

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年5月7日 (07.05.2009)

PCT

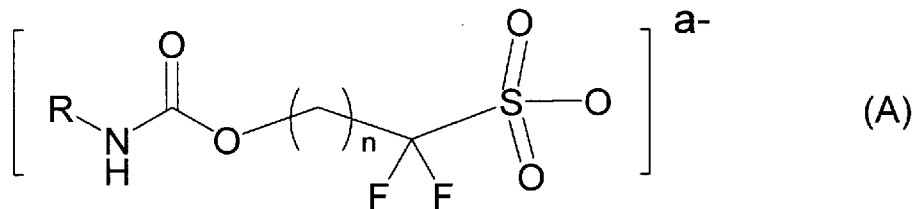
(10) 国際公開番号  
WO 2009/057769 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C07C 309/12* (2006.01)    *G03F 7/004* (2006.01)  
*C07C 381/12* (2006.01)    *G03F 7/039* (2006.01)  
*C07D 207/46* (2006.01)    *H01L 21/027* (2006.01)  
*C08L 27/12* (2006.01)    *C08L 33/04* (2006.01)  
*C08L 45/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069928
- (22) 国際出願日: 2008年10月31日 (31.10.2008)
- (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2007-285566 2007年11月1日 (01.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖字部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 一彦
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル SHIGA内外国特許事務所内 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, AO, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,

[続葉有]

(54) Title: NOVEL SULFONIC ACID SALT AND DERIVATIVE THEREOF, PHOTOACID GENERATOR AGENT, AND RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMATION METHOD USING THE PHOTOACID GENERATOR AGENT

(54) 発明の名称: 新規スルホン酸塩及びその誘導体、光酸発生剤並びにこれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a fluorinated sulfonic acid salt having the structure represented by the general formula (A) or a compound having a fluorinated sulfonate group. (A) wherein n represents an integer of 1 to 10; R represents a substituted or unsubstituted linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted linear, branched or cyclic alkenyl group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted aryl group having 6 to 15 carbon atoms, or a heteroaryl group having 4 to 15 carbon atoms; and a represents a numeral number of 1 or 0. A photoacid generator agent comprising the fluorinated sulfonic acid salt or the compound having a fluorinated sulfonate group is highly sensitive to an ArF excimer laser beam or the like, has no concerns about the accumulation in a human body, can generate an acid (photoacid) having a sufficiently high acid level, has high solubility in a resist solvent, and is highly compatible with a resin.

(57) 要約: 下記一般式 (A) で示される構造を有する含フッ素スルホン酸塩もしくは、含フッ素スルホン酸基含有化合物が開示されている。【化101】式中、nは1~10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリール基又は炭素数4~15のヘテロアリール基を示す。aは1又は0である。前記含フッ素スルホン酸塩もしくは含フッ素スルホン酸基含有化合物を含む光酸発生剤はArFエキシマレーザー光等に対して高感度で、人体蓄積性にも問題がなく、しかも発生する酸(光発生酸)の酸性度が十分高く、かつ、レジスト溶剤に対する高い溶解性及び樹脂に対する優れた相溶性を有する。

WO 2009/057769 A1



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

## 明 細 書

新規スルホン酸塩及びその誘導体、光酸発生剤並びにこれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、レジスト材料の光酸発生剤等として好適に用いられる新規スルホン酸の塩及びその誘導体、光酸発生剤、これを用いたレジスト材料、及びパターン形成方法に関する。

### 発明の背景

[0002] 近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。その背景には露光光源の短波長化があり、例えば水銀灯のi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)への短波長化により64Mビット(加工寸法が0.25 $\mu$ m以下)のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産が可能になった。更に集積度256M及び1G以上のDRAM製造を実現するため、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィが本格的に検討されており、高NAのレンズ( $NA \geq 0.9$ )と組み合わせることにより65nmノードのデバイスの検討が行われている。その次の45nmノードのデバイス製作には波長157nmのF<sub>2</sub>レーザーの利用が候補に挙げられたが、スキャナーのコストアップ、光学系の変更、レジストの低エッチング耐性等に代示される多くの問題により適用が先送りされた。そして、F<sub>2</sub>リソグラフィの代替として提案されたのがArF液浸リソグラフィであり、現在その早期導入に向けて開発が進められている。

[0003] このような露光波長に適したレジストとして、「化学増幅型レジスト材料」が注目されている。これは、放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を形成する感放射線性酸発生剤(以下、「光酸発生剤」という)を含有し、露光により発生した酸を触媒とする反応により、露光部と非露光部との現像液に対する溶解度を変化させてパターンを形成させるパターン形成材料である。

