

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 31 日 (31.01.2008)

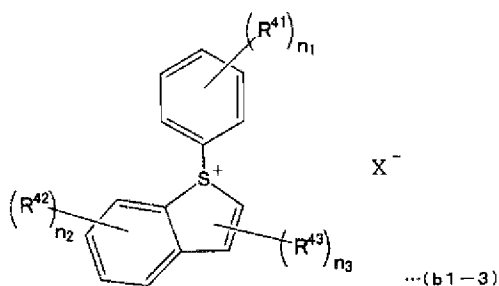
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013030 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 333/54 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C07C 309/06 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C07D 333/56 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063290
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 3 日 (03.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2006-201007 2006 年 7 月 24 日 (24.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京
 応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
 LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸
 子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩井 武 (IWAI,
 Takeshi) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中
 丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa
 (JP). 入江 真樹子 (IRIE, Makiko) [JP/JP]; 〒2110012 神
 奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業
 株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒
 1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
 (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
 BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
 DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
 GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
 KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
 MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
 OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
 SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
 UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
 能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
 SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
 KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
 CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
 IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
 TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
 ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOUND, ACID GENERATOR, RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 化合物、酸発生剤、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a resist composition containing a base component (A) whose alkali solubility is varied by the action of an acid, and an acid generator component (B) which generates an acid when exposed to light. The acid generator component (B) contains an acid generator (B1) composed of a compound represented by the general formula (b1-3) below. In the formula, R^{41} , R^{42} and R^{43} independently represent an alkyl group, an acetyl group, an alkoxy group, a carboxy group or a hydroxyalkyl group; n_1 represents an integer of 0-3, n_2 represents an integer of 0-3 and n_3 represents an integer of 0-2, provided that n_1 , n_2 and n_3 are not 0 at the same time; and X^- represent an anion.

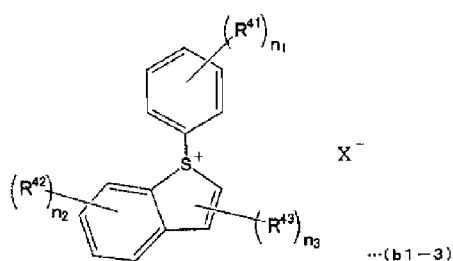
/ 続葉有 /



(57) 要約:

酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分(B)は、下記一般式(b1-3)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含む。式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、またはヒドロキシアルキル基であり; n_1 は0~3の整数であり、 n_2 は0~3の整数であり、 n_3 は0~2の整数であり、ただし、 n_1 、 n_2 および n_3 が同時に0であることはなく、 X^- はアニオンである。

[化1]



明 細 書

化合物、酸発生剤、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物用酸発生剤として好適な化合物、該化合物からなる酸発生剤、及び該酸発生剤を含有するレジスト組成物、並びに該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2006年7月24日に日本国特許庁に出願された特願2006-201007号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV(極紫外線)やX線などについても検討が行われている。

[0003] レジスト材料には、これらの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等のリソグラフィー特性が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として酸の作用によりアルカリ可溶性が増大

する樹脂と、酸発生剤とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ可溶性となる。

[0004] これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン(PHS)やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂(PHS系樹脂)が用いられてきた。しかし、PHS系樹脂は、ベンゼン環等の芳香環を有するため、248nmよりも短波長、たとえば193nmの光に対する透明性が充分ではない。そのため、PHS系樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、たとえば193nmの光を用いるプロセスでは解像性が低いなどの欠点がある。

そのため、現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、一般的に(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂(アクリル系樹脂)が用いられている。ポジ型の場合、かかる樹脂としては、脂肪族多環式基を含有する第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を含む(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、例えば2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等から誘導される構成単位を有する樹脂が主に用いられている(たとえば特許文献1参照)。

[0005] なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸的一方あるいは両方を意味する。

[0006] 一方、化学増幅型レジストにおいて使用される酸発生剤としては、これまで多種多様のものが提案されており、たとえばヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。現在、酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウム骨格

、ジナフチルモノフェニルスルホニウム骨格等を含む酸発生剤が用いられている(特許文献2)。

特許文献1:特開2003-241385号公報

特許文献2:特開2005-100203号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、レジストパターンの微細化はますます進み、高解像性への要望がさらに高まるにつれ、種々のリソグラフィー特性の向上が求められている。

現在、オニウム塩系酸発生剤のカチオンとしては、トリフェニルスルホニウム、ジナフチルモノフェニルスルホニウム等の疎水性の高いカチオンが一般的に用いられているが、かかるカチオンを有するオニウム塩系酸発生剤は、レジストの各種成分を溶解させるために用いられている有機溶剤(レジスト溶剤)に対する溶解性が低いという問題がある。このようなレジスト溶剤への溶解性の低さは、レジストの経時安定性を低下させ、それに伴って、リソグラフィー特性の悪化等を引き起こしてしまう。

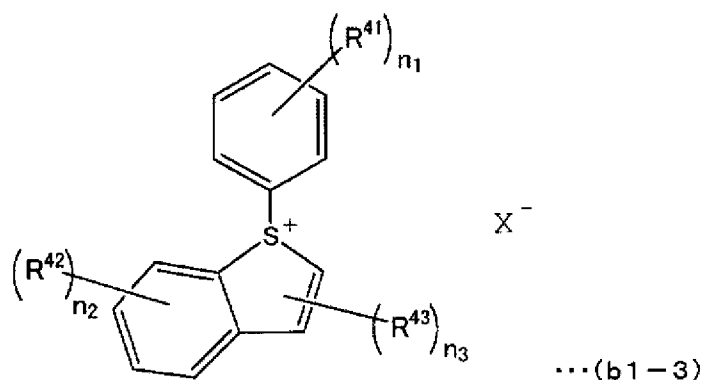
[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物用酸発生剤として好適な新規化合物、該化合物からなる酸発生剤、該酸発生剤を含有するレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために以下の手段を提案する。

すなわち、本発明の第一の態様(aspect)は、下記一般式(b1-3)で表される化合物である。

[化1]



[式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基、またはヒドロキシアルキル基であり、 n_1 は0～3の整数であり、 n_2 は0～3の整数であり、 n_3 は0～2の整数であり、ただし、 n_1 、 n_2 および n_3 が同時に0であることはなく、 X^- はアニオンである。]

[0010] また、本発明の第二の態様(aspect)は、上記一般式(b1-3)で表される化合物からなる酸発生剤である。

[0011] 更に、本発明の第三の態様(aspect)は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、

前記酸発生剤成分(B)は、上記一般式(b1-3)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含むことを特徴とするレジスト組成物である。

[0012] また更に、本発明の第四の態様(aspect)は、上記本発明の第三の態様(aspect)のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法である。

[0013] なお、本明細書および請求の範囲において、「構成単位」とは、樹脂成分(重合体)を構成するモノマー単位(単量体単位)を意味する。

「露光」とは、放射線の照射全般を含む概念とする。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「低級アルキル基」とは、炭素原子数1～5のアルキル基を意味する。「ハロゲン化

低級アルキル基」における「低級アルキル基」も同じ意味である。

発明の効果

- [0014] 本発明により、レジスト組成物用酸発生剤として好適な新規化合物、該化合物からなる酸発生剤、及び該酸発生剤を含有するレジスト組成物、並びに該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 《化合物》

本発明の第一の態様(aspect)の化合物は、前記一般式(b1-3)で表される。

- [0016] 前記一般式(b1-3)中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基である。

R^{41} 、 R^{42} および R^{43} において、アルキル基は、炭素数1～5の低級アルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、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、又はtert-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基の一又は複数の水素原子をヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

n_1 は0～3の整数であり、好ましくは1又は2であり、より好ましくは1である。

n_2 は0～3の整数であり、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_3 は0～2の整数であり、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

ただし、 n_1 、 n_2 および n_3 が同時に0であることはない。

- [0017] 前記一般式(b1-3)中、 X^- はアニオンである。 X^- のアニオン部は特に制限されず、オニウム塩系酸発生剤のアニオン部として知られているものを適宜用いることができる。例えば、一般式「 $R^{14}SO_3^-$ (R^{14} は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基を表す。)」で表されるアニオンを用いることができる。

- [0018] 前記一般式「 $R^{14}SO_3^-$ 」において、 R^{14} は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキ

ル基又はハロゲン化アルキル基を表す。

前記 R^{14} としての直鎖若しくは分岐のアルキル基は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記 R^{14} としての環状のアルキル基は、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

前記 R^{14} としてはハロゲン化アルキル基が好ましい。すなわち、前記一般式(b1-3)中、 X^- は、ハロゲン化アルキルスルホン酸イオンであることが好ましい。ハロゲン化アルキル基とは、アルキル基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたものである。ここで、ハロゲン化アルキル基は、前記 R^{14} における「アルキル基」と同様のものにハロゲン原子が置換したものが挙げられる。

置換するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン化アルキルにおいて、水素原子の全個数の50～100%がハロゲン原子で置換されていることが好ましく、全て置換されていることがより好ましい。

ここで、該ハロゲン化アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のフッ素化アルキル基が好ましい。

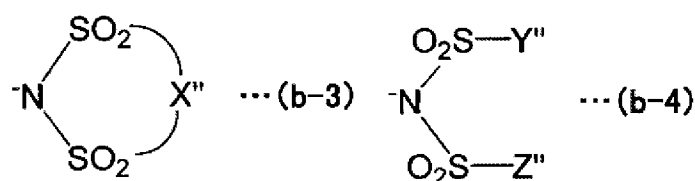
前記直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のフッ素化アルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率(フッ素化前のアルキル基中の全水素原子数に対する、フッ素化により置換したフッ素原子の数の割合、以下同様。)は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので最も好ましい。

[0019] 前記一般式(b1-3)中、 X^- は、下記一般式(b-3)で表されるアニオン、下記一般式(b-4)で表されるアニオン等を用いることができる。

[0020] [化2]



[0021] [式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。]

[0022] 前記一般式(b-3)において、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は、好ましくは2～6であり、より好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

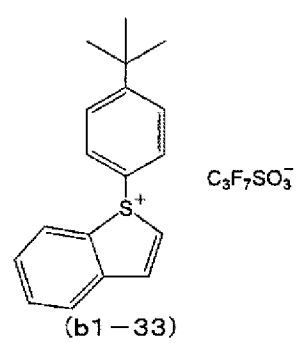
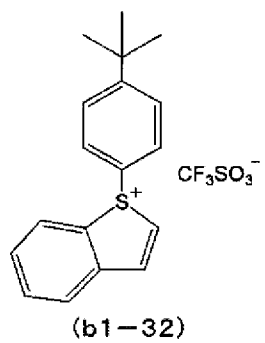
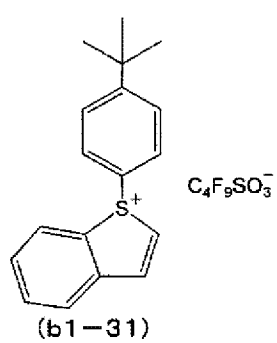
前記一般式(b-4)において、Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは炭素数1～7、最も好ましくは炭素数1～3である。

X''のアルキレン基の炭素数又はY''、Z''のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

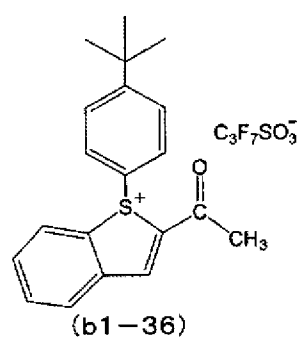
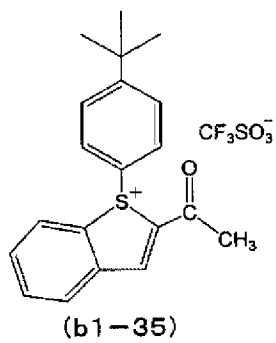
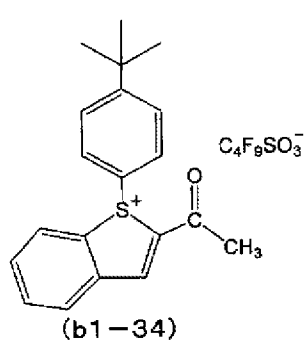
また、X''のアルキレン基又はY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基又はアルキル基のフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロアルキル基である。

[0023] 本発明の第一の態様(aspect)の化合物として、好ましい具体例を以下に挙げる。

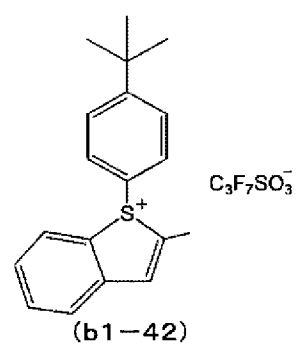
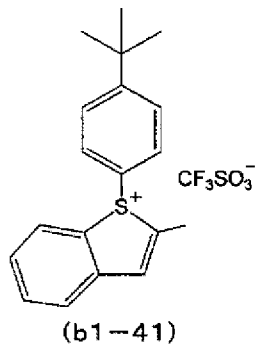
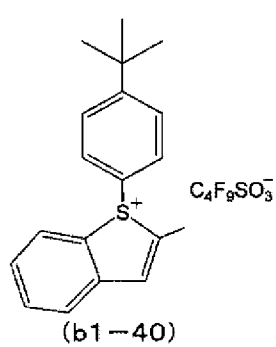
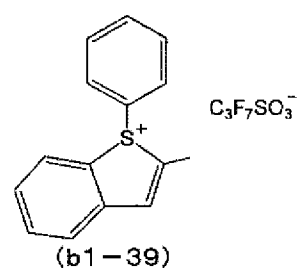
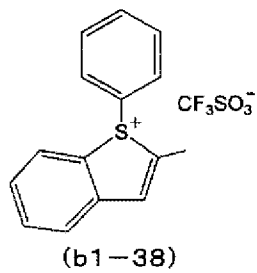
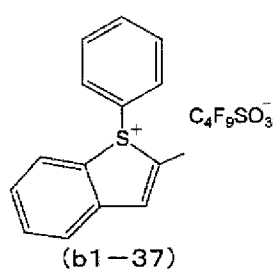
[0024] [化3]



[化4]



[化5]

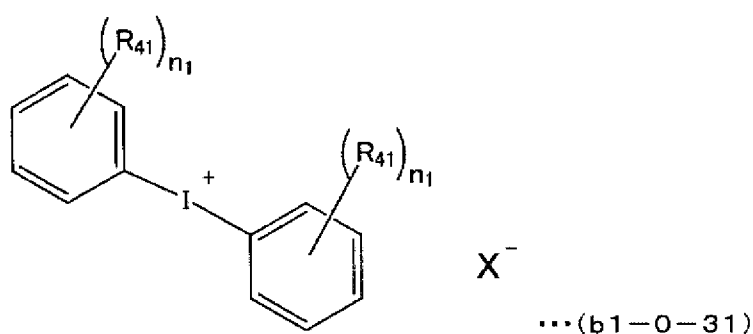


[0025] これらの中でも、前記化学式(b1-31)、(b1-34)、(b1-37)、(b1-40)で表される化合物が好ましい。

[0026] <化合物の製造方法>

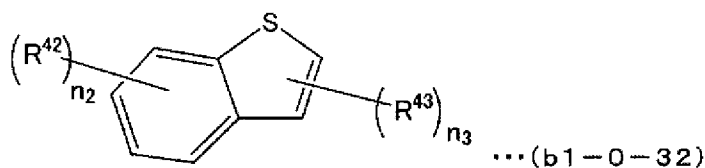
本発明の第一の態様(aspect)の化合物(b1-3)は、例えば、下記一般式(b1-0-31)で表される化合物と、下記一般式(b1-0-32)で表される化合物とを、安息香酸銅(II)等の触媒を用いて、クロロベンゼン、ヨードベンゼン等の溶媒中で、80～130℃、より好ましくは100～120℃にて、0.5～3時間、より好ましくは1～2時間反応させることで得ることができる。

[0027] [化6]



[式中、 R^{41} は、上記(b1-3)式中の R^{41} と同様であり; n_1 は、上記(b1-3)式中の n_1 と同様であり; X^- は、上記(b1-3)式中の X^- と同様である。]

[0028] [化7]



[式中、 R^{42} および R^{43} は、上記(b1-3)式中の R^{42} および R^{43} と同様であり; n_2 および n_3 は上記(b1-3)式中の n_2 および n_3 と同様である。ただし、 n_1 、 n_2 および n_3 が同時に0であることはない。]

