。その後、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することによって所望のパターンを形成する。この場合の現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等を挙げることができる。現像条件としては通常、20～40で1～10分程度である。

30

【0186】

更に、現像後に絶縁膜としての特性を十分に発現させるために、加熱処理を行うことによって十分に硬化させることができる。このような硬化条件は特に制限されるものではないが、硬化物の用途に応じて、50～250の温度で、30分～10時間程度加熱し、組成物を硬化させることができる。また、硬化を十分に進行させたり、得られたパターン形状の変形を防止するために二段階で加熱することもでき、例えば、第一段階では、50～120の温度で、5分～2時間程度加熱し、更に80～250の温度で、10分～10時間程度加熱して硬化させることもできる。このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオープンや、赤外線炉等を使用することができる。

40

【実施例】

【0187】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、各例中の部は重量部を示す。

50

【0188】

(製造例1) 4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)チオ]ビフェニルの合成

4 - ブロモ - ビフェニル 3 . 0 部 , 2 - tert - ブチルチオフェノール 1 . 9 部 , 水酸化カリウム (純分 85 %) 1 . 2 部および N - メチルピロリドン 7 . 0 部を混合し 120 で 1 時間攪拌し均一溶解させた。その後 180 で 5 時間反応させた。反応溶液を室温 (約 25) まで冷却後、ジクロロメタン 7 . 0 部を投入、溶解させ、イオン交換水 6 . 5 部にて pH が中性になるまで洗浄した。ジクロロメタン層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、次いでイソプロパノール 20 部を加え、70 に加熱させることにより、均一に溶解させた。その後、室温に冷却することで結晶を析出させた。ろ過により結晶をろ別することにより、4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)チオ]ビフェニルを収率 80 % で得た。生成物は¹H - NMR にて同定した。

10

【0189】

(製造例2) 4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)チオ]ベンゾフェノンの合成

製造例1において、「4 - ブロモ - ビフェニル 3 . 0 部」を「4 - ブロモベンゾフェノン 3 . 0 部」に変更したこと以外、製造例1と同様にして、4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)チオ]ベンゾフェノンを収率 84 % で得た。生成物は¹H - NMR にて同定した。

【0190】

(製造例3) 4 - [(2 - tert - ブトキシフェニル)チオ]ベンゾフェノンの合成

製造例2において、「2 - tert - ブチルチオフェノール 1 . 9 部」を「2 - tert - ブトキシチオフェノール 2 . 2 部」に変更したこと以外、製造例2と同様にして、4 - [(2 - tert - ブトキシフェニル)チオ]ベンゾフェノンを収率 65 % で得た。生成物は¹H - NMR にて同定した。

20

【0191】

(製造例4) 4 - [(2 - トリメチルシロキシフェニル)チオ]ベンゾフェノンの合成

製造例2において、「2 - tert - ブチルチオフェノール 1 . 9 部」を「2 - トリメチルシロキシチオフェノール 2 . 7 部」に、「水酸化カリウム (純分 85 %) 1 . 2 部」を「水酸化カリウム (純分 85 %) 1 . 5 部」に変更したこと以外、製造例2と同様にして、4 - [(2 - トリメチルシロキシフェニル)チオ]ベンゾフェノンを収率 70 % で得た。生成物は¹H - NMR にて同定した。

30

【0192】

(製造例5) 4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル)チオ]ベンゾフェノンの合成

製造例2において、「2 - tert - ブチルチオフェノール 1 . 9 部」を「5 - tert - ブチル - 2 - メチルチオフェノール 2 . 7 部」に変更したこと以外、製造例2と同様にして、4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル)チオ]ベンゾフェノンを収率 87 % で得た。生成物は¹H - NMR にて同定した。

【0193】

(製造例6) 2 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル)チオ]アントラキノンの合成

製造例5において、「4 - ブロモベンゾフェノン 3 . 0 部」を「2 - クロロアントラキノン 3 . 1 部」に変更したこと以外、製造例5と同様にして、2 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル)チオ]アントラキノンを収率 68 % で得た。生成物は¹H - NMR にて同定した。

40

【0194】

(製造例7) 4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル)チオ]フェニルフェニルスルホンの合成

製造例5において、「4 - ブロモベンゾフェノン 3 . 0 部」を「4 - ブロモフェニルフェニルスルホン 3 . 0 部」に変更したこと以外、製造例5と同様にして、4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル)チオ]フェニルフェニルスルホンを収率 70 % で得

50

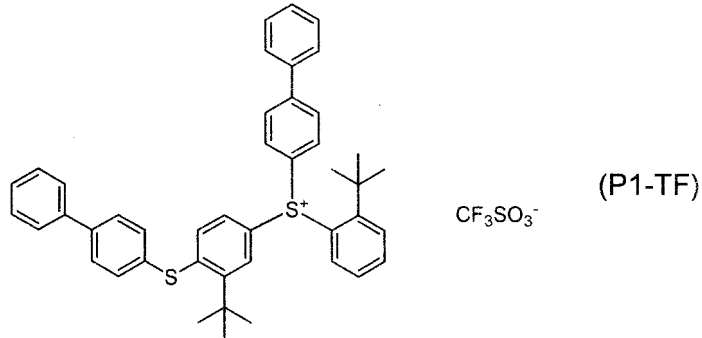
た。生成物は ^1H -NMRにて同定した。

【0195】

(実施例1) 化合物P1-TFの合成

【0196】

【化8】



10

【0197】

製造例1で合成した4-[(2-tert-ブチルフェニル)チオ]ビフェニル3.0部、アセトニトリル10部、硫酸0.04部および35%過酸化水素水溶液0.40部を均一混合し、65℃で3時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、4-[(2-tert-ブチルフェニル)スルフィニル]ビフェニル48%と4-[(2-tert-ブチルフェニル)チオ]ビフェニル52%を含む混合物を得た。含有量は混合物のHPLC分析によるピーク面積比より算出した。

20

この混合物をジクロロメタン15部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物1.6部を滴下投入した。室温にて1時間攪拌し、反応液を水15部で洗浄した。この洗浄操作をpHが中性になるまで繰り返した。その後、有機層にヘキサン15部を加え、攪拌した後、30分間静置してから上層を除く操作を2回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物P1-TFを収率55%で得た。生成物は ^1H -NMR、 ^{19}F -NMRおよびLC-MSにて同定した。

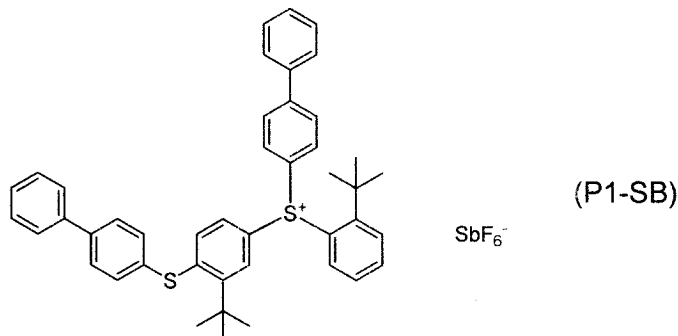
30

【0198】

(実施例2) 化合物P1-SBの合成

【0199】

【化9】



40

【0200】

実施例1で合成したP1-TF1.0部をジクロロメタン5.8部に溶解させ、そこへヘキサフルオロアンチモン酸カリウム0.40部、イオン交換水5.1部を加え、室温下1時間攪拌した。有機層をイオン交換水5部で5回洗浄し、これをロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、P1-SBを収率95%で得た。生成物は ^1H -