[0004] このような化学増幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤についても種々の検討がなされてきた。従来のKrFエキシマレーザー光を光源とした化学増幅型レジスト材

料に用いられてきたようなアルカンあるいはアレーンスルホン酸を発生する光酸発生剤を上記のArF化学増幅型レジスト材料の成分として用いた場合には、樹脂の酸不安定基を切断するための酸強度が十分でなく、解像が全くできない、あるいは低感度でデバイス製造に適さないことがわかっている。

- [0005] このため、ArF化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤としては、酸強度の高いパーフルオロアルカンスルホン酸を発生するものが一般的に使われているがパーフルオロオクタンスルホン酸、あるいはその誘導体は、その頭文字をとりPFOSとして知られており、C-F結合に由来する安定性(非分解性)や疎水性、親油性に由来する生態濃縮性、蓄積性が問題となっている。更に炭素数5以上のパーフルオロアルカンスルホン酸、あるいはその誘導体も上記問題が提起され始めている。
- [0006] このようなPFOSに関する問題に対処するため、各社よりフッ素の置換率を下げた部分フッ素置換アルカンスルホン酸の開発が行われている。例えば、特許文献1には、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフルオロアルケンと硫黄化合物により $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフルオロアルカンスルホン酸塩を開発し、露光によりこのスルホン酸を発生する光酸発生剤、具体的にはジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム=1, 1-ジフルオロ-2-(1-ナフチル)エタンスルホナートを含むレジスト材料が公開されており、更に、特許文献2には、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -テトラフルオロ- $\alpha$ -ヨードアルカンと硫黄化合物による $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -テトラフルオロアルカンスルホン酸塩の開発とこのスルホン酸を発生する光酸発生剤及びレジスト材料が公開されている。また、特許文献3には、合成方法の記載の無いものの本文中にはジフルオロスルホ酢酸アルキルエステル(1-(アルコキシカルボニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホナート)、ジフルオロスルホ酢酸アミド(1-カルバモイル-1, 1-ジフルオロメタンスルホナート)などを有する光酸発生剤が開示され、更に、特許文献4には、合成例の記載のないもののトリフェニルスルホニウム(アダマンタン-1-イルメチル)オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート、特許文献5にはラクトン骨格を有するトリフェニルスルホニウムアルキルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナートなどが開示されている。また特許文献6にはトリフェニルスルホニウム 2-アシルオキシ-1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホナートなども開示されている。

特許文献1:特表2004-531749号公報

特許文献2:特開2004-2252号公報

特許文献3:特開2002-214774号公報

特許文献4:特開2004-4561号公報

特許文献5:特開2006-306856号公報

特許文献6:欧州公開特許1710230A1号公報

## 発明の概要

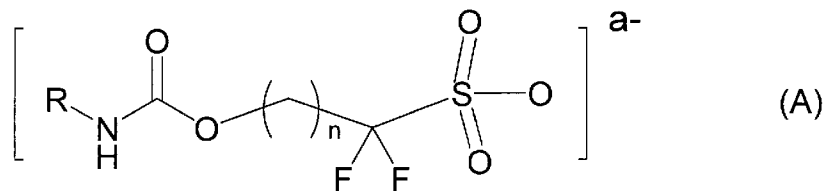
- [0007] 精密な線幅制御を行う場合には、化学増幅型レジストは、解像性能が優れているだけでなく、レジストパターン形成後の膜表面の平滑性が優れていることも重要となってきた。膜表面の平滑性が劣る化学増幅型レジストは、エッチング等の処理により基板にレジストパターンを転写する際に、膜表面の凸凹状態(ナノエッジラフネス)が基板に転写されてしまう結果として、パターンの寸法精度が低下する。そのため、最終的にデバイスの電気特性が損なわれるおそれがあることが知られている。
- [0008] また、優れた平滑性を得るためにも、このような化学増幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤は、レジスト材料内で均一に分散している必要がある。従って、光酸発生剤のレジスト溶剤に対する溶解性及び樹脂との相溶性は極めて重要である。
- [0009] しかしながら、これまで開発されてきた、部分フッ素置換アルカンスルホン酸から誘導される光酸発生剤のレジスト溶剤に対する溶解性及び樹脂との相溶性は、いまだ満足できるものではなく、十分量の光酸発生剤を溶解できないゆえに高いレベルの膜表面の平滑性が得られないという問題があった。
- [0010] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトロン放射線照射の高エネルギー線等のうち、特にArFエキシマレーザー光に対して高感度で、基板密着性、エッチング耐性において優れた性能を発揮することに加え、人体蓄積性にも問題がなく、しかも発生する酸(光発生酸)の酸性度が十分高く、発生する酸(光発生酸)が適度な沸点を有し、レジスト被膜中での拡散長が適度に短くなるというばかりでなく、特に、レジスト溶剤に対する高い溶解性及び樹脂に対する優れた相溶性を有する光酸発生剤(スルホン酸オニウム塩)及び、そのような光酸発生剤を含有するレジスト材料を提供す