[0029] ≪酸発生剤≫

本発明の第二の態様(aspect)の酸発生剤(以下、酸発生剤(B1)ということがある)は、前記一般式(b1-3)で表される化合物からなる。式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} ; n_1 、 n_2 および n_3 ; X^- は、上記本発明の第一の態様(aspect)の化合物において挙げたものと同様である。

[0030] ≪レジスト組成物≫

本発明の第三の態様(aspect)のレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ溶解性
が変化する基材成分(A) (以下、(A)成分という。)および露光により酸を発生する酸
発生剤成分(B) (以下、(B)成分という。)を含有し、前記(B)成分は、前記一般式(b
1-3)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含むものである。

[0031] 本発明のレジスト組成物において、(A)成分としては、酸の作用によりアルカリ溶解
性変化する高分子材料を用いることができ、酸の作用によりアルカリ溶解性が変
化する低分子材料を用いることもできる。

また、本発明のレジスト組成物は、ネガ型レジスト組成物であってもよく、ポジ型レ
ジスト組成物であってもよい。

本発明のレジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合、例えば、(A)成分は
アルカリ可溶性樹脂であり、さらに当該ネガ型レジスト組成物に架橋剤(C)が配合さ
れる。

かかるネガ型レジスト組成物は、レジストパターン形成時に、露光により(B)成分か
ら酸が発生すると、露光部は、当該酸が作用してアルカリ可溶性樹脂と架橋剤との間
で架橋が起こり、アルカリ不溶性へ変化する。

アルカリ可溶性樹脂としては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸、または α - (ヒ
ドロキシアルキル) アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つか
ら誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき
、好ましい。なお、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸は、カルボキシ基が結合する
 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この α 位の炭素原子にヒド
ロキシアルキル基(好ましくは炭素数1~5のヒドロキシアルキル基)が結合している α
 - ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤(C)としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有
するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤を用いると、膨潤の少ない良好なレジスト
パターンが形成でき、好ましい。架橋剤(C)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質
量部に対し、1~50質量部であることが好ましい。

[0032] 本発明のレジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合、(A)成分は、いわゆ
る酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、レジストパターン形成

時に、露光により(B)成分から酸が発生すると、当該酸が酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、(A)成分がアルカリ可溶性となる。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

[0033] 本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分であることが好ましく、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A1)(以下、(A1)成分という。)であることがより好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物としては、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。また、本発明のレジスト組成物は、液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法において、液浸露光用レジスト組成物として好適に用いることができ、また、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法において、上層レジスト膜形成用ポジ型レジスト組成物として好適に用いることができる。

次に、液浸露光工程、及び／又は、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法において、ポジ型レジスト組成物に好ましく用いられる(A1)成分について、例を挙げて説明する。

[0034] <(A1)成分>

かかるポジ型レジスト組成物において好適に用いられる(A1)成分としては、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

また、前記(A1)成分は、さらにラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

また、前記(A1)成分は、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

[0035] ここで、本明細書および請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エ

ステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。

置換基としては、ハロゲン原子、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。「ハロゲン化低級アルキル基」は、上記低級アルキル基の水素原子の少なくとも1つまたは全部が上記ハロゲン原子で置換された基である。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位(α 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

アクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基としての低級アルキル基として、具体的には、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の直鎖状または分岐鎖状の低級アルキル基が挙げられる。

本発明において、アクリル酸エステルの α 位に結合しているのは、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが特に好ましい。

[0036] ・構成単位(a1)

構成単位(a1)は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、解離前は(A1)成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後はこの(A1)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。

一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基;アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。なお、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメ

タクリル酸の一方又は両方を意味する。

[0037] ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基($-C(O)-O-$)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

[0038] ここで、本請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素原子および水素原子からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、炭素数4～8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

[0039] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子($=O$)、等

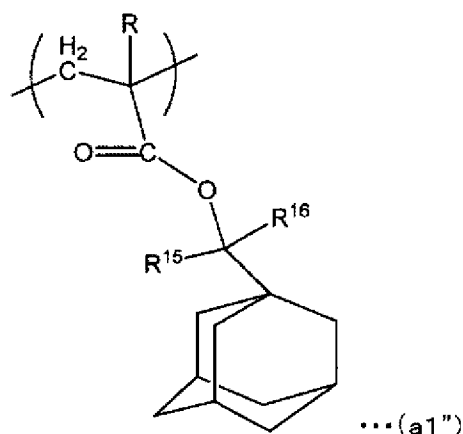
が挙げられる。

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。「脂肪族環式基」は、多環式基であることが好ましい。

脂肪族環式基の具体例としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1'')で示す構成単位において、カルボニルオキシ基($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

[0040] [化8]



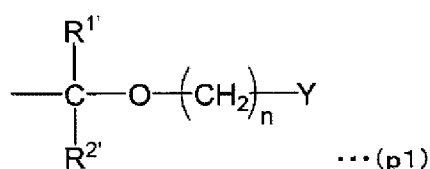
[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、R¹⁵、R¹⁶はアルキル基(直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～5である。)を示す。]

上記式中のRのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基については、上記アクリル酸エステルのα位に結合しているハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

[0041] 「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式(p1)で表される基が挙げられる。

[0042] [化9]



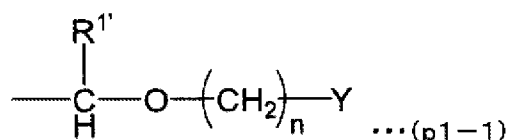
[式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Yは低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。]

[0043] 上記式中、nは、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

R^{1'}、R^{2'}の低級アルキル基としては、上記Rの低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、R^{1'}、R^{2'}のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

[0044] [化10]



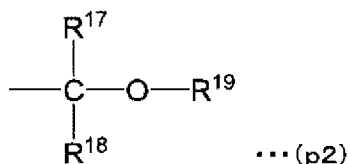
[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y は上記一般式(p1)中の $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y と同様である。]

[0045] Y の低級アルキル基としては、上記 R の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Y の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

[0046] また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式(p2)で示される基も挙げられる。

[0047] [化11]



[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

[0048] R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R^{19} が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R^{19} が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化

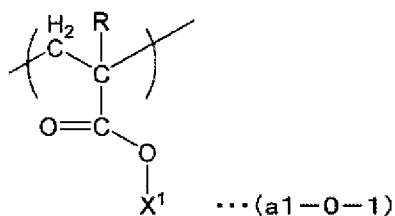
アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基(好ましくは炭素数1～5のアルキレン基)であって R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

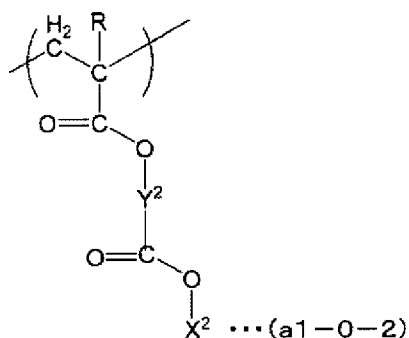
[0049] 構成単位(a1)としては、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0050] [化12]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し; X^1 は酸解離性溶解抑制基を示す。]

[0051] [化13]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； X^2 は酸解離性溶解抑制基を示し； Y^2 はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

[0052] 一般式(a1-0-1)において、Rのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルの α 位に結合しているハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

X^1 は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定することなく、たとえば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

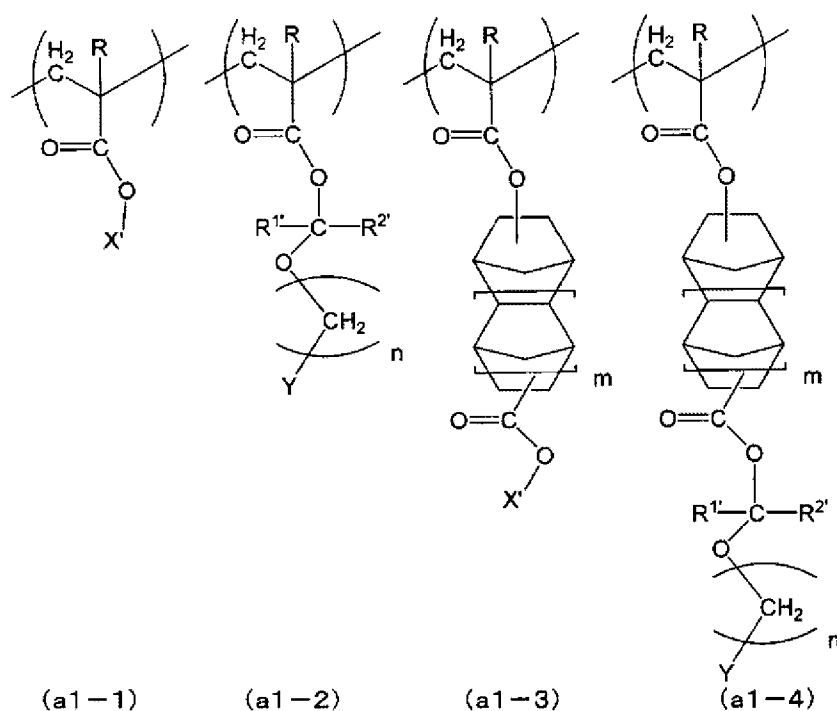
[0053] 一般式(a1-0-2)において、Rは上記一般式(a1-0-1)中のRと同様である。

X^2 は、式(a1-0-1)中の X^1 と同様である。

Y^2 は好ましくは炭素数1～4のアルキレン基又は2価の脂肪族環式基であり、該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられる以外は前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

[0054] 構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0055] [化14]



[上記式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し；Yは炭素数1～5の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0～3の整数を表し；mは0または1を表し；Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5の低級アルキル基を表す。]

[0056] 上記一般式(a1-1)～(a1-4)中のRは、一般式(a1-0-1)～(a1-0-2)中のRと同様である。

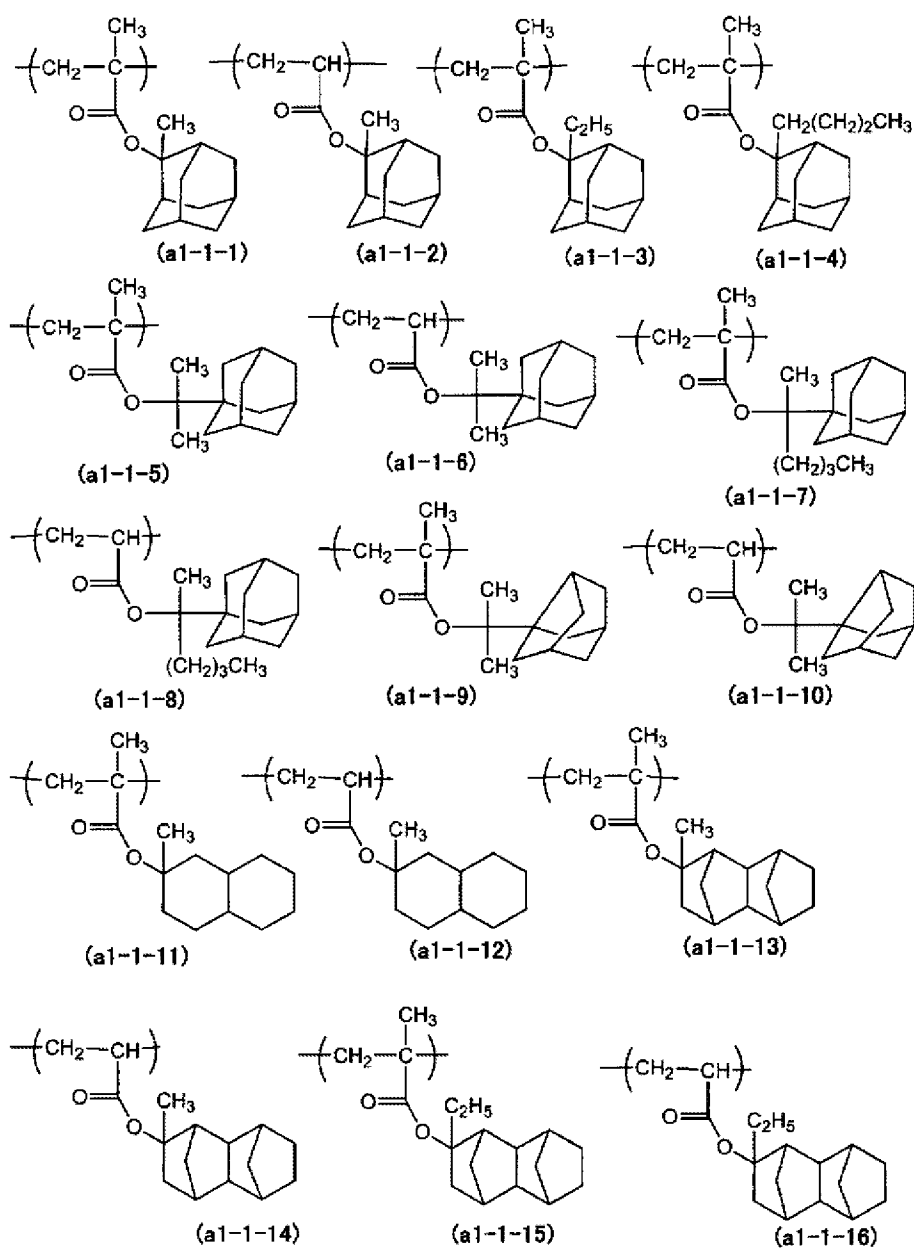
前記R^{1'}、R^{2'}は好ましくは少なくとも1つが水素原子であり、より好ましくは共に水素原子である。nは好ましくは0または1である。

[0057] X'は前記X¹において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものである。

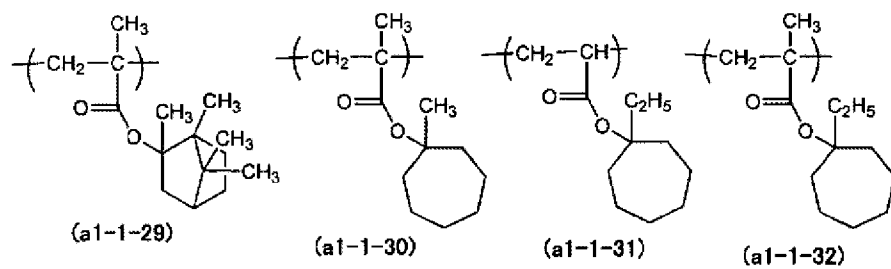
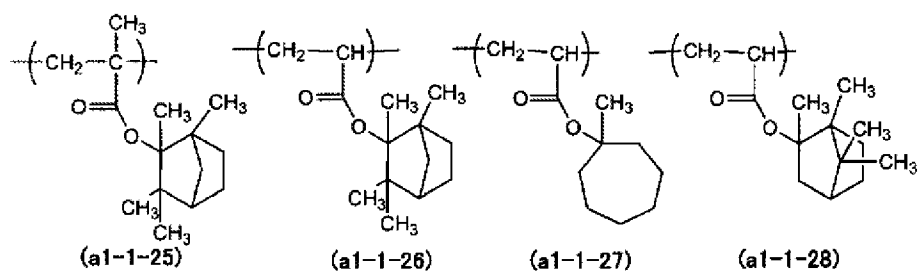
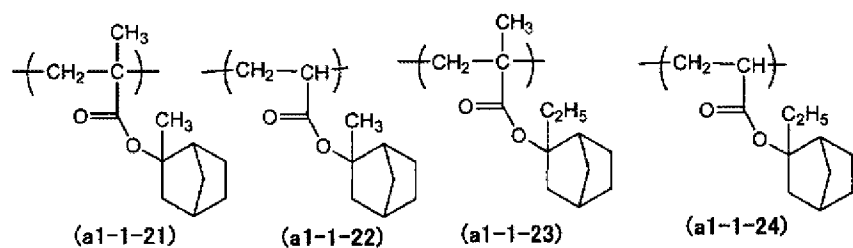
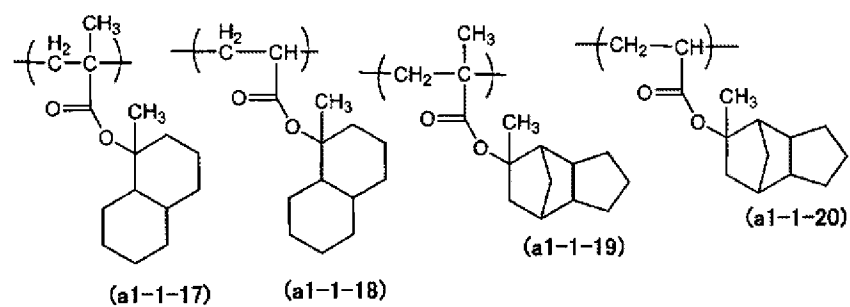
Yの脂肪族環式基については、上述の「脂肪族環式基」の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0058] 以下に、上記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位的具体例を示す。