50

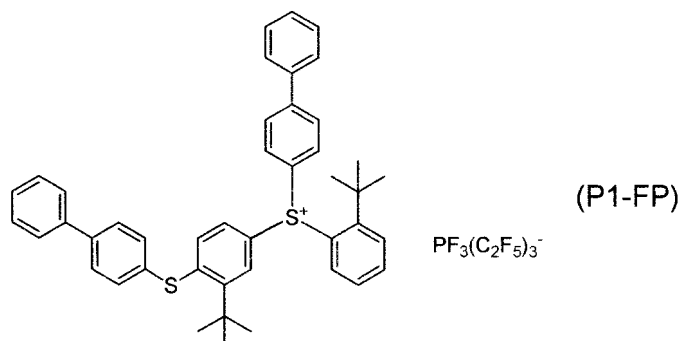
NMR、 ^{19}F -NMRにて同定した。

【0201】

(実施例3) 化合物P1-FPの合成

【0202】

【化10】



10

【0203】

実施例2において、「ヘキサフルオロアンチモン酸カリウム0.40部」を「トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カリウム0.65部」に変更したこと以外、実施例2同様にして、化合物P1-FPを収率94%で得た。

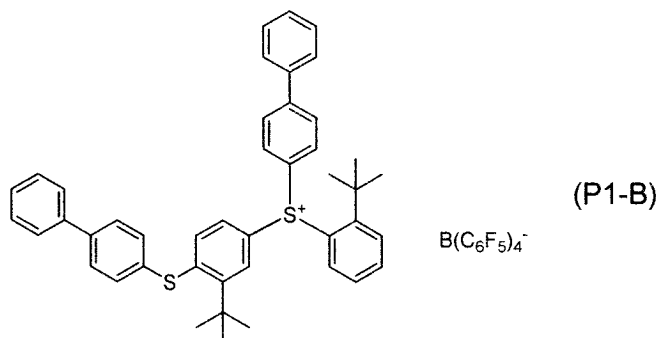
20

【0204】

(実施例4) 化合物P1-Bの合成

【0205】

【化11】



30

【0206】

実施例2において、「ヘキサフルオロアンチモン酸カリウム0.40部」を「ナトリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.90部」に変更したこと以外、実施例2同様にして、化合物P1-Bを収率95%で得た。

【0207】

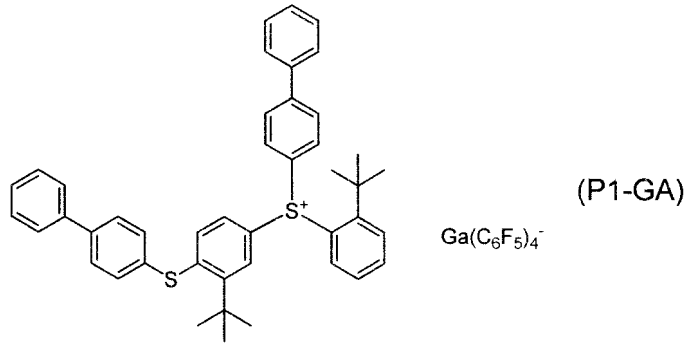
(実施例5) 化合物P1-GAの合成

【0208】

40

50

【化 1 2】



10

【0 2 0 9】

実施例 2 において、「ヘキサフルオロアンチモン酸カリウム 0.40 部」を「ナトリウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート 0.95 部」に変更したこと以外、実施例 2 同様にして、化合物 P 1 - G A を収率 95% で得た。

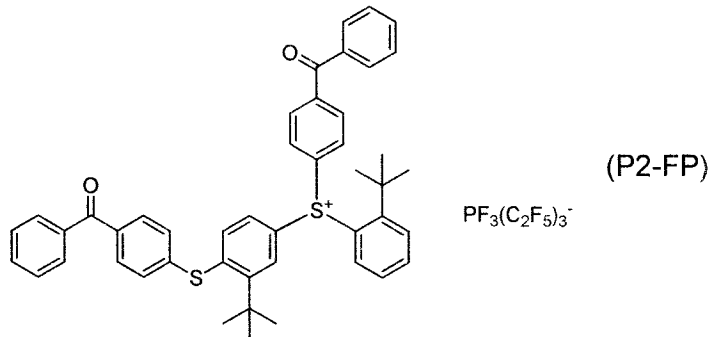
【0 2 1 0】

(実施例 6) 化合物 P 2 - F P の合成

【0 2 1 1】

【化 1 3】

20



30

【0 2 1 2】

製造例 2 で合成した 4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)チオ]ベンゾフェノン 3.0 部、アセトニトリル 10 部、硫酸 0.04 部および 35% 過酸化水素水溶液 0.40 部を均一混合し、65 °C で 3 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)スルフィニル]ベンゾフェノン 48% と 4 - [(2 - tert - ブチルフェニル)チオ]ベンゾフェノン 52% を含む混合物を得た。含有量は混合物の HPLC 分析によるピーク面積比より算出した。

この混合物をジクロロメタン 15 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1.6 部を滴下投入した。室温にて 1 時間攪拌し、反応液を水 15 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。ついで、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カリウム 2.0 部、水 15 部を投入し、室温にて 1 時間攪拌させた。有機層を水 15 部で洗浄する操作を 3 回繰り返した。その後、有機層にヘキサン 15 部を加え、攪拌した後、30 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物 P 2 - F P を収率 65% で得た。生成物は ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR および LC-MS にて同定した。

40

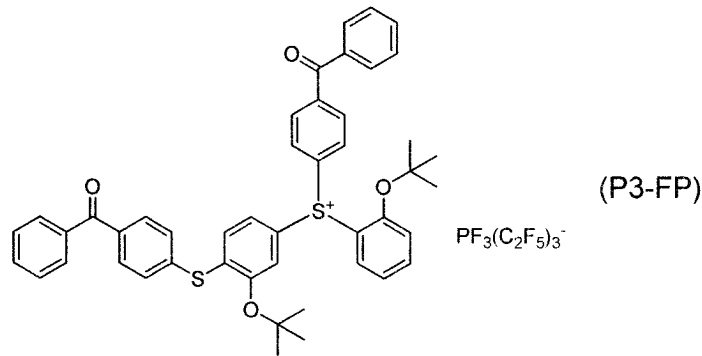
【0 2 1 3】

(実施例 7) 化合物 P 3 - F P の合成

50

【 0 2 1 4 】

【 化 1 4 】



10

【 0 2 1 5 】

製造例 3 で合成した 4 - [(2 - tert - ブトキシフェニル) チオ] ベンゾフェノン 2 . 9 部、アセトニトリル 1 0 部、硫酸 0 . 0 4 部および 3 5 % 過酸化水素水溶液 0 . 3 9 部を均一混合し、6 5 °C で 3 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、4 - [(2 - tert - ブトキシフェニル) スルフィニル] ベンゾフェノン 4 7 % と 4 - [(2 - tert - ブトキシフェニル) チオ] ベンゾフェ