ることを目的とする。更にはこうしたレジスト材料を用いることによって、良好なパターン形状を得るパターン形成法を提供することを目的とする。

[0011] 光酸発生剤から発生する酸としては、十分な酸強度があること、レジスト材料中で適切な拡散があること、十分高い沸点を有し揮発性が少ないこと、水への溶出が少ないこと、使用後は環境に負荷をかけずに分解できること、レジスト溶剤及び樹脂に対してよく溶けること等、様々なことが求められる。その中でも、酸強度と環境負荷、そしてレジスト溶剤に対する溶解性及び樹脂との相溶性の問題は特に重要である。これまで、酸強度と環境負荷、さらにはレジスト溶剤に対する溶解性及び樹脂との相溶性の全てを同時に制御することは困難であった。具体的には、フッ素含量を上げれば上げるほど酸強度は高くなる傾向にあるが、それにともなって生態濃縮性、蓄積性といった環境負荷の問題が大きくなってしまい、さらにはレジスト被膜中での拡散長を制御するために大きな置換基を導入すればするほど、レジスト溶剤に対する溶解性及び樹脂との相溶性が下がるという問題があった。このようなことから、従来の光酸発生剤から発生した酸は上記の要求を全て満たすには至っていない。

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた。その結果、一般式(A)で示される構造を有する、含フッ素スルホン酸塩もしくは含フッ素スルホン酸基含有化合物

[化1]



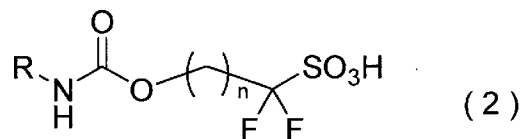
を見出すに至った。

[0013] (式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。aは1又は0である。)

[0014] 式中、 $a=1$ の場合は、一般式(A)のカギ括弧内全体で $-1$ 価のアニオンをとり、対カチオンと組み合わせ、化学種全体としては「含フッ素スルホン酸塩」となる。一方、 $a=0$ の場合は、一般式(A)における右末端の「 $-O$ 」の酸素が単結合によって、さらに別の原子に結合し、化学種全体としては「含フッ素スルホン酸基含有化合物」となる。

[0015] 中でも、下記一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸が、フッ素含量が比較的少ないにもかかわらず、十分に強度の高い酸であり、レジストパターンの形成に有用であることを知見した。

[0016] [化2]



[0017] (式中、 $n$ は1~10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリール基又は炭素数4~15のヘテロアリール基を示す。)

[0018] さらに光により該含フッ素スルホン酸を発生する前駆体化合物(これを「光酸発生剤」という)が、従来品に比べてレジスト(ベース樹脂/レジスト溶剤)への格段に高い相溶性を示し、このため、従来品と比べ解像度の一段と優れたレジストパターンを形成できることを知見した。このようにして形成されたレジストパターンはまた、基板密着性、エッチング耐性においても優れた性能を発揮することも見出した。

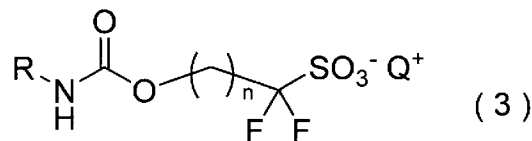
[0019] 一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸類は、スルホン酸基の $\alpha$ 位炭素に2つのフッ素原子を有し、なおかつ、スルホン酸基の反対側に「ウレタン結合部位」を有することが大きな特徴である。すなわち、 $\alpha$ 位炭素に2つのフッ素原子が直接結合することによって、隣接するスルホン酸基の酸強度に顕著な増大がもたらされ、かつこの酸強度は分子中に「ウレタン結合」によって損なわれることがない。この結果、フッ素原

子数が少なく環境への負荷の格段に低減された光酸発生剤が実現した。

[0020] このような炭素鎖の基本骨格において、さらに「ウレタン結合」が導入されたことで、「前駆体化合物(光酸発生剤)」のレジスト溶剤に対する溶解性、及びベース樹脂との相溶性が格段に向上することが判った。この結果、該光酸発生剤を含有するレジスト材料を用いることによって、解像度に優れたレジストパターンを提供できることとなった。