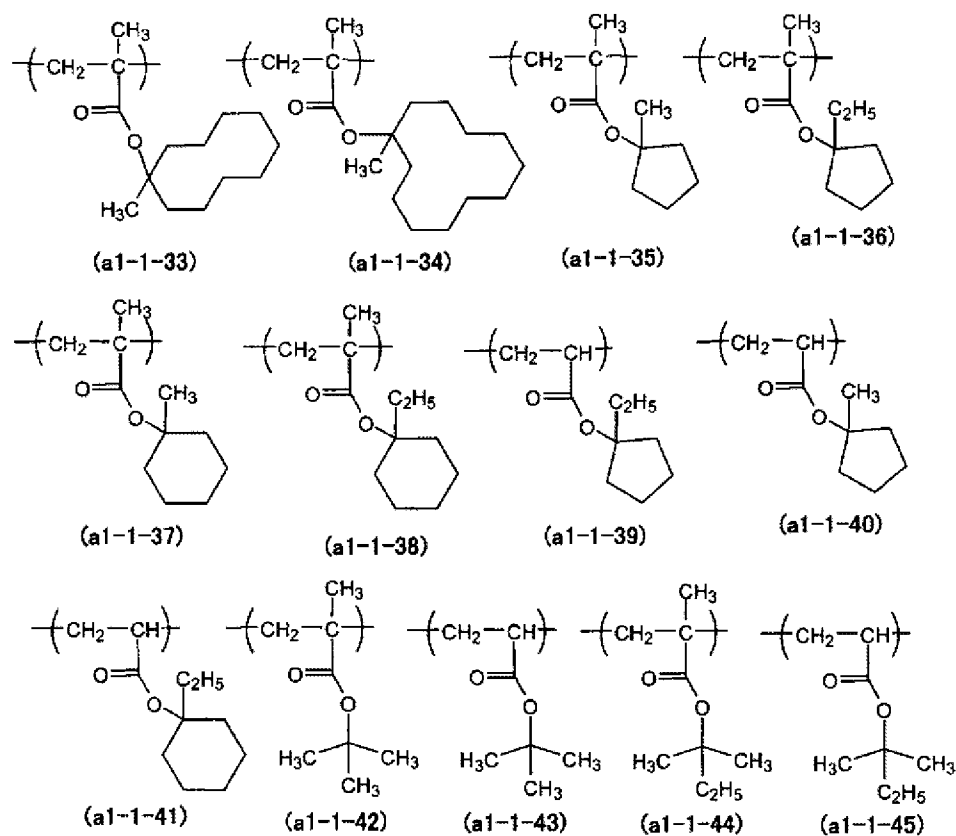
[0059] [化15]



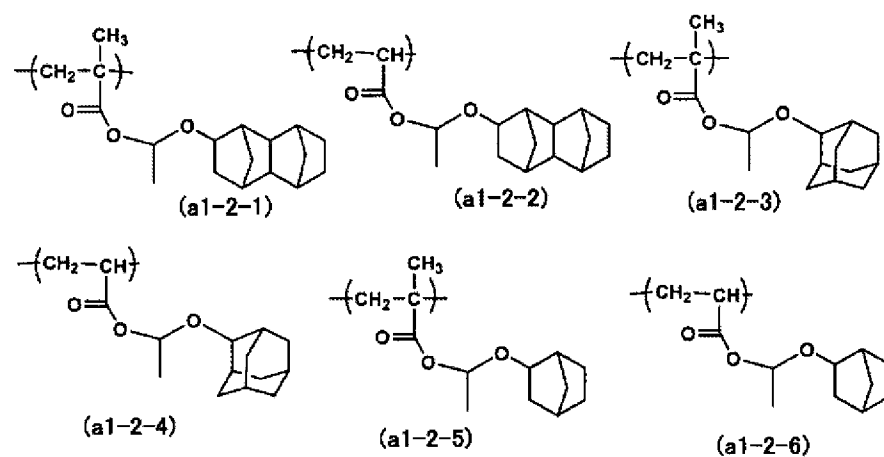
[0060] [化16]



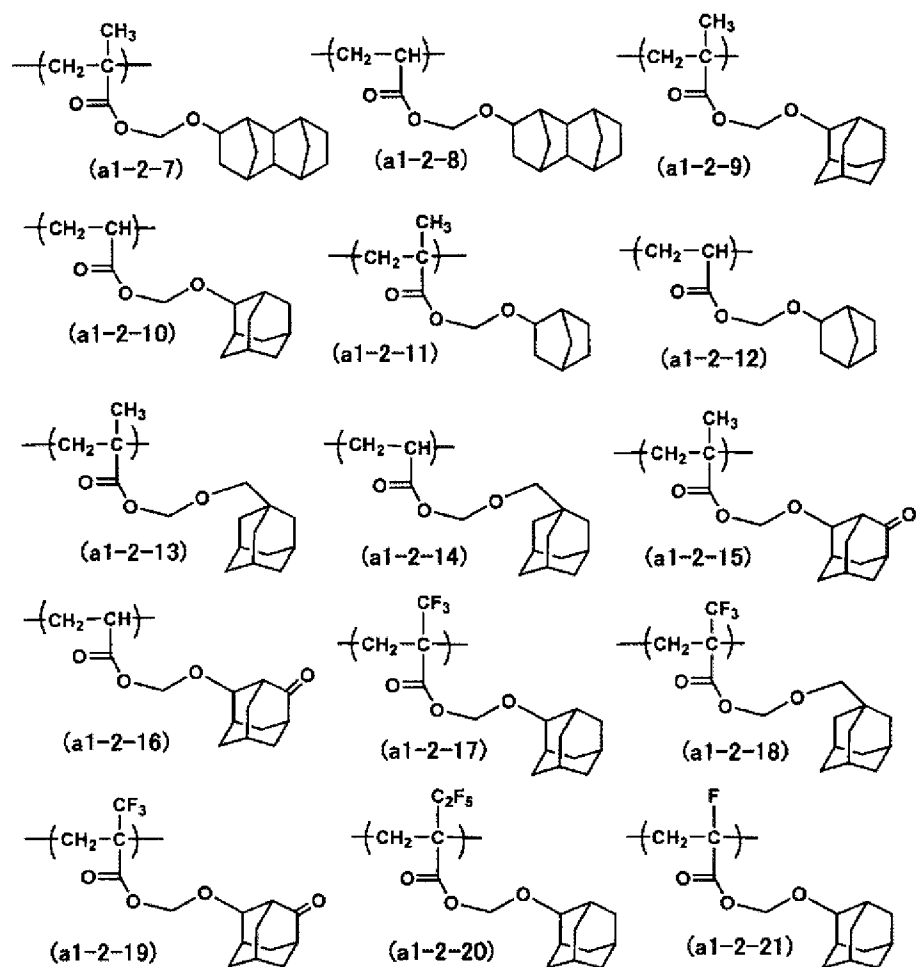
[0061] [化17]



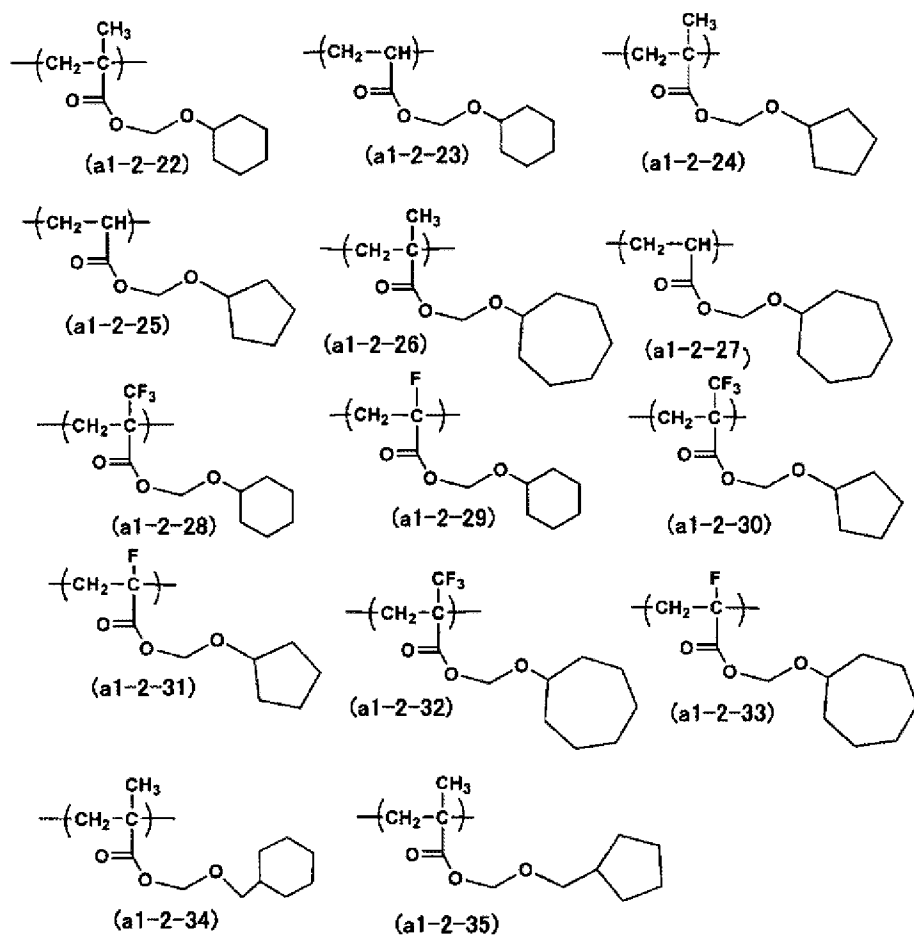
[0062] [化18]



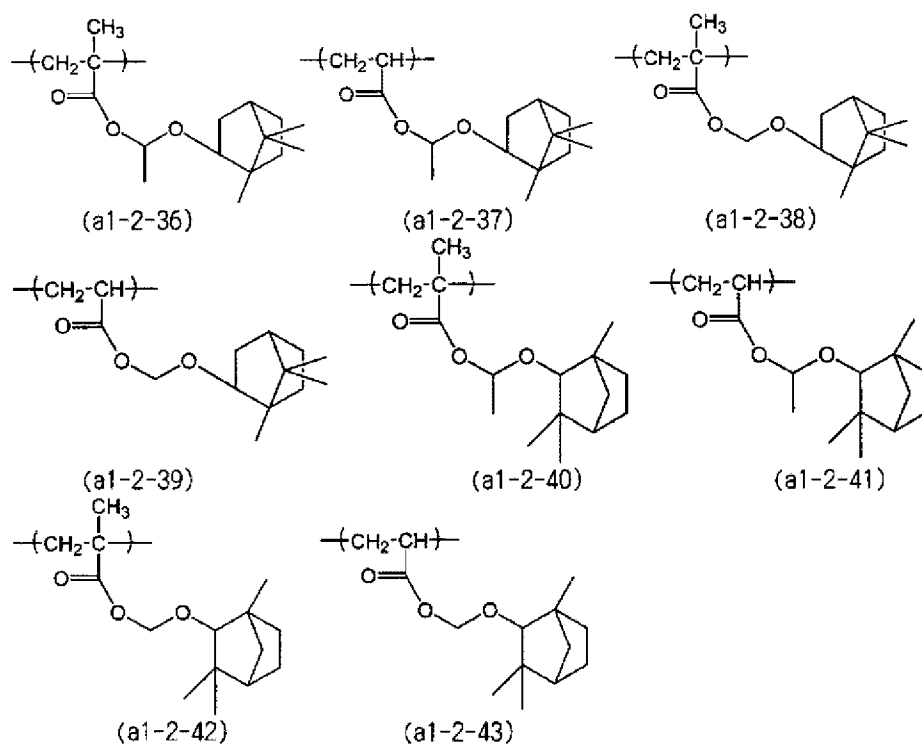
[0063] [化19]



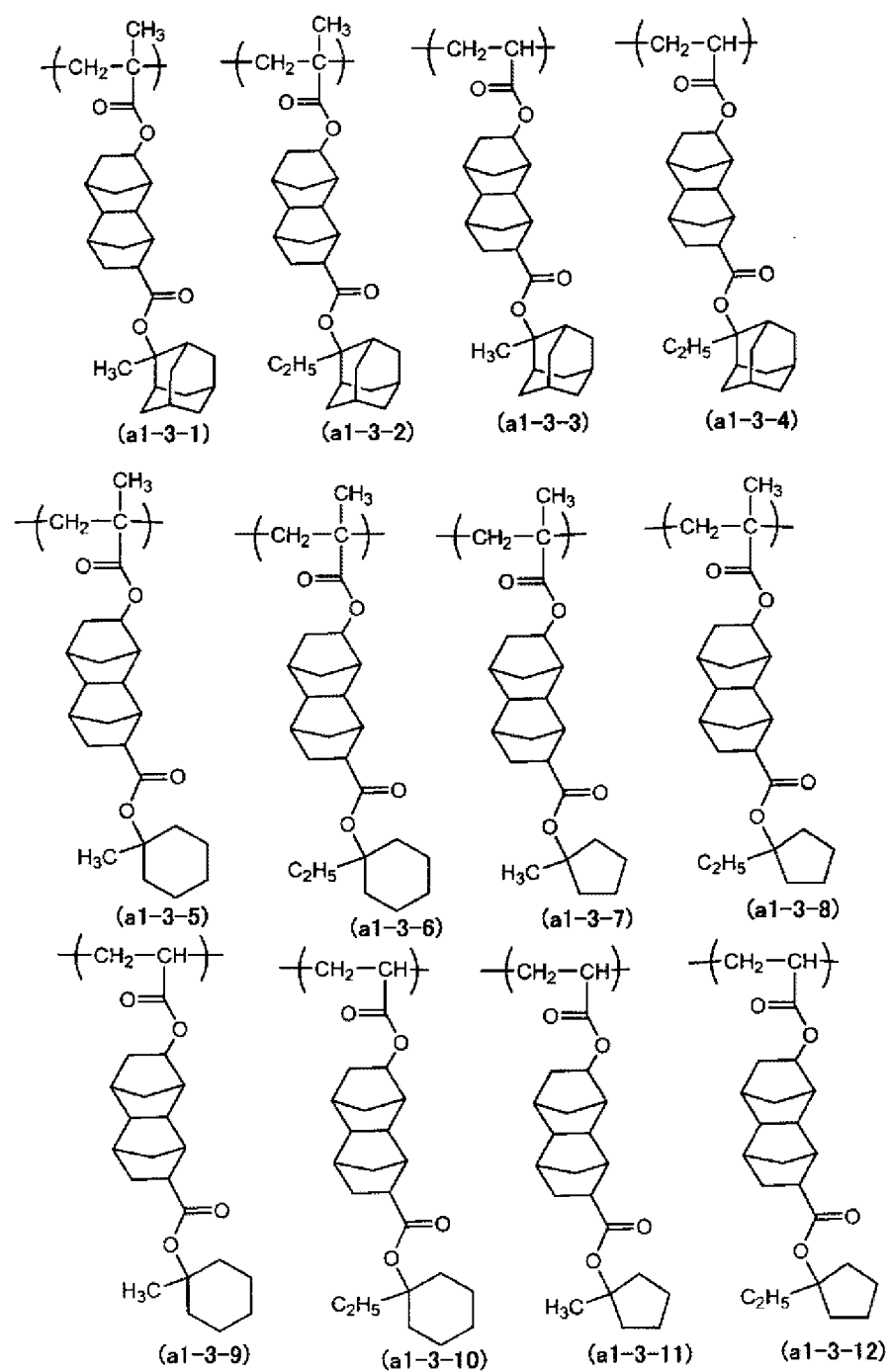
[0064] [化20]