20

ノン 5 3 % を含む混合物を得た。含有量は混合物の H P L C 分析によるピーク面積比より算出した。
この混合物をジクロロメタン 1 5 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1 . 6 部を滴下投入した。室温にて 1 時間攪拌し、反応液を水 1 5 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。ついで、トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロリン酸カリウム 2 . 0 部、水 1 5 部を投入し、室温にて 1 時間攪拌させた。有機層を水 1 5 部で洗浄する操作を 3 回繰り返した。その後、有機層にヘキサン 1 5 部を加え、攪拌した後、3 0 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー (溶離液 : 酢酸エチル / ヘキサン = 3 / 1 : 容量比) で単離・精製することにより、化合物 P 3 - F P を収率 3 5 % で得た。生成物は ¹H - N M R 、 ¹⁹F - N M R および L C - M S にて同定した。

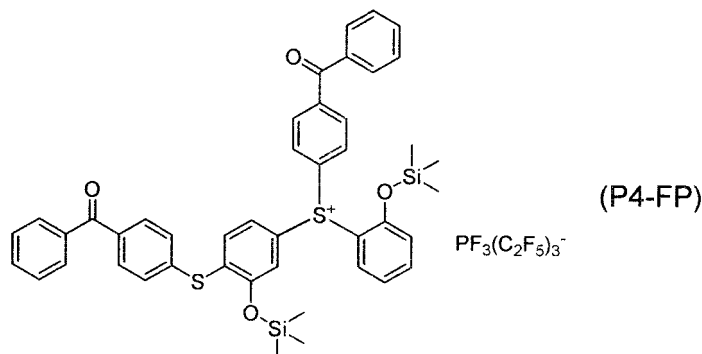
30

【 0 2 1 6 】

(実施例 8) 化合物 P 4 - F P の合成

【 0 2 1 7 】

【 化 1 5 】



40

【 0 2 1 8 】

製造例 4 で合成した 4 - [(2 - トリメチルシロキシフェニル) チオ] ベンゾフェノン 2

50

． 9 部、アセトニトリル 10 部、硫酸 0． 0 4 部および 3 5 % 過酸化水素水溶液 0． 3 8 部を均一混合し、6 5 で 3 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、4 - [(2 - トリメチルシロキシフェニル) スルフィニル] ベンゾフェノン 4 7 % と 4 - [(2 - トリメチルシロキシフェニル) チオ] ベンゾフェノン 5 3 % を含む混合物を得た。含有量は混合物の H P L C 分析によるピーク面積比より算出した。

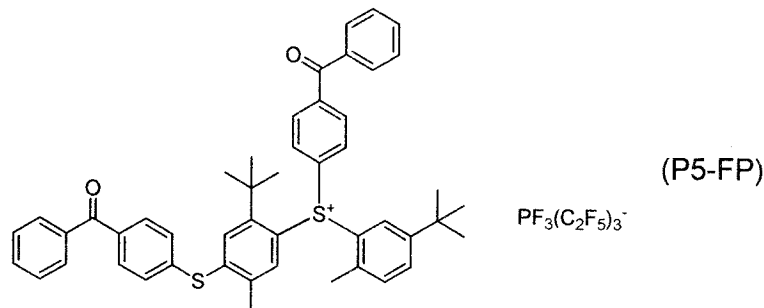
この混合物をジクロロメタン 1 5 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1． 6 部を滴下投入した。室温にて 1 時間攪拌し、反応液を水 1 5 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。ついで、トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロリン酸カリウム 2． 0 部、水 1 5 部を投入し、室温にて 1 時間攪拌させた。有機層を水 1 5 部で洗浄する操作を 3 回繰り返した。その後、有機層にヘキサン 1 5 部を加え、攪拌した後、3 0 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィ (溶離液 : 酢酸エチル / ヘキサン = 2． 5 / 1 : 容量比) で単離・精製することにより、化合物 P 4 - F P を収率 1 3 % で得た。生成物は ^1H - NMR、 ^{19}F - NMR および LC - MS にて同定した。

【 0 2 1 9 】

(実施例 9) 化合物 P 5 - F P の合成

【 0 2 2 0 】

【 化 1 6 】



【 0 2 2 1 】

製造例 5 で合成した 4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル) チオ] ベンゾフェノン 3． 0 部、アセトニトリル 10 部、硫酸 0． 0 4 部および 3 5 % 過酸化水素水溶液 0． 3 5 部を均一混合し、6 5 で 3 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル) スルフィニル] ベンゾフェノン 4 8 % と 4 - [(5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル) チオ] ベンゾフェノン 5 2 % を含む混合物を得た。含有量は混合物の H P L C 分析によるピーク面積比より算出した。

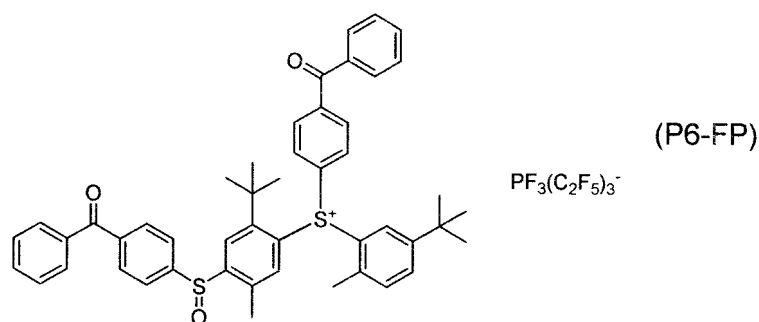
この混合物をジクロロメタン 1 5 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1． 6 部を滴下投入した。室温にて 1 時間攪拌し、反応液を水 1 5 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。ついで、トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロリン酸カリウム 2． 0 部、水 1 5 部を投入し、室温にて 1 時間攪拌させた。有機層を水 1 5 部で洗浄する操作を 3 回繰り返した。その後、有機層にヘキサン 1 5 部を加え、攪拌した後、3 0 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物 P 5 - F P を収率 4 7 % で得た。生成物は ^1H - NMR、 ^{19}F - NMR および LC - MS にて同定した。

【 0 2 2 2 】

(実施例 1 0) 化合物 P 6 - F P の合成

【 0 2 2 3 】

【 化 1 7 】



10

【 0 2 2 4 】

実施例 9 より得られたスルホニウム塩 P 5 - F P 1 . 0 部、アセトニトリル 4 . 2 部、硫酸 0 . 0 1 部、3 5 % 過酸化水素水 0 . 1 0 部を均一混合し、4 0 ° で 3 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、イオン交換水 1 0 部を投入し、ジクロロメタン 5 部で抽出した。水層を除去し、再度イオン交換水 1 0 部を投入し、有機層を洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで実施し、その後有機層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル / ヘキサン = 3 / 1

20

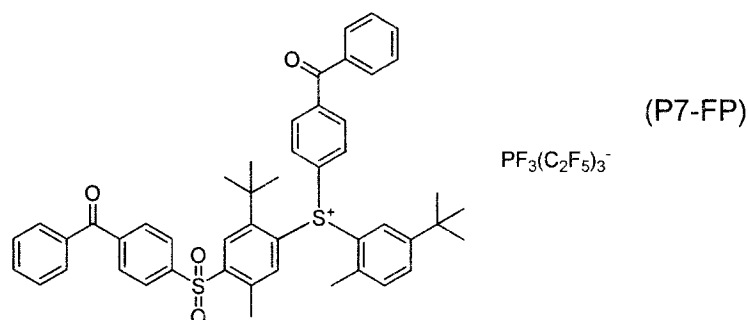
：容量比）で単離・精製することにより化合物 P 6 - F P を収率 8 0 % で得た。生成物は ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR、LC-MS にて同定した。