[0021] このような「前駆体化合物(光酸発生剤)」としては、一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩、

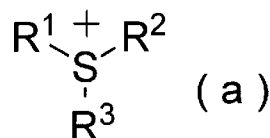
[化3]



(式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。

Q<sup>+</sup>は、下記一般式(a)もしくは下記一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンを示す。

[化4]

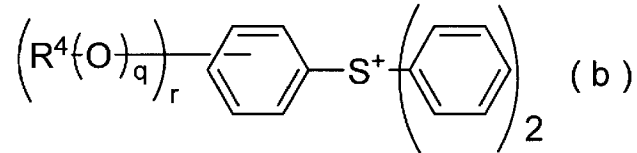


前記一般式(a)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオ



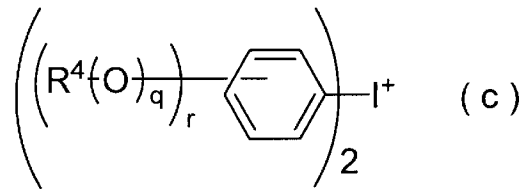
キソアルキル基を示すか、あるいは $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

[化5]



前記一般式(b)において、 $R^4$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。 $r$ は1~5の整数、 $q$ は0(零)又は1を示す。

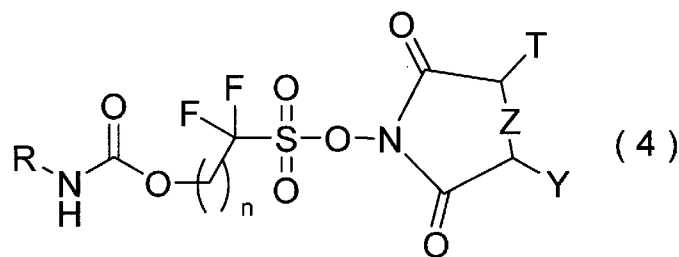
[化6]



前記一般式(c)において、 $R^4$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。 $r$ は1~5の整数、 $q$ は0(零)又は1を示す。)

下記一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物、

[化7]



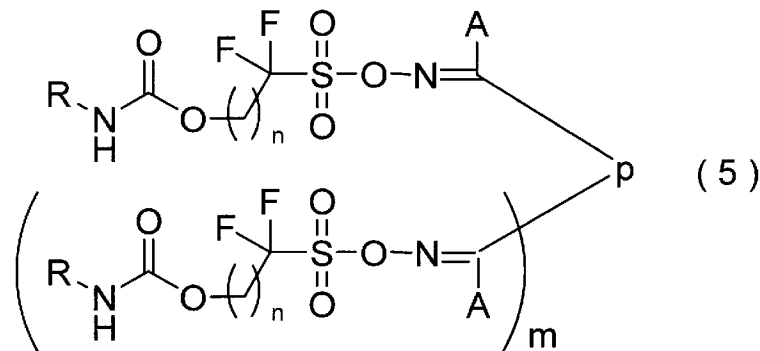
(前記一般式(4)において、 $n$ は1~10の整数を示す。 $R$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数

1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。Zは単結合、二重結合、メチレン基または酸素原子を示し、TとYは独立に水素原子または炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル基を示し、あるいはTとYとは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて脂肪族環状構造、芳香環構造または複素環状構造を形成してもよい。）、

ならびに、

下記一般式(5)で示される含フッ素オキシムスルホナート化合物

[化8]

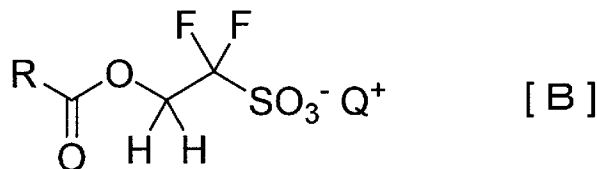


(前記一般式(5)において、nはそれぞれ独立に1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。mは0又は1を示すが、mが0の場合、pは置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基を示し、mが1の場合には、pは単結合、置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキレン基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリーレン基を示す。Aはシアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、5H-パーフルオロペンチル基、6H-パーフルオロヘキシル基、ニトロ基又はメチル基を示し、mが1の場合、互いのAが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に炭素数6の環を形成しても良い。)

が、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトロン放射線照射の高エネルギー線等(特にエキシマレーザー)の露光に対して高感度を示すため、特に好適なものである。