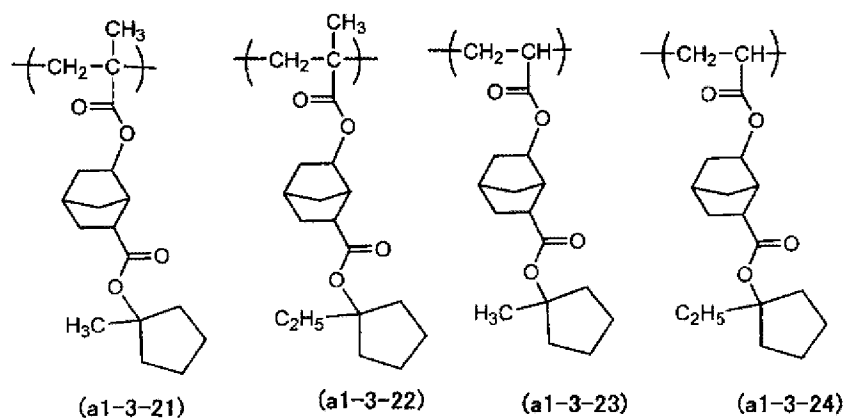
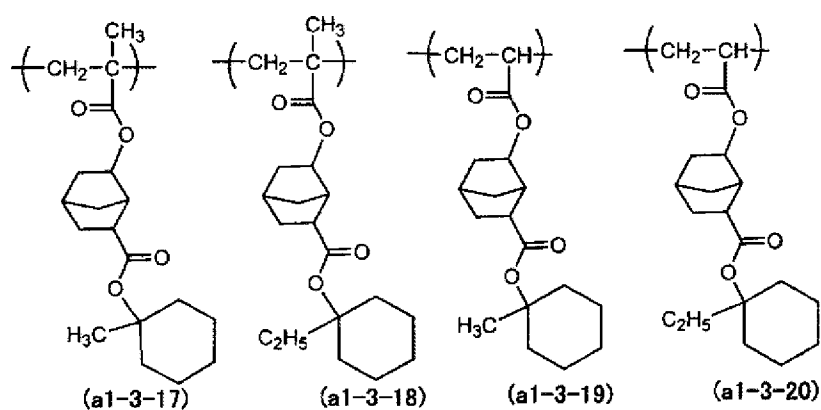
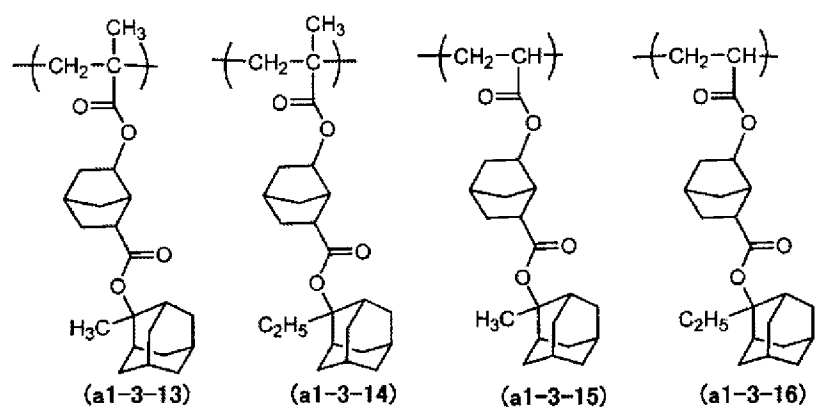
[0065] [化21]



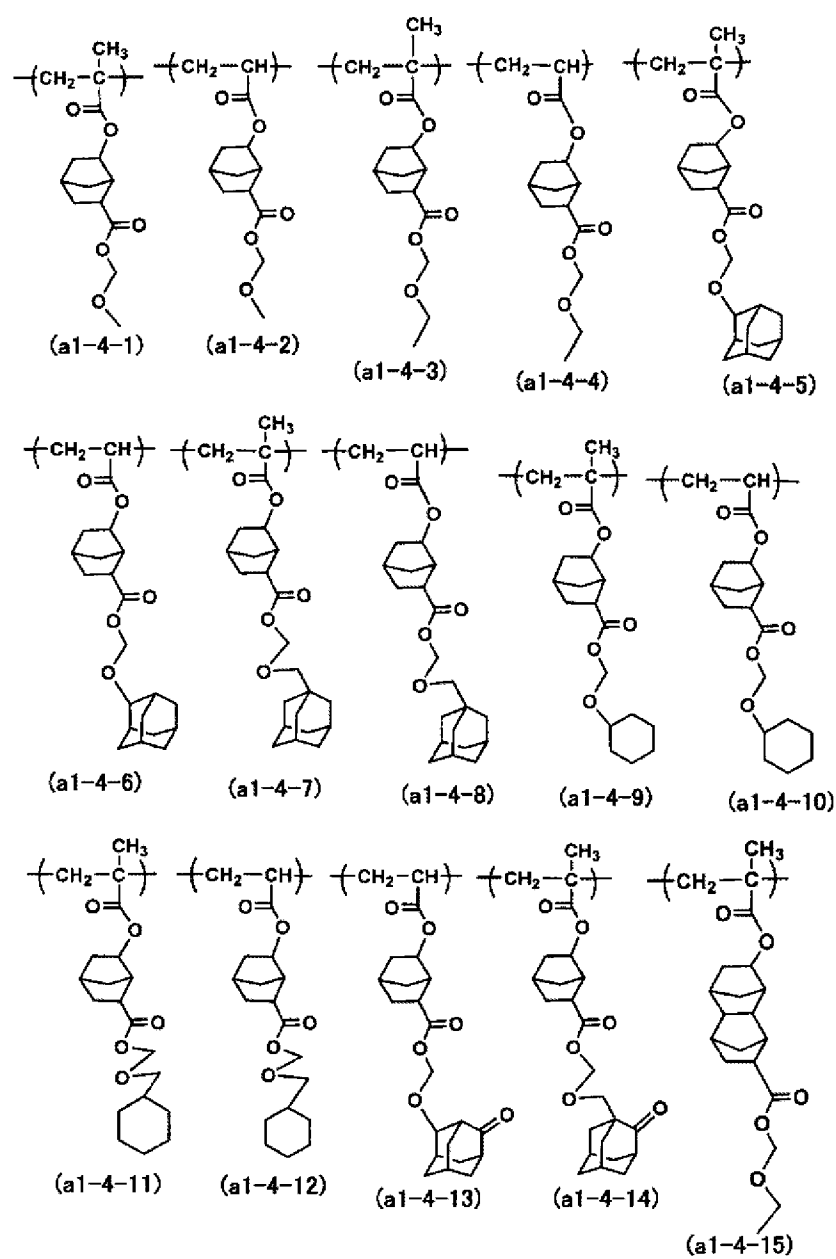
[0066] [化22]



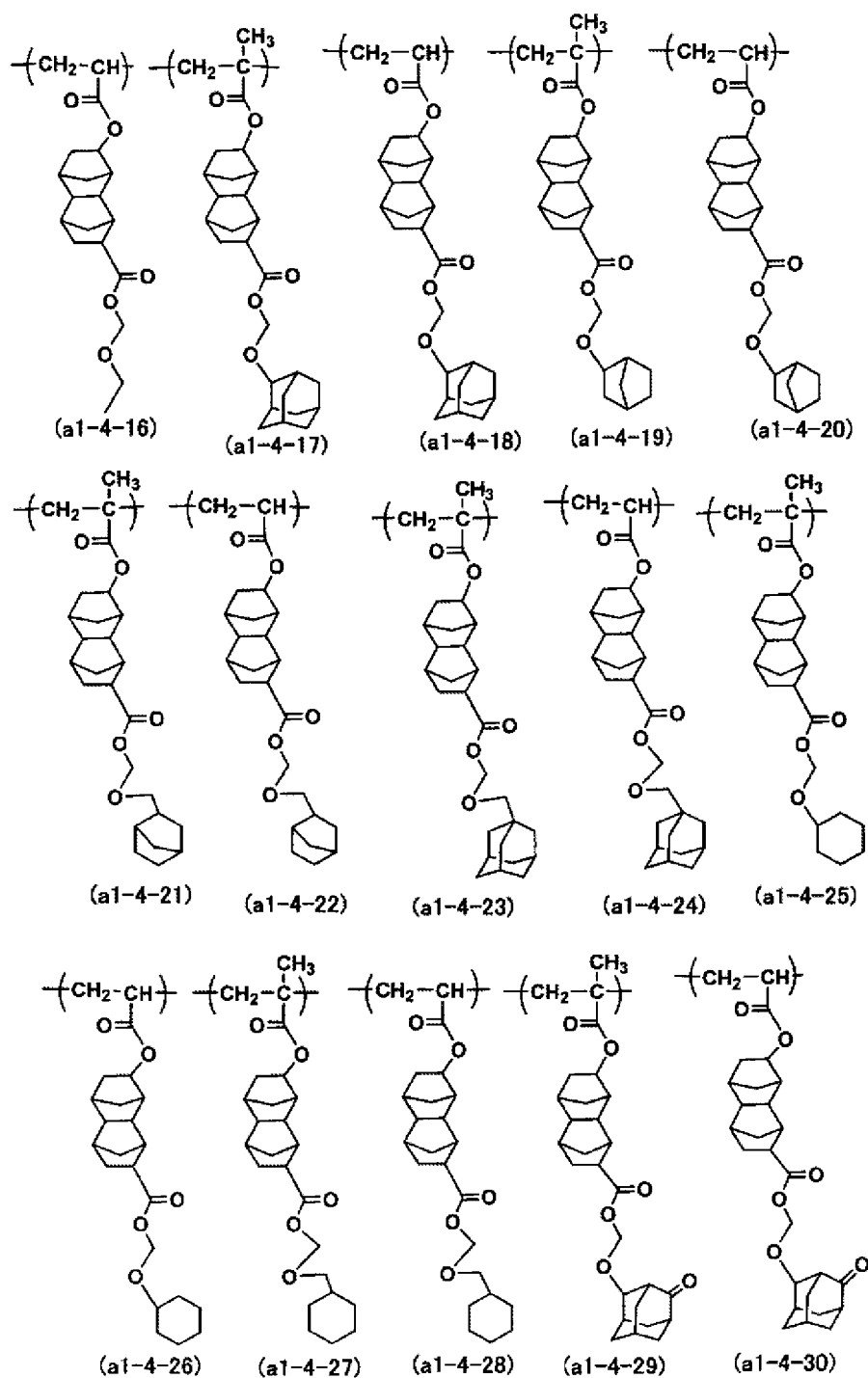
[0067] [化23]



[0068] [化24]



[0069] [化25]

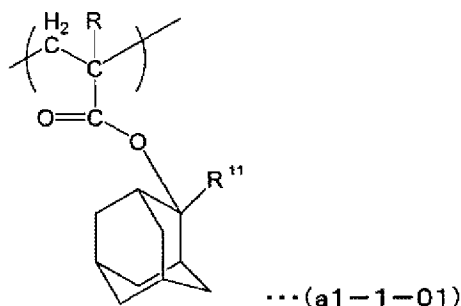


[0070] 構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

その中でも、一般式(a1-1)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)～(a1-1-6)または(a1-1-35)～(a1-1-41)で表される構成単位から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

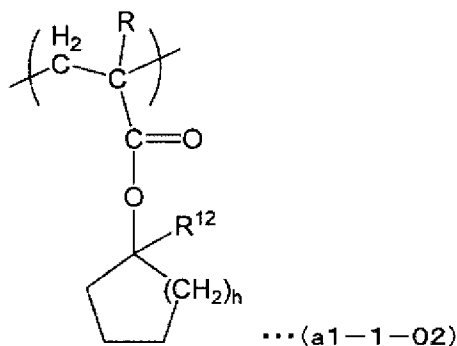
さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)～式(a1-1-4)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるものや、式(a1-1-35)～(a1-1-41)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)も好ましい。

[0071] [化26]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹¹は低級アルキル基を示す。]

[0072] [化27]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹²は低級アルキル基を示す。hは1～3の整数を表す。]

[0073] 一般式(a1-1-01)において、Rについては上記一般式(a1-1)中のRと同様である。R¹¹の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0074] 一般式(a1-1-02)において、Rについては上記一般式(a1-1)中のRと同様である。R¹²の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。hは1又は2が好ましく、2が最も好ましい。

[0075] (A1)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、ポジ型レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0076] ・構成単位(a2)

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、さらにラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

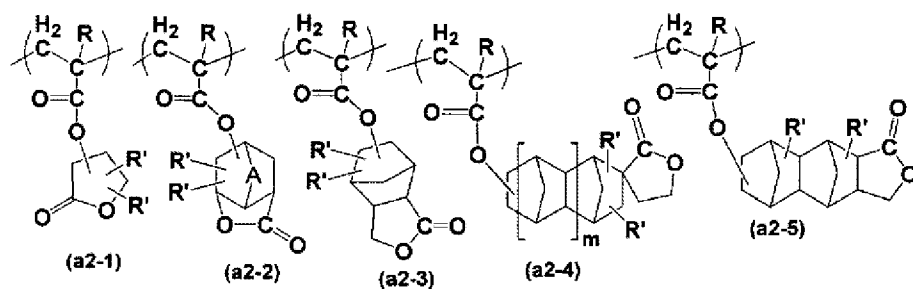
構成単位(a2)のラクトン含有環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

[0077] 構成単位(a2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

[0078] 構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

[0079] [化28]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、R'はそれぞれ独立に、水素原子、低級アルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基であり、mは0または1の整数であり、Aは炭素数1～5のアルキレン基または酸素原子である。

]

[0080] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは前記構成単位(a1)の一般式(a1")におけるRと同様である。

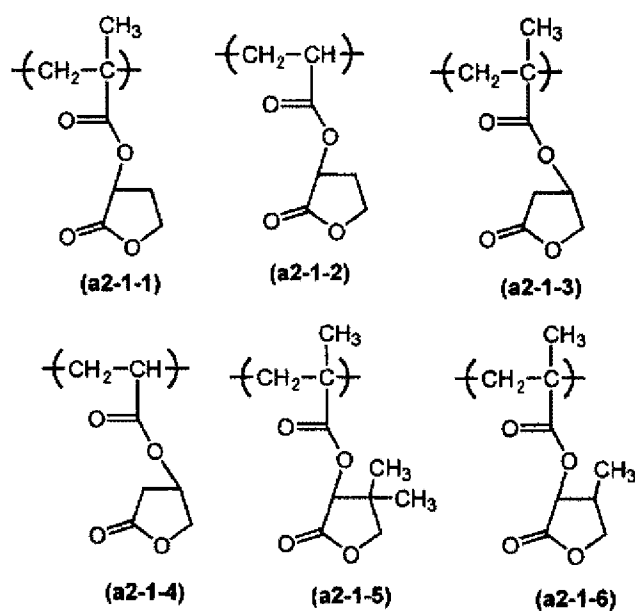
R'の低級アルキル基としては、前記構成単位(a1)におけるRの低級アルキル基と同じである。

Aの炭素数1～5のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

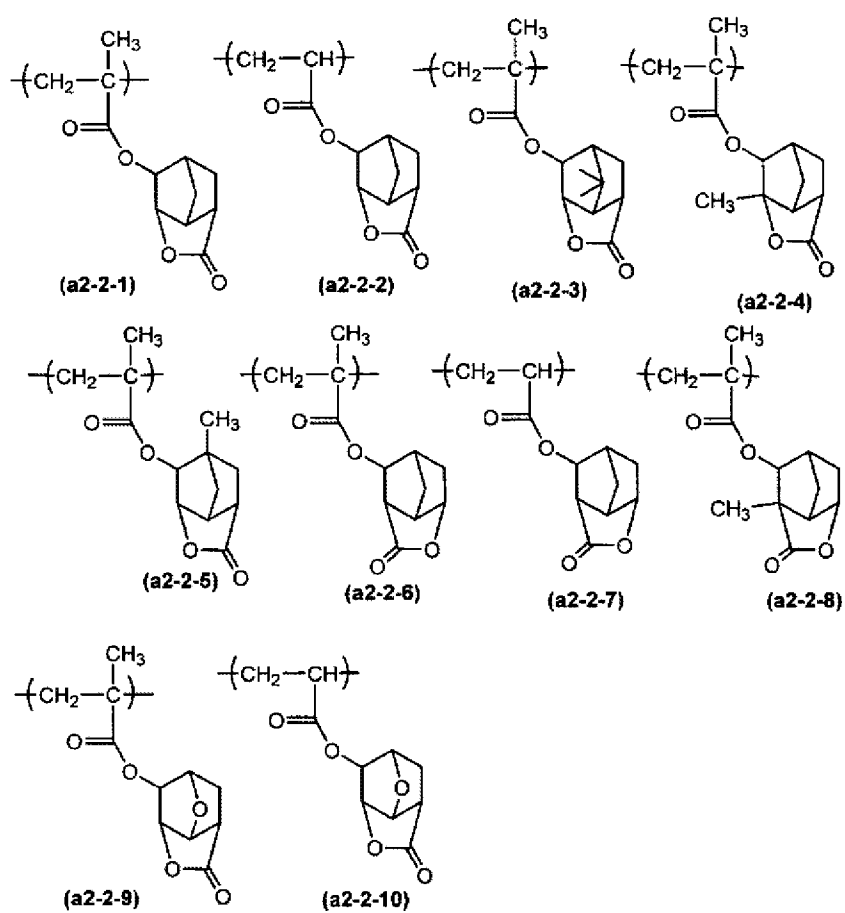
一般式(a2-1)～(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