【 0 2 2 5 】

(実施例 1 1) 化合物 P 7 - F P の合成

【 0 2 2 6 】

【 化 1 8 】



30

【 0 2 2 7 】

実施例 9 より得られたスルホニウム塩 P 5 - F P 1 . 0 部、アセトニトリル 4 . 2 部、硫酸 0 . 0 1 部、3 5 % 過酸化水素水 0 . 2 5 部を均一混合し、8 0 ° で 5 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、イオン交換水 1 0 部を投入し、ジクロロメタン 5 部で抽出した。水層を除去し、再度イオン交換水 1 0 部を投入し、有機層を洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで実施し、その後有機層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 1

40

：容量比）で単離・精製することにより化合物 P 7 - F P を収率 3 7 % で得た。生成物は ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR、LC-MS にて同定した。

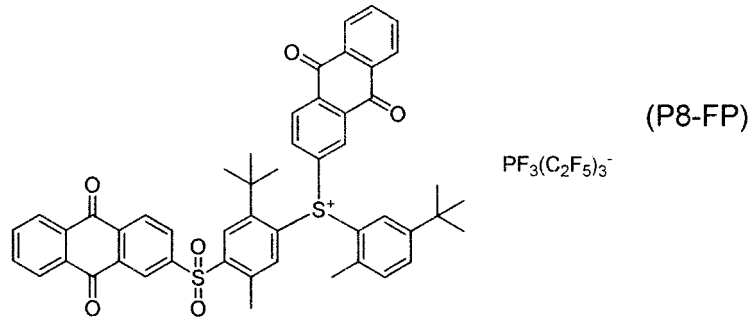
【 0 2 2 8 】

(実施例 1 2) 化合物 P 8 - F P の合成

【 0 2 2 9 】

50

【化19】



10

【0230】

製造例5で合成した2-[(5-tert-ブチル-2-メチルフェニル)チオ]アントラキノン3.0部、アセトニトリル20部、硫酸0.04部および35%過酸化水素水溶液0.35部を均一混合し、65℃で3時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、2-[(5-tert-ブチル-2-メチルフェニル)スルフィニル]アントラキノン47%と2-[(5-tert-ブチル-2-メチルフェニル)チオ]アントラキノン53%を含む混合物を得た。含有量は混合物のHPLC分析によるピーク面積比より算出した。

20

この混合物をジクロロメタン15部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物1.6部を滴下投入した。室温にて1時間攪拌し、反応液を水15部で洗浄した。この洗浄操作をpHが中性になるまで繰り返した。ついで、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カリウム2.0部、水15部を投入し、室温にて1時間攪拌させた。有機層を水15部で洗浄する操作を3回繰り返した。その後、有機層にトルエン15部を加え、攪拌した後、30分間静置してから上層を除く操作を2回行い、未反応の原料を除去した。

下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、アセトニトリル20部、硫酸0.04部、35%過酸化水素水0.8部を均一混合し、80℃で7時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、イオン交換水20部を投入し、ジクロロメタン20部で抽出した。水層を除去し、再度イオン交換水20部を投入し、有機層を洗浄した。この洗浄操作をpHが中性になるまで実施し、その後有機層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー(溶離液:酢酸エチル/ヘキサン=4/1:容量比)で単離・精製することにより化合物P8-FPを収率32%で得た。生成物は¹H-NMR、¹⁹F-NMR、LC-MSにて同定した。

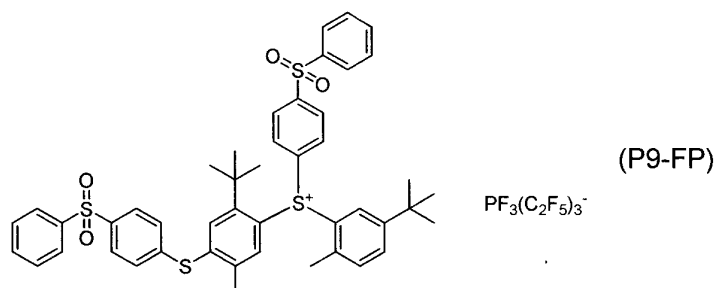
30

【0231】

(実施例13)化合物P9-FPの合成

【0232】

【化20】



40

【0233】

50

製造例 7 で合成した 4 - [(5 - t e r t - ブチル - 2 - メチルフェニル) チオ] フェニルフェニルスルホン 3 . 0 部、アセトニトリル 1 0 部、硫酸 0 . 0 4 部および 3 5 % 過酸化水素水溶液 0 . 3 5 部を均一混合し、6 5 で 7 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、4 - [(5 - t e r t - ブチル - 2 - メチルフェニル) スルフィニル] フェニルフェニルスルホン 4 8 % と 4 - [(5 - t e r t - ブチル - 2 - メチルフェニル) チオ] フェニルフェニルスルホン 5 2 % を含む混合物を得た。含有量は混合物の H P L C 分析によるピーク面積比より算出した。

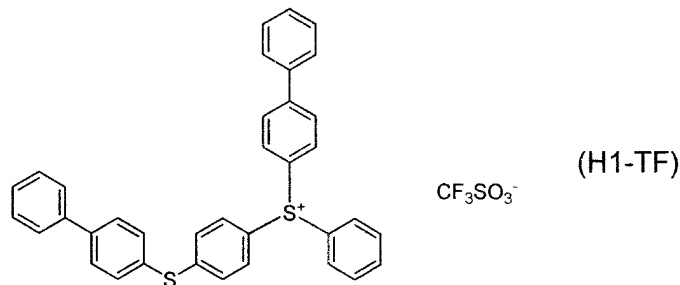
この混合物をジクロロメタン 1 5 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1 . 6 部を滴下投入した。室温にて 2 時間攪拌し、反応液を水 1 5 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。ついで、トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロリン酸カリウム 2 . 0 部、水 1 5 部を投入し、室温にて 1 時間攪拌させた。有機層を水 1 5 部で洗浄する操作を 4 回繰り返した。その後、有機層にトルエン 1 5 部を加え、攪拌した後、3 0 分間静置してから上層を除く操作を 4 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物 P 9 - F P を収率 5 9 % で得た。生成物は ^1H - NMR、 ^{19}F - NMR および LC - MS にて同定した。

【 0 2 3 4 】

(比較例 1) 化合物 H 1 - T F の合成

【 0 2 3 5 】

【 化 2 1 】



【 0 2 3 6 】

4 - (フェニルチオ) ビフェニル 2 . 0 部、アセトニトリル 8 . 0 部、硫酸 0 . 0 3 部および 3 5 % 過酸化水素水溶液 0 . 3 2 部を均一混合し、6 5 で 3 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去した後、ジクロロメタン 1 5 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1 . 0 部を滴下投入した。室温にて 1 時間攪拌し、反応液を水 1 5 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。その後、有機層にヘキサン 1 5 部を加え、攪拌した後、3 0 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物 H 1 - T F を得た。