[0022] なお、本出願人は、一般式[B]で表わされる含フッ素スルホン酸オニウム塩、ならびにこれらに対応するスルホン酸基含有化合物(中性分子)を見出し、これらの物質が、少ないフッ素原子数でありながら、強い酸性度を有する酸の発生剤として機能し、溶剤や樹脂への相溶性に優れ、レジスト用酸発生剤として、有用であるとの知見も得、既に特許出願している(特願2007-143879号、および特願2007-143880号)(後述の参考例1, 2を参照)。

[0023] [化9]



上記一般式[B]において、Rは本発明で定義されているRと同義である。

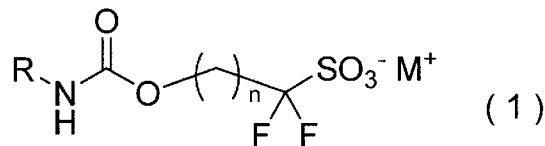
[0024] 本発明は、上記物質の左端に位置する「エステル結合」をさらに「ウレタン結合」へと置き換えたものであり、上記発明で得られた基本的な利点は維持しつつ、なおかつ溶剤や樹脂への相溶性が一段と優れた酸発生剤が提供されることとなった。

[0025] 本発明の光酸発生剤は、ウレタン結合と、スルホン酸塩の $\alpha$ -位に2つのフッ素基(-F)を同時に有するのが最大の特徴である。本発明のスルホン酸オニウム塩類は、末端にウレタン部位を有するため、対応するイソシアナートがあれば必要に応じて構造の異なるウレタン部位を導入でき、自由に性能を制御することができる。具体的には、分子量の大きなウレタン類や嵩高いウレタン類を導入することによって発生するスルホン酸の沸点を適度に調節することが可能である。また、脂溶性の高いウレタン類を導入することによって、レジスト溶剤に対する溶解性やベース樹脂との相溶性を自由に向上させることが可能である。さらには末端に二重結合を有したウレタン類を導入することによって、場合によっては他のレジストモノマーと共重合に付すことによ

って、ベース樹脂の中に取り込むことも可能であり、そうすることによってレジスト溶剤に対する溶解性を向上させることも可能であり、上記課題の解決に寄与できる。

[0026] さらに、本発明者らは、上述の光酸発生剤を製造するための、共通の原料として有用な、下記一般式(1)で示される含フッ素スルホン酸塩

[化10]



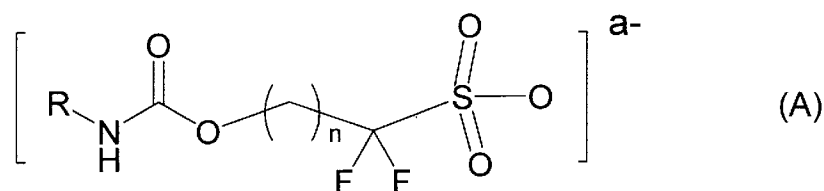
(式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。M<sup>+</sup>はリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、又はテトラメチルアンモニウムイオンを示す。)を見出した。

[0027] また本発明者らは、上述の光酸発生剤の何れかと、溶剤、並びに特定のベース樹脂が組み合わされたレジスト材料(組成物)の発明を見出した。

[0028] またこれらの知見に関連して、一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を生成する方法、レジスト用のパターン形成方法の各発明を見出し、本発明の完成に到達した。

[0029] 本発明に依れば、下記一般式(A)で示される構造を有する含フッ素スルホン酸塩もしくは、含フッ素スルホン酸基含有化合物が提供される。

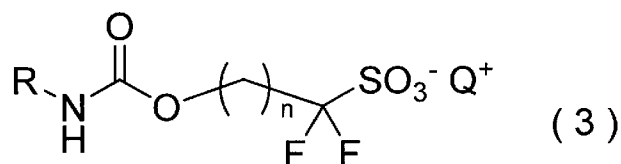
[0030] [化11]



(式中、n、R、aの意味は前記の通り。)

[0031] 本発明に依れば、下記一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩が提供される。

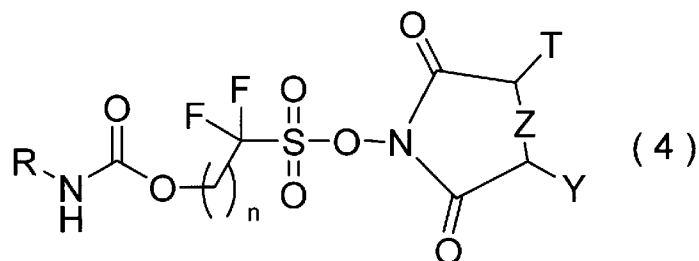
[0032] [化12]