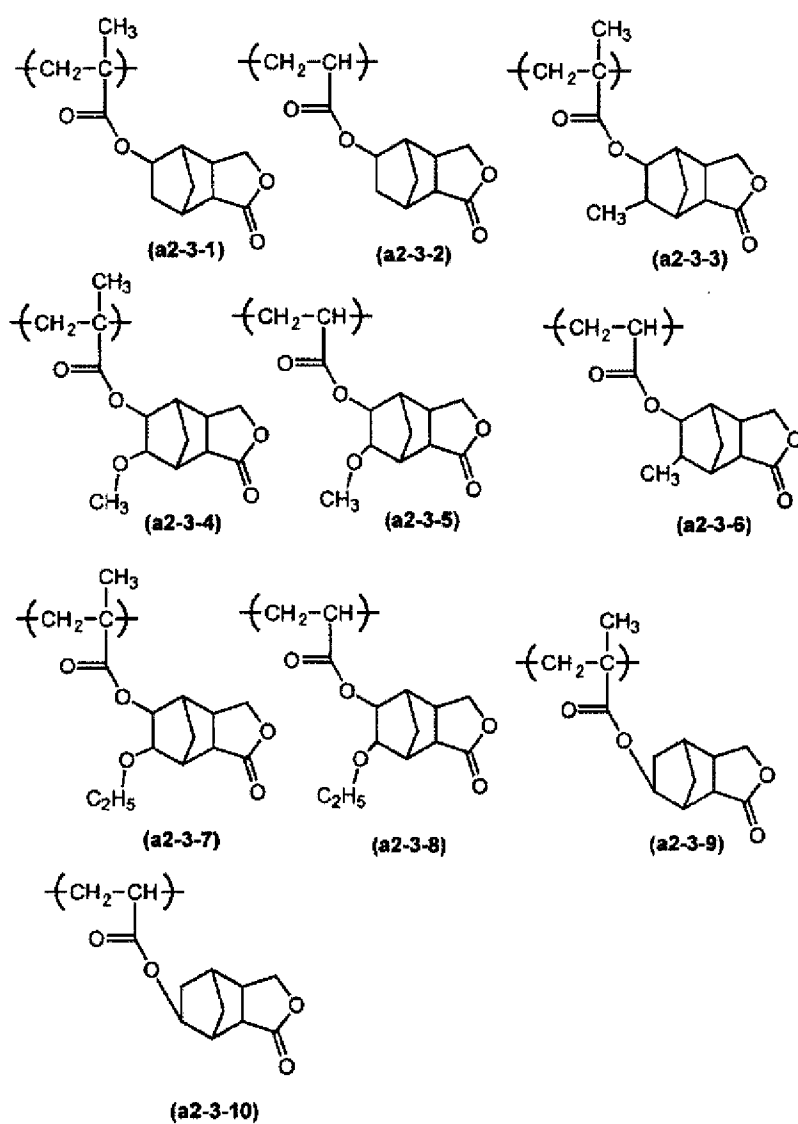
[0081] [化29]



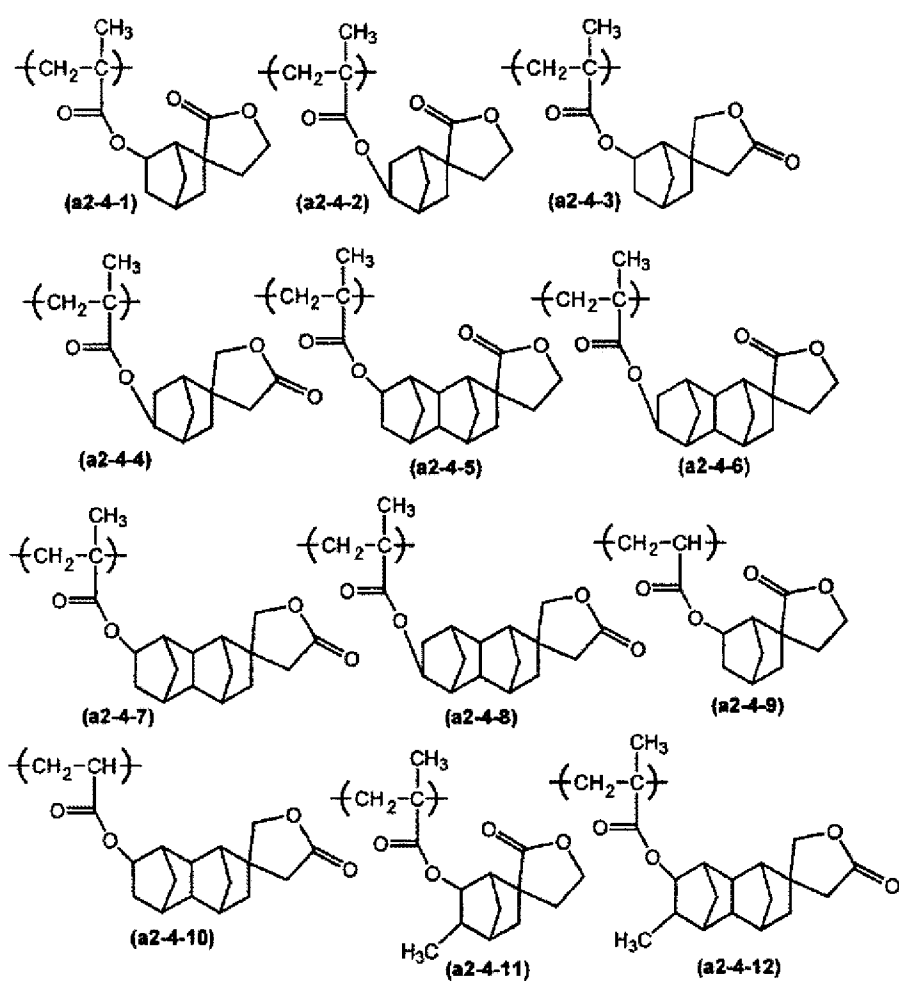
[0082] [化30]



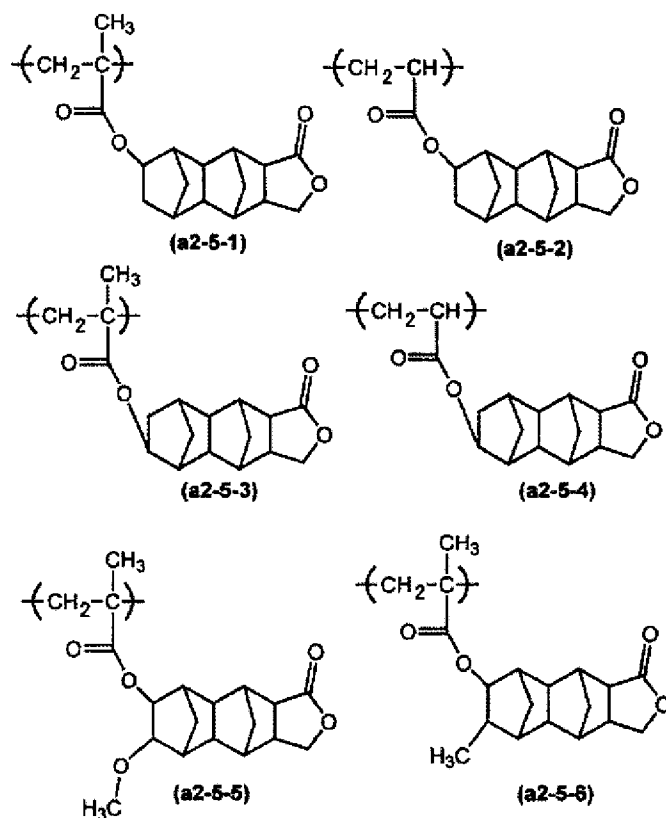
[0083] [化31]



[0084] [化32]



[0085] [化33]



[0086] これらの中でも、一般式(a2-1)～(a2-5)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましく、一般式(a2-1)～(a2-3)から選択される少なくとも1種以上を用いることがさらに好ましい。具体的には、化学式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-2)、(a2-3-1)、(a2-3-2)、(a2-3-9)及び(a2-3-10)から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。

[0087] (A1)成分において、構成単位(a2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、5～60モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましく、20～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる上記に記載の効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0088] ・構成単位(a3)

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a1)に加えて、または前記構成単

位(a1)および(a2)に加えて、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。構成単位(a3)を有することにより、(A1)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

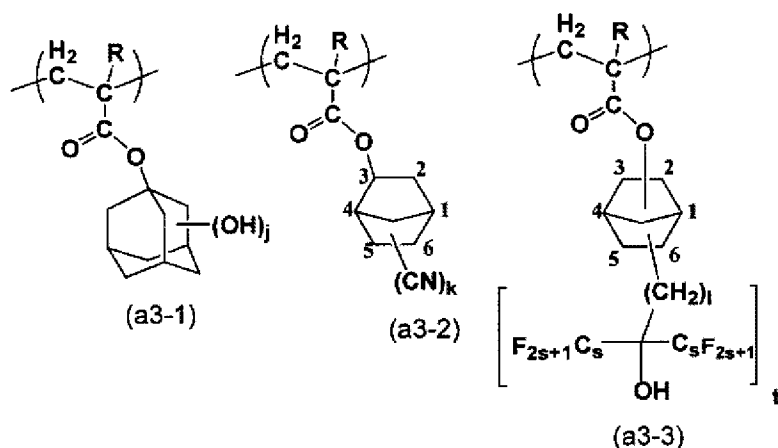
極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基(以下、「フッ素化アルキルアルコール」ということがある。)等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

[0089] 構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式(a3-1)で表される構成単位、(a3-2)で表される構成単位、(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

[0090] [化34]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、jは1～3の整数であり、kは1～3の整数であり、t'は1～3の整数であり、lは1～5の整数であり、sは1～3の整数である。]

[0091] 一般式(a3-1)～(a3-3)におけるRのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基については、上記アクリル酸エステルの α 位に結合しているハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

式(a3-1)中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

これらの中でも、jは1であることがより好ましく、特に水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

[0092] 式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

[0093] 式(a3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらはアクリル酸のカルボキシ基の末端に2-ノルボルニル基または3-ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールはノルボルニル基の5又は6位に結合していることが好ましい。

[0094] (A1)成分において、構成単位(a3)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A1)成分中の構成単位(a3)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し

、5～50モル％であることが好ましく、5～40モル％がより好ましく、5～25モル％がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる上記に記載の効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0095] ・構成単位(a4)

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)～(a3)以外の他の構成単位(a4)を含んでいてもよい。

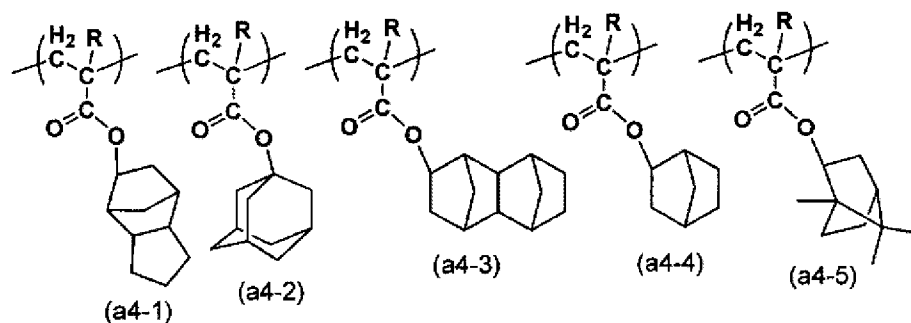
構成単位(a4)は、上述の構成単位(a1)～(a3)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)～(a4-5)の構造のものを例示することができる。

[0096] [化35]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基である。]

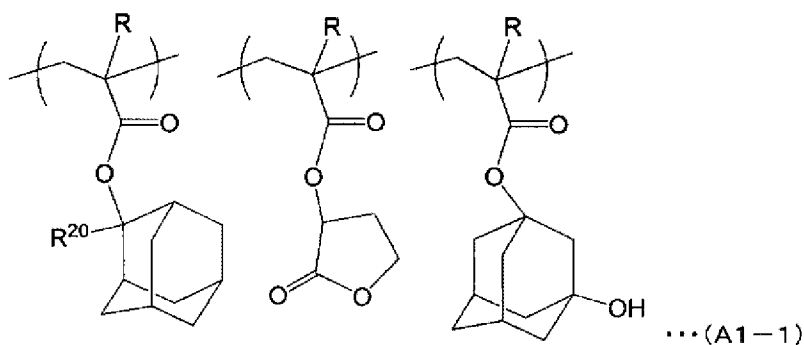
[0097] 一般式(a4-1)～(a4-5)中におけるRのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基については、上記アクリル酸エステル α 位に結合しているハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる際、構成単位(a4)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～30モル%であることが好ましく、10～20モル%であることがより好ましい。

[0098] 本発明において、(A1)成分は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(重合体)であり、係る樹脂成分(重合体)として好適なものとしては、たとえば、構成単位(a1)、(a2)および(a3)を有する共重合体であり、係る共重合体としては、たとえば、構成単位(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体、構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a4)からなる共重合体等が例示できる。

[0099] 本発明において、(A)成分としては、特に下記一般式(A1-1)で表される様な構成単位の組み合わせを含む共重合体(A1-1)が好ましい。

[0100] [化36]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基である。R²⁰は低級アルキル基である。]

[0101] 式(A1-1)中におけるRのハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基については、上記アクリル酸エステルの α 位に結合しているハロゲン原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。Rとしては、これらのなかでも、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

R²⁰は低級アルキル基であり、なかでも、メチル基又はエチル基であることが好ましく、メチル基であることが最も好ましい。

[0102] (A)成分中、共重合体(A1-1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分中の共重合体(A1-1)の含有量は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることが最も好ましい。該範囲の下限値以上であることにより、ポジ型レジスト組成物とした際、リソグラフィ特性がより向上する。

[0103] (A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{H}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス:ライン側壁の不均一な凹凸(roughness))の低減に有効である。

[0104] (A1)成分の質量平均分子量(Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定するものではないが、2000～50000が好ましく、3000～30000がより好ましく、5000～20000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、分散度(Mw/Mn)は1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましく、1.2～2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

また、(A1)成分は、共重合体(A1-1)以外のアルカリ可溶性樹脂成分、たとえば従来のポジ型レジスト組成物に用いられている他の高分子化合物等を用いることもできる。

本発明のポジ型レジスト組成物中、(A1)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

[0105] <(B)成分>

本発明のレジスト組成物において、(B)成分は、上記一般式(b1-3)で表される化合物からなる酸発生剤(B1) (以下、(B1)成分という。)を含むものである。式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} ; n_1 、 n_2 および n_3 ; X^- は、上記本発明の第一の態様(aspect)の化合物において挙げたものと同様である。

(B)成分が、該(B1)成分を含むことにより、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)、乳酸エチル(EL)等の一般的なレジスト溶剤への可溶性が良好となり、液浸露光工程や、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法において、液浸露光用レジスト組成物や、上層レジスト膜形成用レジスト組成物とした際、良好なリソグラフィー特性が得られる。

また、該(B1)成分は、液浸露光工程や3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法に用いるレジスト組成物中に多く配合することができる。これは、露光波長帯(特にArFエキシマレーザーの波長帯域)に対する透明性(光の吸収抑制)が高いことに起因すると考えられる。

[0106] (B)成分は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

本発明のレジスト組成物において、(B)成分全体における(B1)成分の含有量は、40質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、最も好ましくは100質量%である。該範囲の下限值以上であることにより、レジストパターン形状が良好である。特に液浸露光用レジスト組成物や、上層レジスト膜形成用レジスト組成物に用いてレジストパターンを形成した場合、リソグラフィー特性が向上する。3層レジスト積層体を形成する際には、レジストの下層膜とのマッチングが良好となり、レジストパターンの裾引き(footing)等を抑制することができるため好ましい。

また、本発明のレジスト組成物において、(B1)成分の含有量は、前記(A)成分の100質量部に対し、1～30質量部であることが好ましく、5～20質量部であることがさらに好ましく、7～18質量部であることが最も好ましい。該範囲の下限值以上であることにより、特に液浸露光用レジスト組成物や、上層レジスト膜形成用レジスト組成物に用いてレジストパターンを形成した場合、リソグラフィー特性が向上する。一方、上限値以下であることにより、保存安定性が良好なものとなる。