【 0 2 3 7 】

(比較例 2) 化合物 H 1 - F P の合成

【 0 2 3 8 】

10

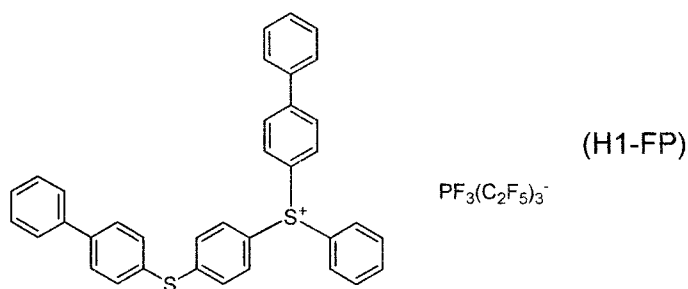
20

30

40

50

【化 2 2】



10

【 0 2 3 9】

4 - (フェニルチオ)ピフェニル 2.0 部、アセトニトリル 8.0 部、硫酸 0.03 部及び 30% 過酸化水素水溶液 0.32 部を均一混合し、65 で 2 間反応させた。反応溶液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去した後、アセトニトリル 6.5 部、無水酢酸 1.2 部、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カリウム 2.0 部、硫酸 0.7 部、を均一混合し、60 で 2 時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却し、水 30 部中に投入し、ジクロロメタン 15 部で抽出し、水層の pH が中性になるまで水で洗淨した。その後、有機層にヘキサン 15 部を加え、攪拌した後、30 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物 H1-FP を得た。

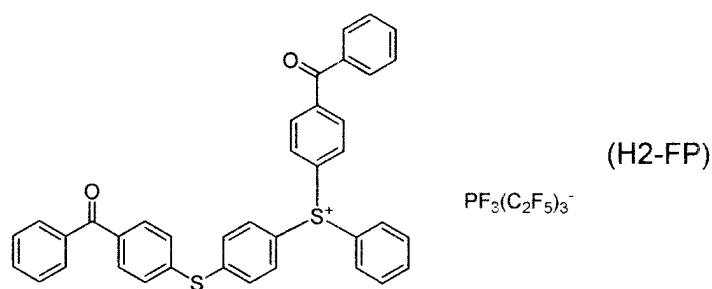
20

【 0 2 4 0】

(比較例 3) 化合物 H2-FP の合成

【 0 2 4 1】

【化 2 3】



30

【 0 2 4 2】

比較例 2 において、「4 - (フェニルチオ)ピフェニル 2.0 部」を「4 - (フェニルチオ)ベンゾフェノン 2.0 部」に変更したこと以外、比較例 2 と同様にして、化合物 H2-FP を得た。

40

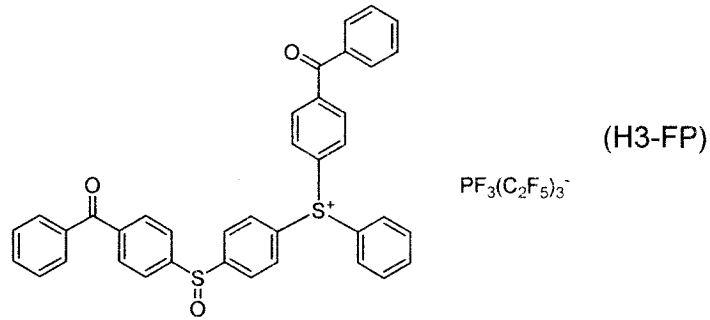
【 0 2 4 3】

(比較例 4) 化合物 H3-FP の合成

【 0 2 4 4】

50

【化 2 4】



10

【0 2 4 5】

比較例 3 より得られた化合物 H 2 - F P 1 . 0 部、アセトニトリル 4 . 2 部、硫酸 0 . 0 1 部、3 5 % 過酸化水素水 0 . 1 1 部を均一混合し、4 0 で 3 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、イオン交換水 1 0 部を投入し、ジクロロメタン 5 部で抽出した。水層を除去し、再度イオン交換水 1 0 部を投入し、有機層を洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで実施し、その後有機層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル / ヘキサン = 3 / 1 : 容量比）で単離・精製することにより化合物 H 3 - F P を得た。

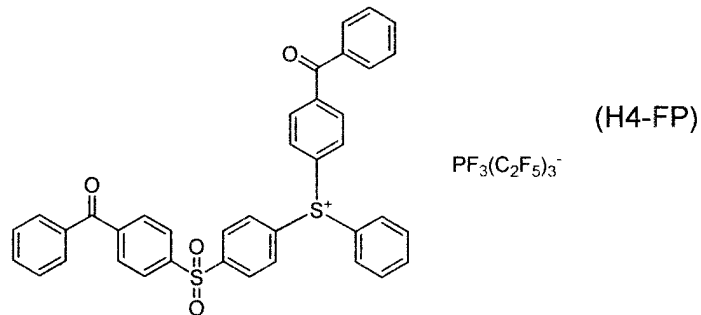
20

【0 2 4 6】

（比較例 5）化合物 H 4 - F P の合成

【0 2 4 7】

【化 2 5】



30

【0 2 4 8】

比較例 3 より得られた化合物 H 2 - F P 1 . 0 部、アセトニトリル 4 . 2 部、硫酸 0 . 0 1 部、3 5 % 過酸化水素水 0 . 2 7 部を均一混合し、8 0 で 5 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、イオン交換水 1 0 部を投入し、ジクロロメタン 5 部で抽出した。水層を除去し、再度イオン交換水 1 0 部を投入し、有機層を洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで実施し、その後有機層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル / ヘキサン = 2 / 1 : 容量比）で単離・精製することにより化合物 H 4 - F P を得た。

40

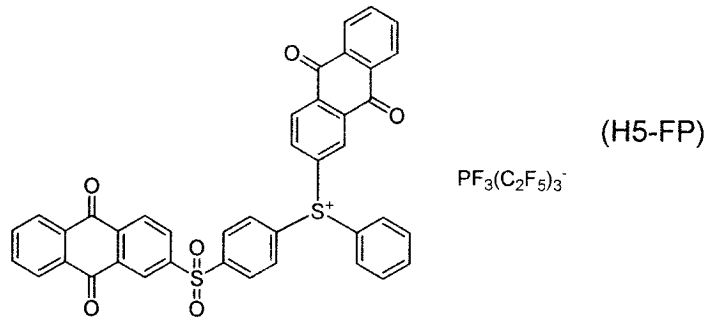
【0 2 4 9】

（比較例 6）化合物 H 5 - F P の合成

【0 2 5 0】

50

【化 2 6】



10

【 0 2 5 1】

2 - (フェニルチオ)アントラキノン 2.9 部、アセトニトリル 20 部、硫酸 0.04 部および 35% 過酸化水素水溶液 0.35 部を均一混合し、65 で 3 時間反応させた。反応液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、2 - (フェニルスルフィニル)アントラキノン 47% と 2 - (フェニルチオ)アントラキノン 53% を含む混合物を得た。含有量は混合物の HPLC 分析によるピーク面積比より算出した。

この混合物をジクロロメタン 15 部に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1.6 部を滴下投入した。室温にて 1 時間攪拌し、反応液を水 15 部で洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで繰り返した。ついで、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カリウム 2.0 部、水 15 部を投入し、室温にて 1 時間攪拌させた。有機層を水 15 部で洗浄する操作を 3 回繰り返した。その後、有機層にトルエン 15 部を加え、攪拌した後、30 分間静置してから上層を除く操作を 2 回行い、未反応の原料を除去した。

20

下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去し、アセトニトリル 20 部、硫酸 0.04 部、35% 過酸化水素水 0.8 部を均一混合し、80 で 7 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、イオン交換水 20 部を投入し、ジクロロメタン 20 部で抽出した。水層を除去し、再度イオン交換水 20 部を投入し、有機層を洗浄した。この洗浄操作を pH が中性になるまで実施し、その後有機層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより化合物 H5-FP を得た。