(式中、n、R、Q<sup>+</sup>の意味は前記の通り。)

[0033] 本発明に依れば、下記一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物が提供される。

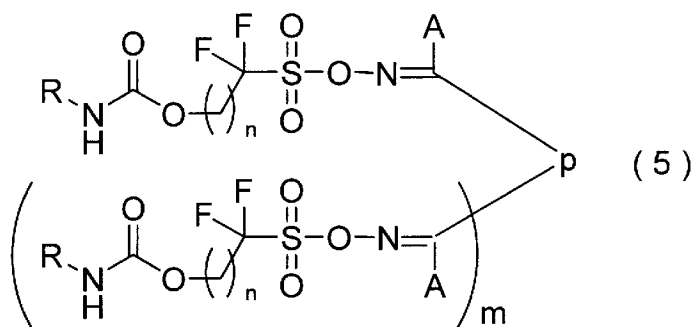
[0034] [化13]



(式中、n、R、Z、T、Yの意味は前記の通り。)

[0035] 本発明に依れば、下記一般式(5)で示される含フッ素オキシムスルホナート化合物が提供される。

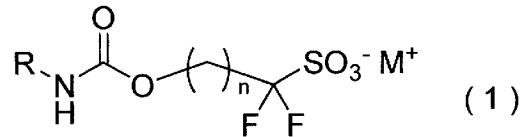
[化14]



(式中、n、R、m、p、Aの意味は前記の通り。)

[0036] 本発明に依れば、下記一般式(1)で示される含フッ素スルホン酸塩が提供される。

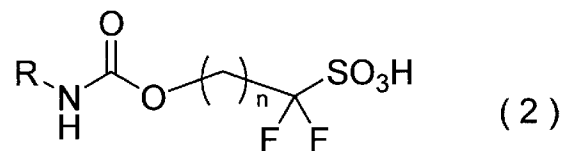
[0037] [化15]



(式中、n、R、M<sup>+</sup>の意味は前記の通り。)

[0038] 本発明に依れば、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトン放射線照射の高エネルギー線に感応し、下記一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を発生することを特徴とする化学増幅レジスト材料用の第1光酸発生剤が提供される。

[0039] [化16]



(式中、n、Rの意味は前記の通り。)

[0040] 本発明に依れば、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトン放射線照射の高エネルギー線に感応し、上記の含フッ素スルホン酸オニウム塩、上記の含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物、又は上記の含フッ素オキシムスルホナート化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする、化学増幅レジスト材料用の第2光酸発生剤が提供される。

[0041] 本発明に依れば、第2光酸発生剤に、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトン放射線照射の高エネルギー線を照射することを含む、上記の、一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を生成する方法

が提供される。

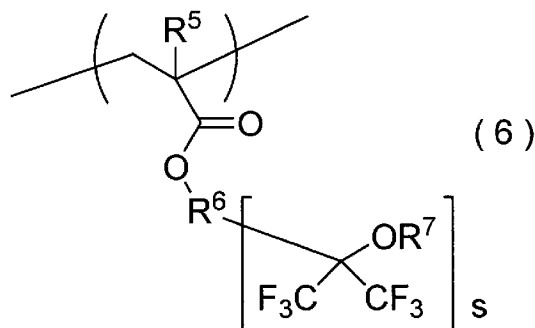
[0042] 本発明に依れば、ベース樹脂、光酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、この光酸発生剤が、上記の一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を発生する光酸発生剤であることを特徴とする第1レジスト材料が提供される。

[0043] 本発明に依れば、ベース樹脂、光酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、この光酸発生剤が、第2光酸発生剤であることを特徴とする第2レジスト材料が提供される。

[0044] 第1又は第2レジスト材料は、ベース樹脂が、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、および含フッ素ビニルエーテルからなる群より選ばれた一種の単量体を重合させた高分子重合体、又は、前記単量体の二種以上を共重合させた高分子共重合体であることを特徴とする、第3レジスト材料であってもよい。

[0045] 第1又は第2レジスト材料は、ベース樹脂が、下記一般式(6)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物であることを特徴とする、第4レジスト材料であってもよい。

[0046] [化17]

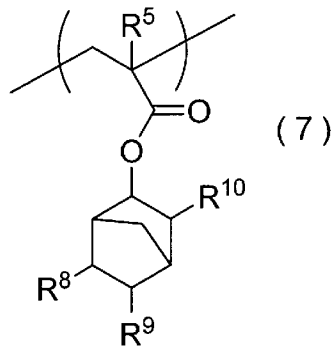


[0047] (前記一般式(6)において、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、R<sup>6</sup>は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部がフッ素