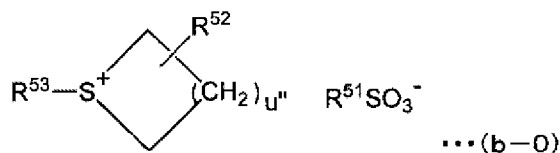
[0107] (B)成分においては、前記(B1)成分以外の酸発生剤(B2) (以下、(B2)成分という。)を前記(B1)成分と併用してもよい。

(B2)成分としては、前記(B1)成分以外であれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤;オキシムスルホネート系酸発生剤;ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤;ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤;イミノスルホネート系酸発生剤;ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

[0108] オニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-0)で表される酸発生剤を好適に用いることができる。

[0109] [化37]



[0110] [式中、 R^{51} は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、または直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のフッ素化アルキル基を表し; R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、直鎖状若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基であり; R^{53} は置換基を有していてもよいアリアル基であり; u は1~3の整数である。]

[0111] 一般式(b-0)において、 R^{51} は、直鎖状、分岐鎖若しくは環状のアルキル基、または直鎖、分岐鎖若しくは環状のフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、炭素数4~12であることが好ましく、炭素数5~10であることがさらに好ましく、炭素数6~10であることが最も好ましい。

前記直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基としては、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましい。

前期環状のフッ素化アルキル基としては、炭素数4~12であることが好ましく、炭素数5~10であることがさらに好ましく、炭素数6~10であることが最も好ましい。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中全水素原子の個数に対する置換したフッ素原子の個数の割合)は、好ましくは10~100%、さらに好ましくは50~100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

R^{51} としては、直鎖状のアルキル基または直鎖状のフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

[0112] R^{52} は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基

、直鎖状若しくは分岐鎖状のハロゲン化アルキル基、または直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基である。

R^{52} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、なかでもフッ素原子が好ましい。

R^{52} において、アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5であり、より好ましくは1～4であり、最も好ましくは1～3である。

R^{52} において、ハロゲン化アルキル基は、アルキル基中の水素原子の少なくとも一つまたは全部がハロゲン原子で置換された基である。ここでのアルキル基は、前記 R^5 ²における「アルキル基」と同様のものが挙げられる。置換するハロゲン原子としては上記「ハロゲン原子」について説明したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、水素原子の全個数の50～100%がハロゲン原子で置換されていることが望ましく、全て置換されていることがより好ましい。

R^{52} において、アルコキシ基としては、直鎖状または分岐鎖状であり、その炭素数は好ましくは1～5であり、より好ましくは1～4であり、最も好ましくは1～3である。

R^{52} としては、これらの中でも水素原子が最も好ましい。

[0113] R^{53} は置換基を有していてもよいアリール基であり、置換基を除いた基本環(母体環)の構造としては、ナフチル基、フェニル基、アントラセニル基などが挙げられ、本発明の効果やArFエキシマレーザーなどの露光光の吸収の観点から、フェニル基が好ましい。

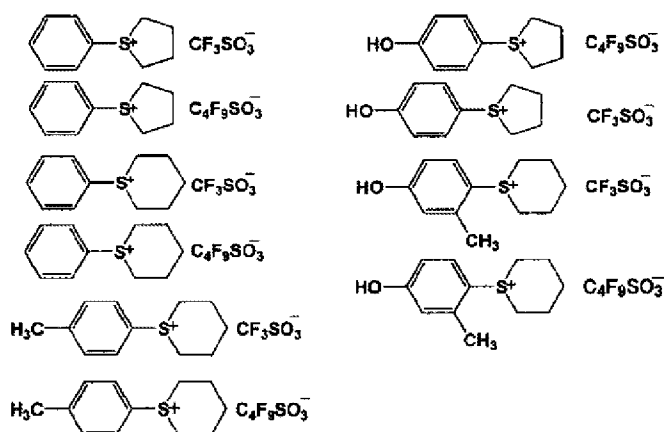
置換基としては、水酸基、低級アルキル基(直鎖状または分岐鎖状であり、その好ましい炭素数は1以上5以下であり、なかでもメチル基がより好ましい)などを挙げることができる。

R^{53} のアリール基としては、置換基を有しないものがより好ましい。

u'' は1～3の整数であり、2または3であることが好ましく、3であることがより好ましい。

[0114] 一般式(b-0)で表される酸発生剤の好ましいものは以下の様なものを挙げることができる。

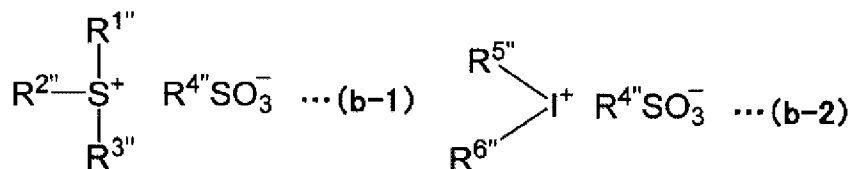
[0115] [化38]



[0116] 一般式(b-0)で表される酸発生剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0117] また一般式(b-0)で表される酸発生剤の他のオニウム塩系酸発生剤として、例えば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物も好適に用いられる。

[0118] [化39]



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し; $R^{4''}$ は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し; $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

[0119] 式(b-1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の少なくとも1つまたは全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6~10のアリール基が好ま

しい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

$R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。これらの中でも、解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましく、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから、メチル基が最も好ましい。

これらの中で、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

[0120] $R^{4''}$ は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖または分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、前記 $R^{1''}$ で示したような環式基であって、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

前記直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のフッ素化アルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

また、該フッ化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

$R^{4''}$ としては、直鎖状若しくは環状のアルキル基、または直鎖状若しくは環状のフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

[0121] 式(b-2)中、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のすべてがアリール基であることが好ましい。

$R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

$R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5''}$ 及び $R^{6''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中の $R^{4''}$ としては上記式(b-1)の $R^{4''}$ と同様のものが挙げられる。

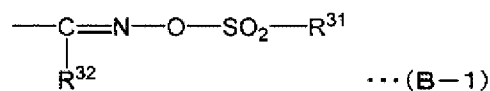
[0122] 式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホ

ネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

[0123] また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を前記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

[0124] 本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

[0125] [化40]



[式(B-1)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に有機基を表す。]

[0126] R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置

換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、 R^{31} の有機基としてのアルキル基またはアリール基の水素原子の少なくとも1つまたは全部が置換基で置換されていることを意味する。

R^{31} の有機基としてのアルキル基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましく、炭素数1～8がさらに好ましく、炭素数1～6がさらにより好ましく、炭素数1～4が最も好ましい。これらの中でも、 R^{31} の有機基としてのアルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

R^{31} の有機基としてのアリール基は、炭素数4～20が好ましく、炭素数4～10がより好ましく、炭素数6～10が最も好ましい。これらの中でも、 R^{31} の有機基としてのアリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の少なくとも一つがハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

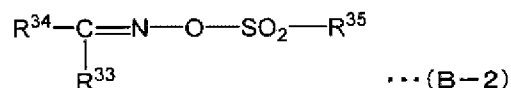
R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0127] R^{32} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

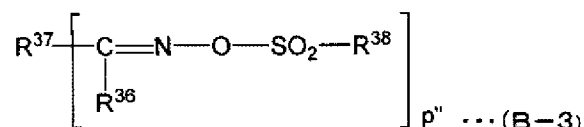
[0128] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

[0129] [化41]



[式(B-2)中、R³³は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴はアリール基である。R³⁵は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

[0130] [化42]



[式(B-3)中、R³⁶はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁷は2または3個の芳香族炭化水素基である。R³⁸は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。p''は2または3である。]

[0131] 前記一般式(B-2)において、R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

R³³としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R³³におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上フッ素化されていることがさらに好ましい。

[0132] R³⁴のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントラセル(anthracyl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテ

ロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{34} のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基等の置換基を有していても良い。ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

[0133] R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらにより好ましくは90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

[0134] 前記一般式(B-3)において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{37} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p'' は好ましくは2である。

[0135] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)

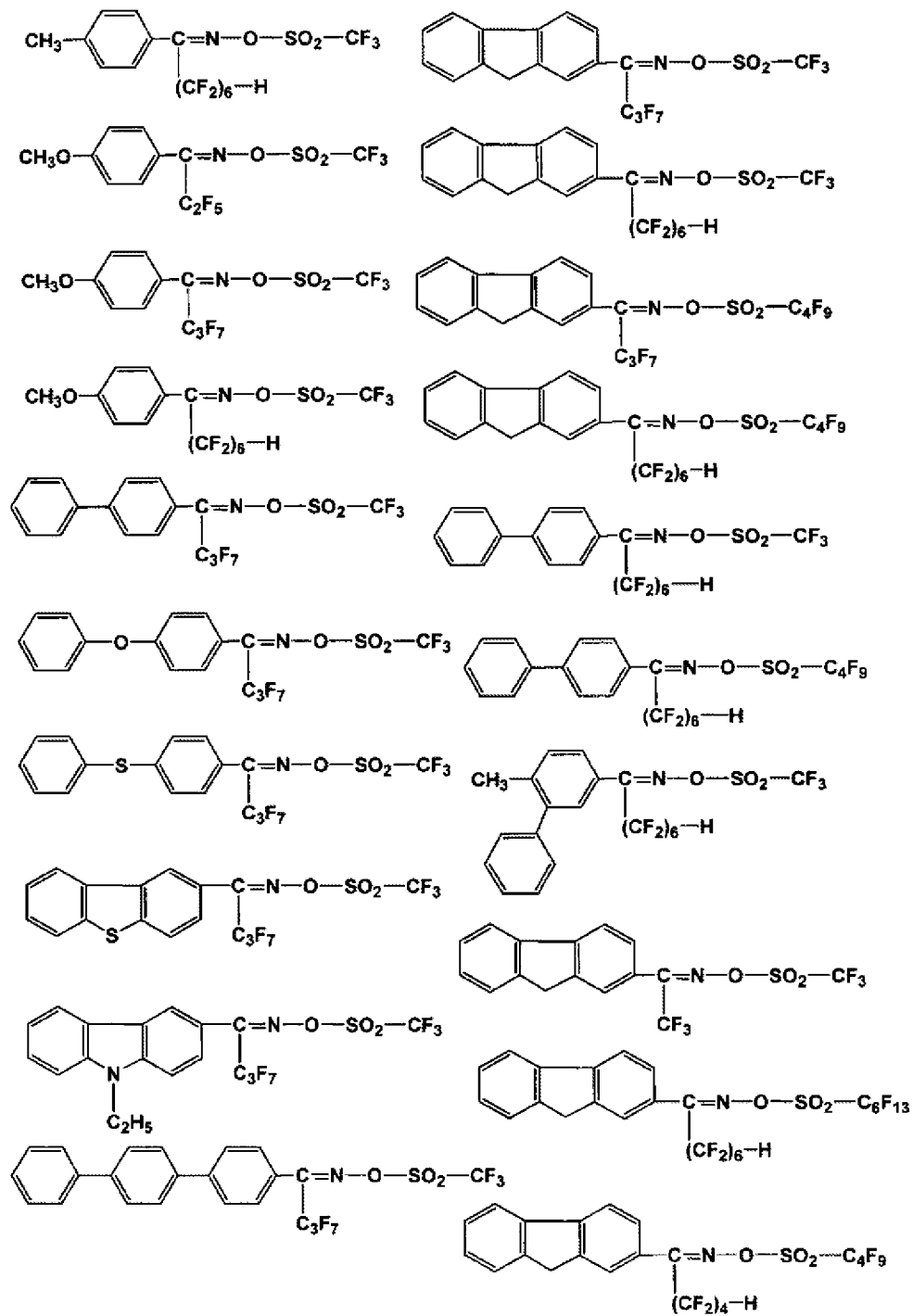
ーベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホンオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホンオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホンオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホンオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホンオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホンオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホンオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホンオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホンオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホンオキシイミノ)-p-メトキシフ

ェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メキシフェニルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9-208554号公報(段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19])に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2(65～85頁目のExample1～40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

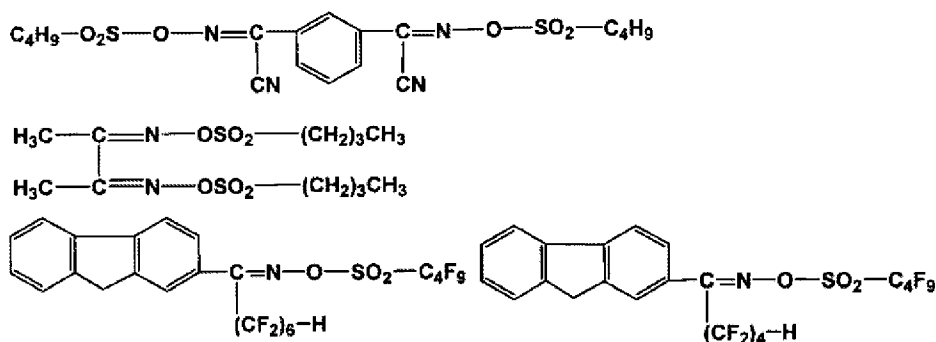
また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0136] [化43]



[0137] また、オキシムスルホネート系酸発生剤の更に好ましい例としては、下記の4つの化合物が好ましい。

[0138] [化44]



[0139] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平11-035551号公報、特開平11-035552号公報、特開平11-035573号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、特開平11-322707号公報に開示されている、1, 3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1, 4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン、1, 6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1, 10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン、1, 3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン、1, 6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1, 10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカンなどを挙げることができる。

[0140] (B2)成分は、上記酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0141] 本発明のレジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~20質量部とされる。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

[0142] <(D)成分>

本発明のレジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物 (D) (以下、(D)成分という) を含有させることが好ましい。

この (D) 成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いられれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、本請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「脂肪族環式基」は、芳香性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数1以上12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン (アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン) 又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デカニルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5~10のトリアルキルアミンがより好ましく、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミンがさらにより好ましく、トリ-*n*-ペンチルアミンが最も好ましい。

環式アミンとしては、たとえば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環化合物が挙げられる。該複素環化合物としては、単環式のもの (脂肪族単環式アミン) であって

も多環式のもの(脂肪族多環式アミン)であってもよい。

脂肪族単環式アミンとして、具体的には、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビスクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0. 01～5. 0質量部の範囲で用いられる。

[0143] <任意成分>

本発明のレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer)等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E) (以下、(E)成分という。)を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、たとえば、上記オキソ酸の水素原子を炭化水素基で置換したエステル等が挙げられ、前記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～15のアリール基等が挙げられる。

リン酸の誘導体としては、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸エステルなどが挙げられる。

ホスホン酸の誘導体としては、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなど

が挙げられる。

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0144] 本発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0145] 本発明の第三の態様(aspect)のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある。)に溶解させて製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類;アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-アミルケトン、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、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類;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モノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物;前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物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等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体[これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい];ジオキサンのような環式エーテル類;乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、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などのエステル類;アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニ

ルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、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(PGME)、乳酸エチル(EL)、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

さらに、(S)成分としては、上述のPGMEAとPGMEとの混合溶剤と、 γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。

(S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が2~20質量%、好ましくは5~15質量%の範囲内となる様に用いられる。

[0146] 本発明のレジスト組成物は、液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法において、液浸露光用レジスト組成物として好適に用いることができ、良好なリソグラフィ特性が得られる。また、本発明のレジスト組成物は、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法において、上層レジスト膜形成用ポジ型レジスト組成物として好適に用いることができ、良好なリソグラフィ特性が得られる。

かかる理由としては、本発明において用いられる前記一般式(b1-3)で表される化

合物からなる酸発生剤(B1)が、露光波長帯(特にArFエキシマレーザーの波長帯域)において、光の吸収が効果的に抑制され、かつ、レジストの各種成分を溶解させるために用いられている有機溶剤(レジスト溶剤)に対する溶解性が優れていることが挙げられる。そのため、本発明のレジスト組成物は、該(B1)成分の配合により光吸収が抑えられて該レジスト組成物の透明性が高まっていると考えられる。

さらに、該(B1)成分は、レジスト膜中での分散性が良好であり、レジスト膜中に、従来の酸発生剤より均一に分布していると考えられる。そのため、露光により、該(B1)成分から発生する酸が、従来の酸発生剤を用いた場合よりも、レジスト膜中により均一に拡散できると推測される。