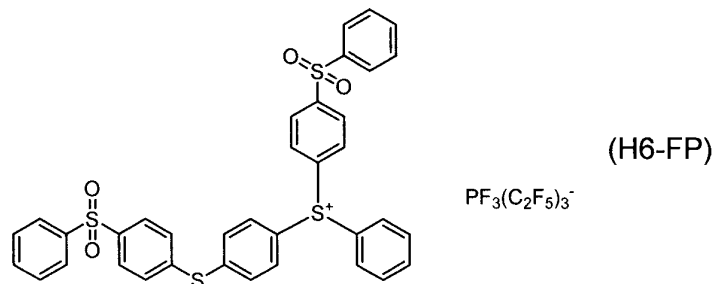
30

【 0 2 5 2】

(比較例 7) 化合物 H6-FP の合成

【 0 2 5 3】

【化 2 7】



40

【 0 2 5 4】

4 - [(フェニルチオ)フェニル]フェニルスルホン 2.0 部、アセトニトリル 8.0 部、硫酸 0.03 部及び 30% 過酸化水素水溶液 0.32 部を均一混合し、65 で 7 時間反応させた。反応溶液をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去した後、アセトニトリル 6.5 部、無水酢酸 1.2 部、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸カ

50

リウム 2.0 部、硫酸 0.7 部、を均一混合し、60 で 6 時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却し、水 30 部中に投入し、ジクロロメタン 15 部で抽出し、水層の pH が中性になるまで水で洗浄した。その後、有機層にトルエン 15 部を加え、攪拌した後、30 分間静置してから上層を除く操作を 4 回行い、未反応の原料を除去した。下層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、化合物 H6 - FP を得た。

【0255】

〔スルホニウム塩の光吸収特性の評価〕

本発明の光酸発生剤（スルホニウム塩）および比較例の光酸発生剤（スルホニウム塩）を、アセトニトリルにより 0.25 mmol/L に溶解・希釈した溶液（実施例 A1 ~ A13、比較例 HA1 ~ HA7）を調整した。この溶液を紫外可視分光光度計（島津製作所社製、UV-2550）を用いて、200 nm から 500 nm の範囲で 1 cm のセル長の吸光度を測定した。下記式から i 線（365 nm）のモル吸光係数（ ϵ_{365} ）を算出し、その結果を表 1 に示した。

$$\epsilon_{365} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = A_{365} / (0.00025 \text{ mol/L} \times 1 \text{ cm})$$

〔式中、 A_{365} は 365 nm の吸光度を表す。〕

【0256】

【表 1】

	対応する 光酸発生剤の 実施例	モル吸光係数(ϵ_{365}) ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
実施例		
A1	実施例1	600
A2	実施例2	600
A3	実施例3	600
A4	実施例4	600
A5	実施例5	600
A6	実施例6	720
A7	実施例7	750
A8	実施例8	750
A9	実施例9	720
A10	実施例10	500
A11	実施例11	500
A12	実施例12	5000
A13	実施例13	800
比較例		
HA1	比較例1	590
HA2	比較例2	590
HA3	比較例3	720
HA4	比較例4	500
HA5	比較例5	500
HA6	比較例6	5100
HA7	比較例7	800

【0257】

〔エネルギー線硬化性組成物の調製及びこの評価〕

<硬化性組成物の調整>

本発明の光酸発生剤（スルホニウム塩）および比較例の光酸発生剤（スルホニウム塩）を、表 2 に示した配合量で溶媒 - 1（プロピレンカーボネート）に溶解した後、カチオン

重合性化合物であるエポキシド（下に記載）に表 2 の配合量（重量部）で均一混合して、エネルギー線硬化性組成物（実施例 C 1 ~ C 1 5、比較例 H C 1 ~ H C 9）を調製した。

<エポキシ樹脂>

EP - 1 : 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

EP - 2 : 2, 2 - ビス(4 - グリシジルオキシフェニル)プロパン

EP - 3 : 3 - エチル - 3 - { [(3 - エチルオキセタン - 3 - イル)メトキシ]メチル } オキセタン

【 0 2 5 8 】

【表 2】

実施例	対応する 光酸発生剤の 実施例	光酸発生剤 の配合量	溶媒-1	エポキシド		
				EP-1	EP-2	EP-1/EP-3
C1	実施例1	3.00	3.00	100	—	—
C2	実施例2	0.60	0.60	100	—	—
C3	実施例3	0.60	0.60	100	—	—
C4	実施例4	0.60	0.60	100	—	—
C5	実施例5	0.60	0.60	100	—	—
C6	実施例6	0.60	0.60	100	—	—
C7	実施例7	0.60	0.60	100	—	—
C8	実施例8	0.60	0.60	100	—	—
C9	実施例9	0.60	0.60	100	—	—
C10	実施例9	0.60	0.60	—	100	—
C11	実施例9	0.60	0.60	—	—	50/50
C12	実施例10	0.60	0.60	100	—	—
C13	実施例11	0.60	0.60	100	—	—
C14	実施例12	0.30	0.30	100	—	—
C15	実施例13	0.60	0.60	100	—	—
比較例						
HC1	比較例1	3.00	3.00	100	—	—
HC2	比較例2	0.60	0.60	100	—	—
HC3	比較例3	0.60	0.60	100	—	—
HC4	比較例3	0.60	0.60	—	100	—
HC5	比較例3	0.60	0.60	—	—	50/50
HC6	比較例4	0.60	0.60	100	—	—
HC7	比較例5	0.60	0.60	100	—	—
HC8	比較例6	0.30	0.30	100	—	—
HC9	比較例7	0.60	0.60	100	—	—

【 0 2 5 9 】

なお、実施例 1 および比較例 1 で得られるスルホニウム塩は、トリフルオロメタンスルホン酸塩であり、実施例 2 ~ 1 3 および比較例 2 ~ 7 で得られるヘキサフルオロアンチモン酸塩、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロリン酸塩、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム塩よりも、発生する酸の強度が弱く、カチオン重合に対する活性が低いため、同一条件で評価できるようにスルホニウム塩の配合量を多くした。それに伴い溶媒 - 1 の量も多くした。

また、実施例 1 2 および比較例 6 で得られるスルホニウム塩は、表 1 の結果からもわかるようにモル吸光係数が大きいため、同一条件で評価できるようにスルホニウム塩の配合量を少なくした。それに伴い、溶媒 - 1 の配合量も少なくした。

【0260】

<光感応性（光硬化性）評価>

上記で得たエネルギー線硬化性組成物をアプリケーション（40 μm）でポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに塗布した。PETフィルムに紫外線照射装置を用いて、フィルターによって波長を限定した紫外光を照射した。なお、フィルターはL-34（株式会社ケンコー光学製、340 nm以下の光をカットするフィルター）を使用した。照射後、40分後の塗膜硬度を鉛筆硬度（JIS K5600-5-4：1999）にて測定し、以下の基準により評価し（硬化後の塗膜厚は約40 μm）、これらの結果を表3に示した。鉛筆硬度が高いほど、エネルギー線硬化性組成物の光硬化性が良好であること、すなわちスルホニウム塩のカチオン重合性化合物に対する重合開始能（スルホニウム塩の光感応性）が優れていることを示す。