化されていてもよい。R<sup>7</sup>は水素原子、及び分岐を含んでも良い炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニルの結合を含んでも良い。また、sは1～2の整数を表す。)

[0048] 第4レジスト材料は、ベース樹脂の繰り返し単位が、下記一般式(7)で示される繰り返し単位であることを特徴とする、第5レジスト材料であつてもよい。

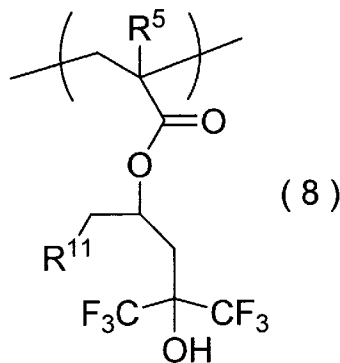
[0049] [化18]



[0050] (前記一般式(7)において、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭素数1～3のアルキル基もしくは含フッ素アルキル基を表し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>のうち、いずれか1つがCF<sub>3</sub>C(CF<sub>3</sub>)(OH)CH<sub>2</sub>-基であり、残り2つが水素である。)

[0051] 第4レジスト材料は、ベース樹脂の繰り返し単位が下記一般式(8)で示される繰り返し単位であることを特徴とする第6レジスト材料であつてもよい。

[0052] [化19]



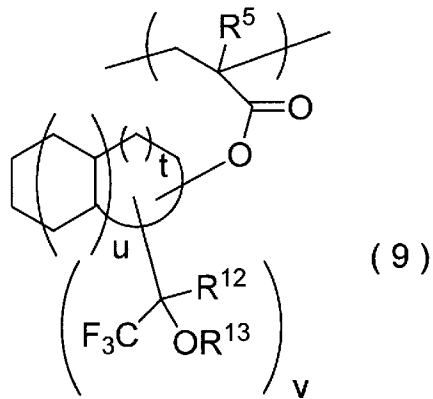
[0053] (前記一般式(8)において、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フ



ッ素アルキル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基である。）

[0054] 第4レジスト材料は、ベース樹脂の繰り返し単位が下記一般式(9)で示される繰り返し単位であることを特徴とする第7レジスト材料であってもよい。

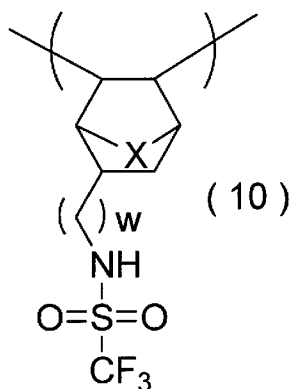
[0055] [化20]



[0056] (前記一般式(9)において、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、 $R^{12}$ はメチル基またはトリフルオロメチル基を表し、 $R^{13}$ は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、あるいは炭素数3~25の分岐状炭化水素基あるいは環状の炭化水素基、もしくは炭素数6~26の芳香族炭化水素基を含む基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $u$ は0~2の任意の整数を表し、 $t$ 、 $v$ は1~8の任意の整数を表し、 $v \leq t + 2$ を満たす。 $R^{12} \sim R^{13}$ が複数の場合、 $R^{12} \sim R^{13}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[0057] 第1又は第2レジスト材料は、ベース樹脂が、下記一般式(10)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする第8レジスト材料であってもよい。

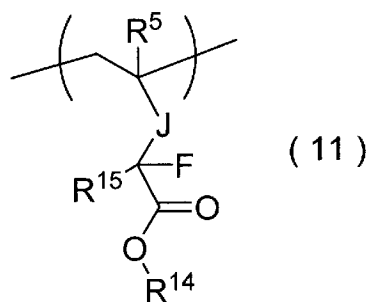
[0058] [化21]



[0059] (前記一般式(10)において、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ の何れかを表す。wは2～6の整数を表す。)

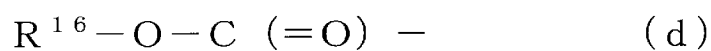
[0060] 第1又は第2レジスト材料は、ベース樹脂が、下記一般式(11)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする第9レジスト材料であってもよい。

[0061] [化22]



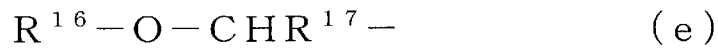
[0062] (前記一般式(11)において、 $\text{R}^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、 $\text{R}^{15}$ はフッ素原子または含フッ素アルキル基、Jは2価の連結基を表す。 $\text{R}^{14}$ は下記一般式(d)～(h)のいずれかで表される酸不安定性保護基である。)