以上の理由により、本発明のレジスト組成物は、液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法において、液浸露光用レジスト組成物として好適に用いることができ、良好なリソグラフィ特性が得られ、また、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法において、上層レジスト膜形成用ポジ型レジスト組成物として好適に用いることができ、良好なリソグラフィ特性が得られると考えられる。

そして、本発明のレジスト組成物によれば、たとえばラインワイズラフネス(LWR)、レジストパターン形状(特にレジストパターンの表面荒れ)、マスクエラーファクタ(MEF)、露光量マージン(ELマージン)等のリソグラフィ特性が良好なレジストパターンが形成できる。

なお、MEFは、同じ露光量で、ピッチを固定した状態でマスクサイズ(ライン幅とスペース幅)を変化させた際に、サイズの異なるマスクパターンをどれだけ忠実に再現できるかを示すパラメーターであり、MEFの値が1に近いほど、マスク再現性が良好であることを示すものである。

ELマージンは、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量を示すパラメーターであり、その値が大きいほど、該変化量が小さいことを示すものである。

[0147] 《レジストパターン形成方法》

次に、本発明の第四の態様(aspect)のレジストパターン形成方法について説明する。

本発明のレジストパターン形成方法は、上記本発明の第三の態様(aspect)のレジス

ト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程とを含む方法である。本発明のレジストパターン形成方法の例として、液浸露光(イマージョン(immersion)リソグラフィー)工程を含むレジストパターン形成方法と、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法とがある。これらを次に説明する。

[0148] <液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法>

まず、シリコンウェーハ等の基板上に、上記本発明の第三の態様(aspect)のレジスト組成物(この場合において、以下、液浸露光用レジスト組成物ということがある)をスピナーなどで塗布した後、プレバーク(ポストアプライバーク(PAB)処理)を行うことにより、レジスト膜を形成する。

[0149] このとき、基板と該レジスト組成物の塗布層との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けて2層積層体とすることもできる。

また、レジスト膜上に、トップコートを設定することもできる。

[0150] トップコートは、特に限定するものではなく、液浸露光に通常用いられるものが使用可能である。たとえば、WO2005/019937号、WO2004/074937号に開示されている保護膜; $-Q-NH-SO_2-R^5$ (ただし、Qは炭素数1~5の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基であり、 R^5 はフッ素化アルキル基である。)、 $-CO-O-R^7$ (ただし、 R^7 はフッ素化アルキル基である。)で表される基を含む主鎖環状型の樹脂を有機溶剤(イソブタノール等のアルコール系溶剤)に溶解してなる組成物から形成された保護膜等が挙げられる。

ここで、「主鎖環状型の樹脂」とは、当該樹脂を構成する構成単位が、単環または多環式の環構造を有し、該環構造の環上の少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の炭素原子が主鎖を構成する構成単位(以下、「主鎖環状型構成単位」という。)を有することを意味する。

主鎖環状型構成単位としては、ポリシクロオレフィン(多環式のオレフィン)から誘導される構成単位、ジカルボン酸の無水物含有構成単位等が挙げられる。なかでも、ポリシクロオレフィン(多環式のオレフィン、好ましくはノルボルネン等)から誘導される構成単位を主鎖に有することが好ましい。

[0151] レジスト膜上に設けるトップコートは、アルカリ現像液に可溶であるものが好ましい。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用する液浸露光用レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

[0152] 液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法においては、次いで、上記で得られたレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) を行う。このとき、予めレジスト膜 (またはトップコート) と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒 (液浸媒体) で満たし、その状態で露光 (浸漬露光) を行う。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザーなどの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかる液浸露光用レジスト組成物は、KrFエキシマレーザーまたはArFエキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。

[0153] 上記のように、本発明のレジストパターン形成方法においては、露光時に、レジスト膜 (またはトップコート) と露光装置の最下位置のレンズ間を液浸媒体で満たし、その状態で露光 (浸漬露光) を行う。

このとき、液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の有する屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤等が挙げられる。

[0154] フッ素系不活性液体の具体例としては、 C_3HClF_2 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、80～160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフロオロアルキル化合物が好ましい。パーフロオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキル

アミン化合物を挙げることができる。

さらに具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチルーテトラヒドロフラン) (沸点102℃)を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン(沸点174℃)を挙げることができる。

[0155] 本発明のレジスト組成物は、特に水による悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れることから、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒として、水が好ましく用いられる。また、水はコスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からも好ましい。

[0156] 次いで、浸漬露光工程を終えた後、露光後加熱(ポストエクスポージャーバーク(P-EB)処理)を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。そして、好ましくは純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解した液浸露光用レジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜(液浸露光用レジスト組成物の塗膜)がマスクパターンに応じた形状にパターニングされたレジストパターンが得られる。

[0157] <3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法>

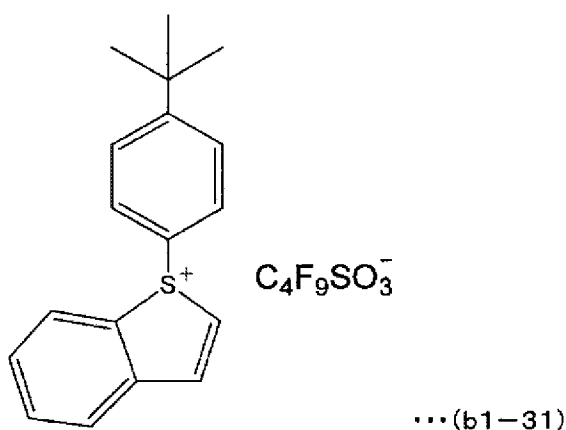
3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法は、基板上にドライエッチング可能な下層有機膜を形成し、該下層有機膜上にSi原子を含む材料を塗布、加熱を行うことで中間層を形成し、該中間層上に上記本発明の第三の態様(aspect)のレジスト組成物を用いて上層レジスト膜を形成し、3層レジスト積層体を形成する工程と、前記上層レジスト膜を露光し、前記上層レジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程とを含む。

実施例

[0158] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0159] (実施例1)(化合物(b1-31)の合成)

[化45]



[0160] 15.00gのジ-*t*-ブチルフェニルヨードニウムパーフルオロブタン sulfonate (Di-*t*-Butylphenyliodonium Perfluorobutanesulfonate)、3.20gのベンゾチオフェン、0.17gの安息香酸銅(II)を22.5gのクロロベンゼンに溶解し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、濃縮乾固し、これを30gのジクロロメタンに溶解した。このジクロロメタン溶液を水洗いした後、この溶液中へ130gのヘキサンを貧溶媒として添加し、結晶を得た。この結晶を室温にて減圧乾燥することによって目的化合物6.5gを得た。

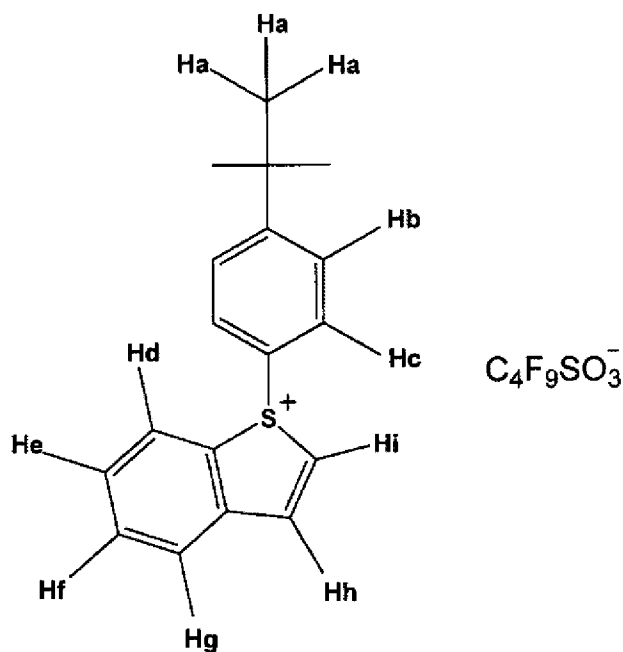
この化合物について、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMRによる分析を行った。

^1H -NMR (CDCl_3 、600MHz、内部標準:テトラメチルシラン): δ (ppm)=8.06(dd, 1H, Hi), 8.04(d, 1H, Hd), 8.01(d, 1H, Hg), 7.79(t, 1H, Hf), 7.69(dd, 1H, Hh), 7.63(t, 1H, He), 7.62(dd, 2H, Hc), 7.53(dd, 2H, Hb), 1.27(s, 9H, Ha)。

^{19}F -NMR (CDCl_3 、376MHz): δ (ppm)=80.9, 114.5, 121.4, 125.8。

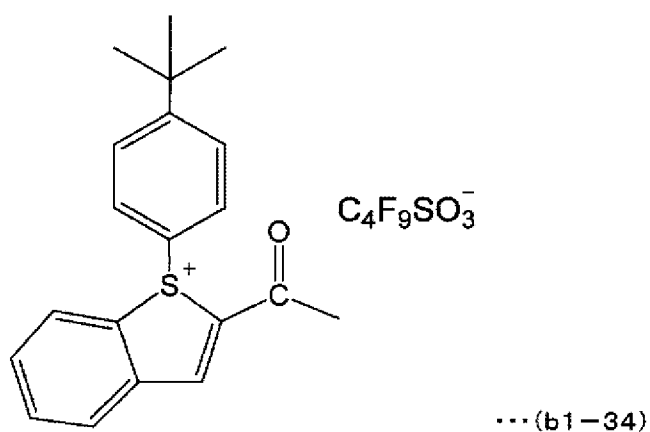
上記の結果から、化合物が下記に示す構造を有することが確認できた。

[0161] [化46]



[0162] (実施例2) (化合物(b1-34)の合成)

[化47]



[0163] 6.92gのジ-*t*-ブチルフェニルヨードニウムパーフルオロブタン sulfonate (Di-*t*-Butylphenyliodonium Perfluorobutanesulfonate)、1.94gの2-アセチルベンゾチオフェン、0.08gの安息香酸銅(II)を10.38gのクロロベンゼンに溶解し、110℃で1時間反応させた。反応終了後、51.90gのジブチルエーテルを添加して粗結晶を取り出した。これを13gのジクロロメタンに溶解し、このジクロロメタン溶液を水洗いした後、この溶液中へ90gのジブチルエーテルを貧溶媒として添加し、結晶を得た。この結晶を室温にて減圧乾燥することによって目的化合物0.9gを得た。

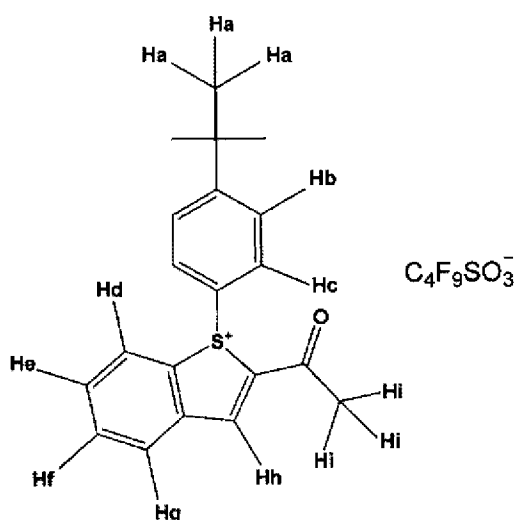
この化合物について、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMRによる分析を行った。

^1H -NMR(CDCl_3 、600MHz、内部標準:テトラメチルシラン): δ (ppm)=9.13(s,1H,Hh) , 8.37 (d,1H,Hd) , 8.09(d,1H,Hg) , 7.86(t,1H,Hf) , 7.78(t,1H,He) , 7.56(d,2H,Hc) , 7.52(d,2H,Hb) , 2.69(s,3H,Hi) , 1.29(s,9H,Ha)。

^{19}F -NMR(CDCl_3 、376MHz): δ (ppm)=80.9, 114.5, 121.5, 125.9。

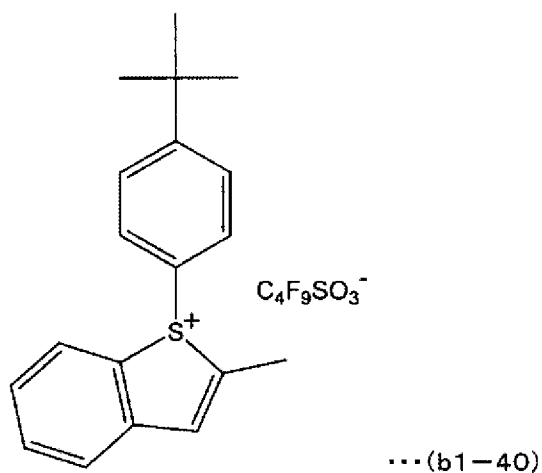
上記の結果から、化合物が下記に示す構造を有することが確認できた。

[化48]



[0164] (実施例3) (化合物(b1-40)の合成)

[化49]



[0165] 4.15gのジ-*t*-ブチルフェニルヨードニウムパーフルオロブタン sulfonate (Di-

t-Butylphenyliodonium Perfluorobutanesulfonate)、0.89 gの2-メチルベンゾチオフェン、0.05gの安息香酸銅(II)を6.5gのクロロベンゼンに溶解し、100℃で1時間30分反応させた。反応終了後、ジブチルエーテル(45.5g)を添加して粗結晶を取り出した。これを11gのジクロロメタンに溶解し、このジクロロメタン溶液を水洗いした後、この溶液中へ35gのジブチルエーテルと15.0gのヘキサンを貧溶媒として添加し、結晶を得た。この結晶を室温にて減圧乾燥することによって目的化合物2.20gを得た。

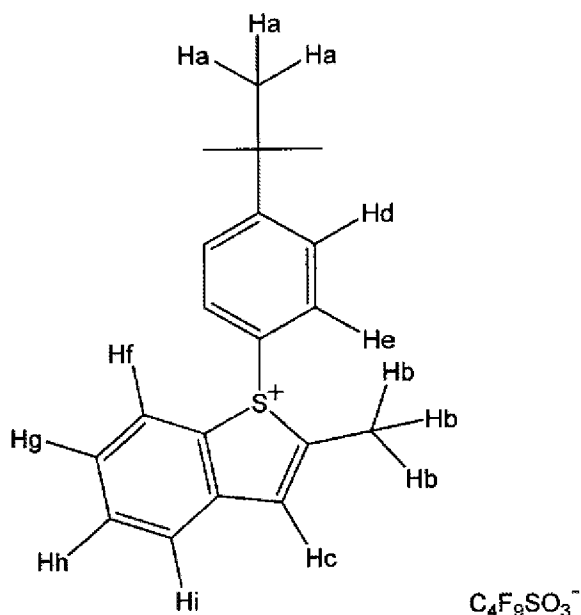
化合物について、 ^1H -NMRによる分析を行った。

^1H -NMR(CDCl_3 、400MHz、内部標準:テトラメチルシラン): δ (ppm) = 8.05 (d, 1H, Hf), 7.87 (d, 1H, Hi), 7.74 (t, 1H, Hh), 7.65 (s, 1H, Hc), 7.60 (m, 4H, Hd+He), 7.54 (t, 1H, Hg), 2.41 (s, 1H, Hb), 1.31 (s, 9H, Ha)。

^{19}F -NMR(CDCl_3 、376MHz): δ (ppm) = 80.9, 114.5, 121.5, 125.9。

上記の結果から、化合物が下記に示す構造を有することが確認できた。

[0166] [化50]



[0167] <溶解性評価>

上記化合物(b1-31)、(b1-34)、(b1-40)およびジ(1-ナフチル)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((B)-2)について、その溶解性を以下のようにして評価した。

濃度を変化させて、各化合物の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) 溶液、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 溶液、及び乳酸エチル (EL) 溶液を調整した。調整後、各溶液を攪拌して各酸発生剤が完全に溶解している濃度を測定した。

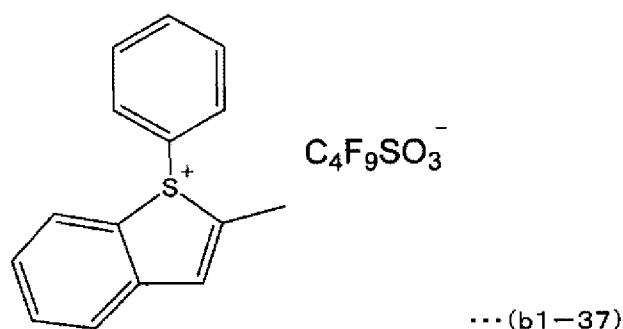
その結果を表1に示す。本発明の第一の態様(aspect)に係る上記化合物 (b1-34) および (b1-40) の、一般的なレジスト溶剤である PGMEA, PGME、及び EL への溶解性は、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウムノナフルオロブタン sulfonate ((B)-2) に比べて優れていることが確認できた。