10

【0261】

（評価基準）

：鉛筆硬度がH以上

：鉛筆硬度がHB～B

：鉛筆硬度が2B～4B

×：液状～タックがあり、鉛筆硬度を測定できない

【0262】

（紫外光の照射条件）

・紫外線照射装置：ベルトコンベア式UV照射装置（アイグラフィックス株式会社製）

20

・ランプ：1.5 kW高圧水銀灯

・フィルター：L-34（株式会社ケンコー光学製）

・照度（365 nmヘッド照度計で測定）：100 mW/cm²

【0263】

・積算光量（365 nmヘッド照度計で測定）：

条件-1：100 mJ/cm²

条件-2：200 mJ/cm²

条件-3：300 mJ/cm²

【0264】

30

40

50

【表 3】

	光硬化性		
	条件-1	条件-2	条件-3
実施例			
C1	○	○	○
C2	○	○	◎
C3	○	○	◎
C4	○	○	◎
C5	○	○	◎
C6	○	◎	◎
C7	○	◎	◎
C8	○	◎	◎
C9	○	◎	◎
C10	○	◎	◎
C11	○	◎	◎
C12	○	◎	◎
C13	○	◎	◎
C14	○	◎	◎
C15	○	◎	◎
比較例			
HC1	×	△	△
HC2	×	△	○
HC3	△	○	○
HC4	△	○	○
HC5	△	○	○
HC6	△	○	○
HC7	△	○	○
HC8	△	○	○
HC9	△	○	○

10

20

30

【0265】

表1および表3の結果において、光酸発生剤（スルホニウム塩）の実施例C1～C5と比較例HC1～HC2、実施例C6～C11と比較例HC3～HC5、実施例C12と比較例HC6、実施例C13と比較例HC7、実施例C14と比較例HC8、および実施例C15と比較例HC9との比較より、本発明の光酸発生剤は比較用の光酸発生剤と比べ、光吸収が大きく上がらないにも拘らず、一般式(1)における置換基A1またはA2を有することによりカチオン重合性化合物の硬化性能（光感応性）が優れている。

【0266】

〔化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の評価〕

<評価用試料の調製>

表4に示す通り、光酸発生剤である成分(A)1重量部、樹脂成分(B)として、下記化学式(Resin-1)で示される樹脂40重量部、及び樹脂成分(C)として、m-クレゾールとp-クレゾールとをホルムアルデヒド及び酸触媒の存在下で付加縮合して得たノボラック樹脂60重量部を、溶媒-2（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に均一に溶解させ、孔径1μmのメンブレンフィルターを通して濾過し、固形分濃度40重量%の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物（実施例P1～P13）を調製した。

また比較例も表4に示した配合量で同様に行い、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物

40

50

(比較例HP1～HP7)を調製した。

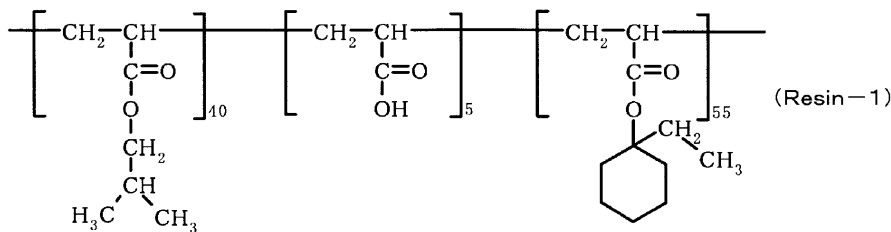
【0267】

【表4】

実施例	対応する 光酸発生剤(A)の 実施例	光酸発生剤(A) の配合量	樹脂成分 (B)	樹脂成分 (C)	溶媒-2
P1	実施例1	1	40	60	151.5
P2	実施例2	1	40	60	151.5
P3	実施例3	1	40	60	151.5
P4	実施例4	1	40	60	151.5
P5	実施例5	1	40	60	151.5
P6	実施例6	1	40	60	151.5
P7	実施例7	1	40	60	151.5
P8	実施例8	1	40	60	151.5
P9	実施例9	1	40	60	151.5
P10	実施例10	1	40	60	151.5
P11	実施例11	1	40	60	151.5
P12	実施例12	1	40	60	151.5
P13	実施例13	1	40	60	151.5
比較例					
HP1	比較例1	1	40	60	151.5
HP2	比較例2	1	40	60	151.5
HP3	比較例3	1	40	60	151.5
HP4	比較例4	1	40	60	151.5
HP5	比較例5	1	40	60	151.5
HP6	比較例6	1	40	60	151.5
HP7	比較例7	1	40	60	151.5

【0268】

【化28】



【0269】

<感度評価>

シリコンウェハー基板上に、上記実施例P1～P13及び比較例HP1～HP7で調製したポジ型レジスト組成物をスピコートした後、乾燥して約20μmの膜厚を有するフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより130℃で6分間プレバークした。プレバーク後、TME-150RSC(トプコン社製)を用いてパターン露光(i線)を行い、ホットプレートにより75℃で5分間の露光後加熱(PEB)を行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、5分間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして10μmのラインアンドスペース(L&S)パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められ

なくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低必須露光量（感度に対応する）を測定した。必須露光量が小さいほど、ポジ型レジスト組成物の光反応性が良好であること、すなわちスルホニウム塩の光感応性が優れていることを示す。

【0270】

<貯蔵安定性評価>

また、上記で調製した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いて、調製直後と40で1ヶ月保存後の感光性（感度）評価を上記の通りに行い、貯蔵安定性を次の基準で判断した。

○：40で1ヶ月保存後の感度変化が調製直後の感度の5%未満

×：40で1ヶ月保存後の感度変化が調製直後の感度の5%以上

【0271】

<パターン形状評価>

上記操作により、シリコンウエハー基板上に形成した10μmのL&Sパターンの形状断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbを、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン形状を次の基準で判断した。結果を表5に示す。

○：0.90 $Lb/La > 1$

○：0.85 $Lb/La < 0.90$

×： $Lb/La < 0.85$

【0272】

【表5】

実施例	対応する 光酸発生剤(A)の 実施例	必要最低 露光量 (mJ/cm ²)	貯蔵安定性	パターン形状
P1	実施例1	270	○	○
P2	実施例2	240	○	○
P3	実施例3	240	○	○
P4	実施例4	240	○	○
P5	実施例5	240	○	○
P6	実施例6	200	○	○
P7	実施例7	220	○	○
P8	実施例8	220	○	○
P9	実施例9	200	○	○
P10	実施例10	190	○	○
P11	実施例11	190	○	○
P12	実施例12	150	○	○
P13	実施例13	180	○	○
比較例				
HP1	比較例1	330	○	○
HP2	比較例2	310	○	○
HP3	比較例3	290	○	○
HP4	比較例4	270	○	○
HP5	比較例5	260	○	○
HP6	比較例6	200	○	○
HP7	比較例7	260	○	○

【0273】

表1および表5の結果において、光酸発生剤（スルホニウム塩）の実施例P1～P5と比較例HP1～HP2、実施例P6～P9と比較例HP3、実施例P10と比較例HP4、実施例P11と比較例HP5、実施例P12と比較例HP6、および実施例P13と比

較例HP7との比較より、本発明の光酸発生剤は比較用の光酸発生剤と比べ、光吸収が大きく上がらないにも拘らず、一般式(1)における置換基A1またはA2を有することにより、化学増幅型ポジ型レジストとした際の光感応性が優れている。

【0274】

[化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物の評価]