[0168] [表1]

	実施例1 (b1-31)	実施例2 (b1-34)	実施例3 (b1-40)	(B)-2
PGMEAへの溶解性 (質量%)	4	5	>20	2
PGMEへの溶解性 (質量%)	>10	20	>20	5
ELへの溶解性 (質量%)	>20	5	>20	5

[0169] (実施例4) (化合物 (b1-37) の合成)

[化51]



[0170] 2.85gのジフェニルヨードニウムパーフルオロブタン sulfonate (Di-Phenyliodonium Perfluorobutanesulfonate)、0.80gの2-メチルベンゾ[b]チオフェン、0.04gの安息香酸銅(II)を4.3gのクロロベンゼンに溶解し、110℃で1時間反応させた。反応終了後、ヘキサンを貧溶媒として添加し、結晶を得た。この結晶を室温にて減圧乾燥することによって目的化合物0.5gを得た。

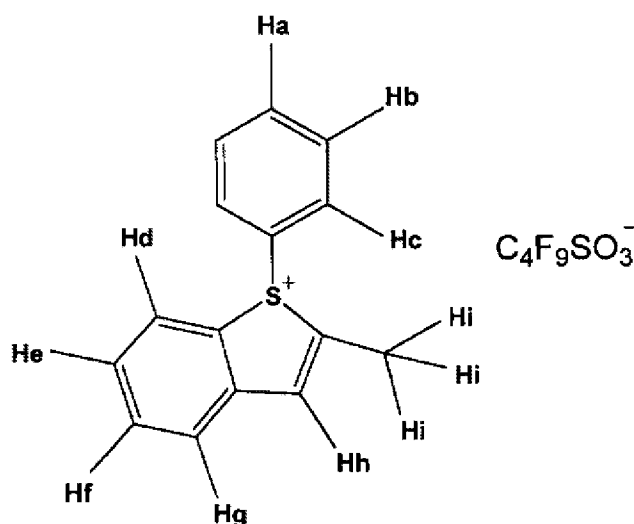
この化合物について、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMRによる分析を行った。

^1H -NMR(CDCl_3 、400MHz、内部標準:テトラメチルシラン): δ (ppm)=8.25(d,Hd), 7.96(d,Hg), 7.87~7.75(m,He,Hf,Hh), 7.69~7.63 (m,Ha,Hb,Hc), 2.40(s,Hi)。

^{19}F -NMR(CDCl_3 、376MHz): δ (ppm)=75.9, 110.1, 116.8, 121.1。

上記の結果から、化合物が下記に示す構造を有することが確認できた。

[0171] [化52]



[0172] (実施例5~7、比較例1) <樹脂成分(A)>

実施例5~7および比較例1に用いた(A)成分の重合体(A)-1を下記に示す。重合体(A)-1は以下の手順で合成した。すなわち、窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEAを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。

次に、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)と、PGMEAと、重合体(A)-1の各構成単位を誘導するモノマー(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/ α -メタクリロイルオキシ γ -ブチロラクトン/3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート=3/5/2(モル比))とを混合した単量体溶液を、滴下装置を用いて、一定速度で6時間かけてフラスコ中へ滴下し、その後、80℃で1時間保持した。その後、反応溶液を室温に戻した。

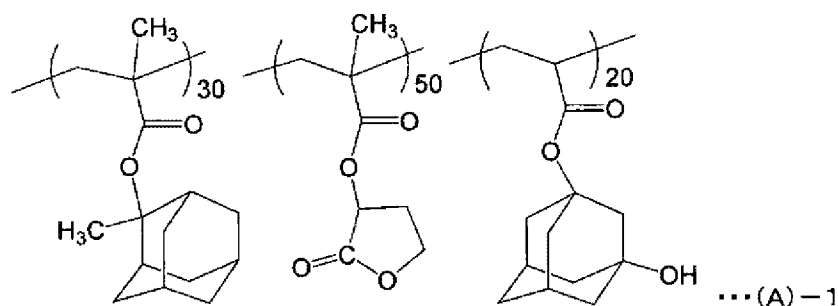
次いで、得られた反応溶液を、約30倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、無色の析出物の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、該沈殿を、重合に使用した単量

体に対して約30倍量のメタノール中で洗浄した。そして、この沈殿を濾別し、減圧下、50℃で約40時間乾燥することにより、重合体(A)－1を得た。

なお、下記重合体(A)－1の質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を併記した。質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算基準で求めた。

また、組成比はカーボンNMRにより算出した。化学式中、構成単位の右下に付した数字は、重合体中の各構成単位の割合(モル%)を示す。

[0173] [化53]



(Mw:10000、Mw/Mn:2.0。)

[0174] <ポジ型レジスト組成物溶液の調製>

表2に示す各成分を混合し、溶解してポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

[0175] [表2]

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分	
実施例5	(A)－1 [100]	(B)－1 [11.0]	(D)－1 [0.54]	(E)－1 [1.32]	(S)－1 [10.0]	(S)－2 [2000]
実施例6	(A)－1 [100]	(B)－3 [12.0]	(D)－1 [0.54]	(E)－1 [1.32]	(S)－1 [10.0]	(S)－2 [2000]
実施例7	(A)－1 [100]	(B)－4 [12.6]	(D)－1 [0.54]	(E)－1 [1.32]	(S)－1 [10.0]	(S)－2 [2000]
比較例1	(A)－1 [100]	(B)－2 [13.0]	(D)－1 [0.54]	(E)－1 [1.32]	(S)－1 [10.0]	(S)－2 [2000]

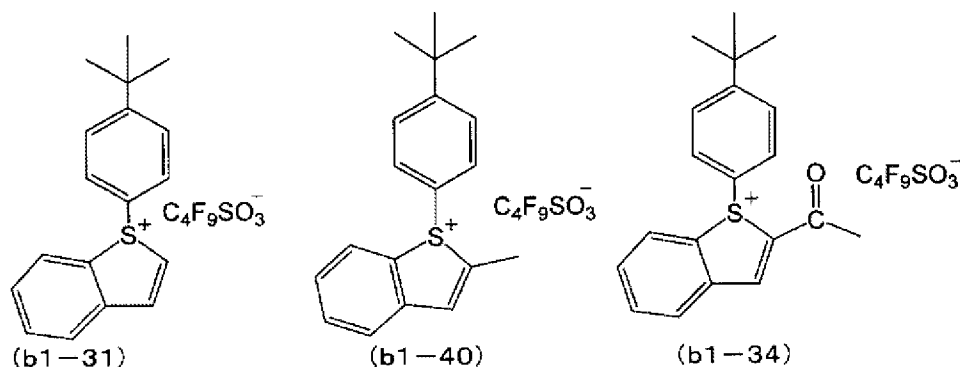
[0176] 表2中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(B)－1:下記化学式(b1－31)で表される酸発生剤(実施例1の化合物)。

(B)－3:下記化学式(b1－40)で表される酸発生剤(実施例3の化合物)。

(B)－4: 下記化学式(b1－34)で表される酸発生剤(実施例2の化合物)。

[0177] [化54]



[0178] (B)－2: ジ(1－ナフチル)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。

(D)－1: トリ－n－ペンチルアミン。

(E)－1: サリチル酸。

(S)－1: γ －ブチロラクトン。

(S)－2: PGMEA/PGME=6/4(質量比)の混合溶剤。

[0179] <リソグラフィー特性の評価>

得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いてレジストパターンを形成し、以下のリソグラフィー特性を評価した。

[0180] [レジストパターン形成]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、上記で得られたポジ型レジスト組成物溶液を、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で、110℃にて、60秒間の条件でプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

[0181] 次いで、ArF露光装置NSR－S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、110℃にて、60秒間の条件で露光後加熱(PEB)処理を行い、

さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間の条件で現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行うことにより、ラインアンドスペース(1:1)のレジストパターン(L/Sパターン)を形成し、ライン幅120nm、ピッチ240nmのL/Sパターンが形成することができた。

[0182] 本発明に係る実施例5～7のレジスト組成物は微細なレジストパターンが形成できること確認できた。

[0183] (ハードマスク上での評価)

実施例5～6、及び比較例1のレジスト組成物を、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法に適用し、評価した。

[0184] [レジストパターン形成]

以下の手順でレジスト積層体を製造し、該レジスト積層体を用いてレジストパターンを形成した。

まず、8インチのシリコンウェーハ上に、ノボラック樹脂を含む下地材の溶液をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ソフトベークすることにより、膜厚270nmの下層有機膜を形成した。

次いで、下層上にハードマスク形成用組成物(フェニルシルセスキオキサン/水素シルセスキオキサン/メチルシルセスキオキサン/プロピオン酸メチルシルセスキオキサン共重合体をPGMEAとELとの混合溶剤(質量比6/4)に溶解してなるもの(固形分濃度2.5質量%)をスピナーを用いて塗布し、90℃で90秒間ソフトベーク処理し、続いて250℃で90秒間のベーク処理することにより、膜厚30nmのハードマスク層(中間層)を形成した。

次いで、該中間層に対し、実施例5～6及び比較例1のポジ型レジスト組成物溶液を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、110℃にて、60秒間の条件でプレベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのポジ型レジスト層(上層レジスト膜)を形成して、三層構造のレジスト層が基板上に積層されたレジスト積層体を得た。

[0185] 次いで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的

に照射した。そして、110℃にて、60秒間の条件で露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間の条件で現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行うことにより、ライン幅120nm、ピッチ240nmのラインアンドスペース(1:1)のレジストパターン(L/Sパターン)を形成した。

- [0186] その結果、本発明に係る実施例5及び6のレジスト組成物を、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法に適用して得られたレジストパターンは、シルセスキオキサン系のハードマスク形成用組成物からなる中間層とのマッチングが良好で、レジストパターンの裾引き(footing)が抑制されることが確認できた。

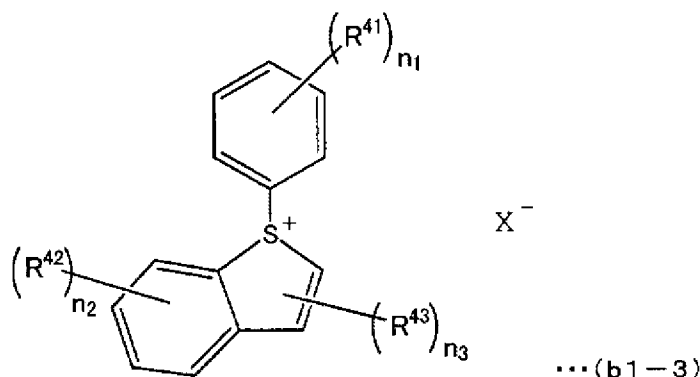
産業上の利用可能性

- [0187] 本発明により、レジスト組成物用酸発生剤として好適な新規化合物、該化合物からなる酸発生剤、及び該酸発生剤を含有するレジスト組成物、並びに該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法が提供される。従って、本発明は産業上極めて有用である。

請求の範囲

[1] 下記一般式(b1-3)で表される化合物。

[化1]



[式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基、またはヒドロキシアルキル基であり; n_1 は0~3の整数であり、 n_2 は0~3の整数であり、 n_3 は0~2の整数であり、ただし、 n_1 、 n_2 および n_3 が同時に0であることはなく、; X^- はアニオンである。]

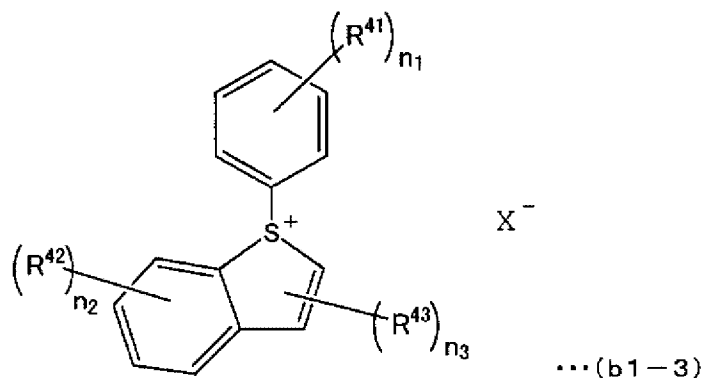
[2] 前記 X^- が、ハロゲン化アルキルスルホン酸イオンである請求項1に記載の化合物。

[3] 請求項1または2に記載の化合物からなる酸発生剤(B1)。

[4] 酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材成分(A)および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、

前記酸発生剤成分(B)は、下記一般式(b1-3)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含むレジスト組成物。

[化2]



[式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり; n_1 は0～3の整数であり、 n_2 は0～3の整数であり、 n_3 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、ただし、 n_1 、 n_2 および n_3 が同時に0であることはなく、; X^- はアニオンである。]

- [5] 前記 X^- が、ハロゲン化アルキルスルホン酸イオンである請求項4に記載のレジスト組成物。
- [6] 前記酸発生剤(B1)の含有量は、前記基材成分(A)の100質量部に対し、1～30質量部の範囲内である請求項4に記載のレジスト組成物。
- [7] 前記基材成分(A)は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分である請求項4に記載のレジスト組成物。
- [8] 前記基材成分(A)は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A1)である請求項7に記載のレジスト組成物。
- [9] 前記樹脂成分(A1)は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する請求項8に記載のレジスト組成物。
- [10] 前記樹脂成分(A1)は、さらにラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項9に記載のレジスト組成物。
- [11] 前記樹脂成分(A1)は、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項9に記載のレジスト組成物。
- [12] 前記樹脂成分(A1)は、さらに極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項10に記載のレジスト組成物。
- [13] 含窒素有機化合物(D)を含有する請求項4に記載のレジスト組成物。
- [14] 請求項4～13のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D333/54(2006.01)i, C07C309/06(2006.01)i, C07D333/56(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D333/54, C07C309/06, C07D333/56, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-521372 A (Rohm and Hass Electronic Materials L.L.C.), 15 July, 2004 (15.07.04), Full text; particularly, Claims; example 5 & WO 2002/19033 A2 & US 6664022 B1 & AU 200186707 A	1-14
X	KITAMURA, Tsugio et al., Novel [4 + 2]- Cycloaddition of 1-Phenyl-1-benzothiophenium Salts with Dienes. Experimental Evidence for a Lack of Aromaticity in the Thiophene Ring, Journal of Organic Chemistry, 2003, Vol.68, No.3, pp.731-735, full text, particularly, compounds 1b, 1d, 1g	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2007 (03.09.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KITAMURA, Tsugio et al., Novel phenyl migration of 1-phenylbenzo[b]thiophenium triflates in the thermolysis, Tetrahedron Letters, 2002, Vol.43, No.12, pp.2239-2241, full text, particularly, compounds 1c, 3, 5a	1
X	KITAMURA, Tsugio et al., Intramolecular cyclization to 1-phenyl-1-benzothiophenium salts by electrophilic addition of o-(phenylthio)phenylalkynes, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, 1994, Vol.14, pp.1907-1911, full text, particularly, compounds 7, 25a, 25b	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D333/54(2006.01)i, C07C309/06(2006.01)i, C07D333/56(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D333/54, C07C309/06, C07D333/56, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-521372 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・ マテリアルズ, エル. エル. シー.) 2004.07.15, 全文、特に、特許請求の範囲、実施例 5 & WO 2002/19033 A2 & US 6664022 B1 & AU 200186707 A	1 - 1 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新留 素子

4 P

2 9 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	KITAMURA, Tsugio et al., Novel [4 + 2]-Cycloaddition of 1-Phenyl-1-benzothiophenium Salts with Dienes. Experimental Evidence for a Lack of Aromaticity in the Thiophene Ring, Journal of Organic Chemistry, 2003, Vol.68, No.3, pp.731-735, 全文、特に、化合物 1 b, 1 d, 1 g	1
X	KITAMURA, Tsugio et al., Novel phenyl migration of 1-phenylbenzo[b]thiophenium triflates in the thermolysis, Tetrahedron Letters, 2002, Vol.43, No.12, pp.2239-2241, 全文、特に、化合物 1 c, 3, 5 a	1
X	KITAMURA, Tsugio et al., Intramolecular cyclization to 1-phenyl-1-benzothiophenium salts by electrophilic addition of o-(phenylthio)phenylalkynes, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, 1994, Vol.14, pp.1907-1911, 全文、特に、化合物 7, 2 5 a, 2 5 b	1