<評価用試料の調製>

表6に示す通り、光酸発生剤である成分(E)1重量部、フェノール樹脂である成分(F)として、p-ヒドロキシスチレン/スチレン=80/20(モル比)からなる共重合体(Mw=10,000)を100重量部、架橋剤である成分(G)として、ヘキサメトキシメチルメラミン(三和ケミカル社製、商品名「ニカラックMW-390」)を20重量部、架橋微粒子である成分(H)として、ブタジエン/アクリロニトリル/ヒドロキシブチルメタクリレート/メタクリル酸/ジビニルベンゼン=64/20/8/6/2(重量%)からなる共重合体(平均粒径=65nm、Tg=-38)を10重量部、密着助剤である成分(I)として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ社製、商品名「S510」)5重量部を、溶媒-3(乳酸エチル)145重量部に均一に溶解して、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物(実施例N1~N13)を調製した。また比較例も表6に示した配合量で同様に行い、化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物(比較例HN1~HN7)を調製した。

10

【0275】

【表6】

20

実施例	対応する 光酸発生剤(E)の 実施例	光酸発生剤 (E)の 配合量	樹脂 成分 (F)	樹脂 成分 (G)	架橋 微粒子 成分(H)	密着 助剤 成分(I)	溶媒-3
N1	実施例1	1	100	20	10	5	145
N2	実施例2	1	100	20	10	5	145
N3	実施例3	1	100	20	10	5	145
N4	実施例4	1	100	20	10	5	145
N5	実施例5	1	100	20	10	5	145
N6	実施例6	1	100	20	10	5	145
N7	実施例7	1	100	20	10	5	145
N8	実施例8	1	100	20	10	5	145
N9	実施例9	1	100	20	10	5	145
N10	実施例10	1	100	20	10	5	145
N11	実施例11	1	100	20	10	5	145
N12	実施例12	1	100	20	10	5	145
N13	実施例13	1	100	20	10	5	145
比較例							
HN1	比較例1	1	100	20	10	5	145
HN2	比較例2	1	100	20	10	5	145
HN3	比較例3	1	100	20	10	5	145
HN4	比較例4	1	100	20	10	5	145
HN5	比較例5	1	100	20	10	5	145
HN6	比較例6	1	100	20	10	5	145
HN7	比較例7	1	100	20	10	5	145

30

40

【0276】

<感度評価>

シリコンウェハー基板の上に、各組成物をスピコートした後、ホットプレートを用いて1

50

10 で3分間加熱乾燥して約20 μmの膜厚を有する樹脂塗膜を得た。その後、TME-150RSC(トプコン社製)を用いてパターン露光(i線)を行い、ホットプレートにより110 で3分間の露光後加熱(PEB)を行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、2分間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして10 μmのラインアンドスペースパターンを得た。更に、現像前後の残膜の比率を示す残膜率が95%以上のパターンを形成するのに必要な最低必須露光量(感度に対応する)を測定した。必須露光量が小さいほど、ネガ型レジスト組成物の光反応性が良好であること、すなわちスルホニウム塩の光感応性が優れていることを示す。

【0277】

<貯蔵安定性評価>

また、上記で調製した化学増幅型ネガ型レジスト組成物を用いて、調製直後と40 で1ヶ月保存後の感光性(感度)評価を上記の通りに行い、貯蔵安定性を次の基準で判断した。

: 40 で1ヶ月保存後の感度変化が調製直後の感度の5%未満

x: 40 で1ヶ月保存後の感度変化が調製直後の感度の5%以上

【0278】

<パターン形状評価>

上記操作により、シリコンウエハー基板上に形成した20 μmのL&Sパターンの形状断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbを、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン形状を次の基準で判断した。結果を表7に示す。

: 0.90 $L a / L b \geq 1$

: 0.85 $L a / L b < 0.90$

x: $L a / L b < 0.85$

【0279】

10

20

30

40

50

【表 7】

実施例	対応する 光酸発生剤(E)の 実施例	必要最低 露光量 (mJ/cm ²)	貯蔵安定性	パターン形状
N1	実施例1	200	○	○
N2	実施例2	170	○	○
N3	実施例3	170	○	○
N4	実施例4	170	○	○
N5	実施例5	170	○	○
N6	実施例6	130	○	○
N7	実施例7	150	○	○
N8	実施例8	150	○	○
N9	実施例9	130	○	○
N10	実施例10	140	○	○
N11	実施例11	130	○	○
N12	実施例12	110	○	○
N13	実施例13	130	○	○
比較例				
HN1	比較例1	290	○	○
HN2	比較例2	250	○	○
HN3	比較例3	230	○	○
HN4	比較例4	200	○	○
HN5	比較例5	200	○	○
HN6	比較例6	150	○	○
HN7	比較例7	210	○	○

【0280】

表1および表7の結果において、光酸発生剤（スルホニウム塩）の実施例N1～N5と比較例HN1～HN2、実施例N6～N9と比較例HN3、実施例N10と比較例HN4、実施例N11と比較例HN5、実施例N12と比較例HN6、および実施例N13と比較例HN7との比較より、本発明の光酸発生剤は比較用の光酸発生剤と比べ、光吸収が大きく上がらないにも拘らず、一般式(1)における置換基A1またはA2を有することにより、化学増幅型ネガ型レジストとした際の光感応性が優れている。

【産業上の利用可能性】

【0281】

本発明のスルホニウム塩は、塗料、コーティング剤、各種被覆材料（ハードコート、耐汚染被覆材、防曇被覆材、耐触被覆材、光ファイバー等）、粘着テープの背面処理剤、粘着ラベル用剥離シート（剥離紙、剥離プラスチックフィルム、剥離金属箔等）の剥離コーティング材、印刷板、歯科用材料（歯科用配合物、歯科用コンポジット）インキ、インクジェットインキ、ポジ型レジスト（回路基板、CSP、MEMS素子等の電子部品製造の接続端子や配線パターン形成等）、レジストフィルム、液状レジスト、ネガ型レジスト（半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜、平坦化膜等の永久膜材料等）、MEMS用レジスト、ポジ型感光性材料、ネガ型感光性材料、各種接着剤（各種電子部品用仮固定剤、HDD用接着剤、ピックアップレンズ用接着剤、FPD用機能性フィルム（偏向板、反射防止膜等）用接着剤等）、ホログラム用樹脂、FPD材料（カラーフィルター、ブラックマトリックス、隔壁材料、ホトスペーサー、リブ、液晶用配向膜、FPD用シール剤等）、光学部材、成形材料（建築材料用、光学部品、レンズ）、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め材、シーリング材、封止材、光半導体（LED）封止材、光導波路材料、ナ

ノインプリント材料、光造形用、及びマイクロ光造形用材料等に使用される光酸発生剤として好適に用いられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 F 5/00 (2006.01)
 C 0 9 K 3/00 (2006.01)
 C 0 8 L 101/00 (2006.01)
 C 0 8 K 5/36 (2006.01)
 G 0 3 F 7/004(2006.01)
 G 0 3 F 7/039(2006.01)
 G 0 3 F 7/038(2006.01)

F I

C 0 7 F 5/00 H
 C 0 9 K 3/00 K
 C 0 8 L 101/00
 C 0 8 K 5/36
 G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
 G 0 3 F 7/039 6 0 1
 G 0 3 F 7/038 6 0 1
 G 0 3 F 7/004 5 0 1

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 0 / 1 4 5 0 4 3 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 1 2 0 7 0 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 0 2 7 2 9 0 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 1 6 4 2 5 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 8 / 0 0 3 4 7 0 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 0 3 5 0 7 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 9 / 2 2 5 1 8 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 C 3 8 1 / 1 2
 C 0 7 F
 C 0 7 C
 C 0 9 K 3 /
 C 0 8 L 1 0 1 /
 C 0 8 K
 G 0 3 F 7 /
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)