[0063] [化23]



[0064] 前記一般式(d)において、 $R^{16}$ は炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基または炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基を表す。

[0065] [化24]



[0066] 前記一般式(e)において、 $R^{16}$ は前記一般式(d)における $R^{16}$ と同義である。 $R^{17}$ は水素原子、炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数1～6の置換基を有していても良いアルコキシ基、炭素数2～4個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数7～20個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。

[化25]



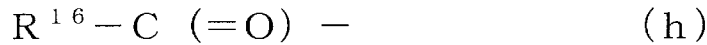
[0067] 前記一般式(f)において、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数2～4個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数7～20個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。また、 $R^{18} \sim R^{20}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。

[0068] [化26]



[0069] 前記一般式(g)において、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、一般式(f)における $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ と同義である。

[0070] [化27]



[0071] 前記一般式(h)において、 $R^{16}$ は前記一般式(d)における $R^{16}$ と同義である。)

[0072] 第1乃至第9レジスト材料の何れか1つは、ベース樹脂が現像液に不溶あるいは難溶であって、酸によって現像液に可溶となる、化学増幅ポジ型レジスト材料(第10レジスト材料)であつてもよい。

[0073] 本発明に依れば、第1乃至第10レジスト材料の何れか1つを基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法(第1方法)が提供される。

[0074] 第1方法は、波長193nmのArFエキシマレーザーを用い、レジスト材料を塗布した基板と投影レンズの間に水、もしくは大気中の屈折率より高い屈折率を有する水以外の液体を挿入する液浸リソグラフィ法であることを特徴とするパターン形成方法(第2方法)であつてもよい。

[0075] 本発明に依れば、トリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルスルホナートが提供される。

[0076] 本発明に依れば、トリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルスルホナートが提供される。

#### 詳細な説明

[0077] 本発明のスルホン酸オニウム塩は、構造中のフッ素原子の割合が少ないために生息濃縮性、蓄積性に関する懸念が小さいが、露光により発生する酸の酸性度が十分高い。さらにこのスルホン酸オニウム塩を光酸発生剤としてレジスト材料を形成させた場合、ArFエキシマレーザー光に対して高感度で、基板密着性、エッチング耐性に

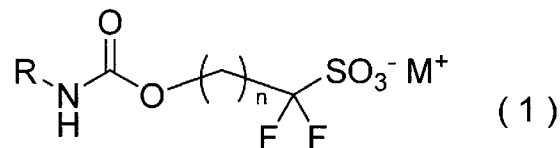
において優れた性能を発揮する。また、構造中にウレタン結合を導入することで、レジスト溶剤に対する溶解性及び樹脂との相溶性に優れた光酸発生剤(スルホン酸オニウム塩)、及びそのような光酸発生剤を含有するレジスト材料を提供することができる。更にはこうしたレジスト材料を用いることによって、良好なパターン形状を得るパターン形成法を提供することができる。本発明は以上のような優れた効果を奏するものである。

[0078] 以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

[0079] [含フッ素スルホン酸塩]

本発明における光酸発生剤の、共通の原料化合物として有用な含フッ素スルホン酸塩は、下記一般式(1)で示されるものである。

[0080] [化28]

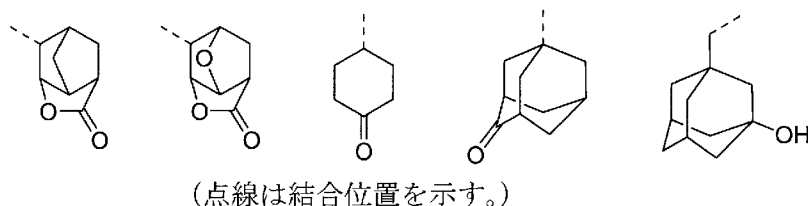


[0081] (式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。M<sup>+</sup>はリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、又はテトラメチルアンモニウムイオンを示す。)

[0082] ここで一般式(1)におけるRの置換基としては、炭素数1～20個の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素数1～20個の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20個の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルカルボニルオキシ基、ラク톤、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

[0083] ここで一般式(1)におけるRをより具体的に示すと、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル基、1-アダマンタンメチル基、2-アダマンタンメチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-アントラニル基、2-フラニル基などが挙げられる。さらには、置換基として、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等の重合可能な置換基を有するアルキル基が挙げられ、具体的には2-メタクリロイルオキシエチル基、2-アクリロイルオキシエチル基、1,1-ビス(アクリロイルメチル)エチル等が挙げられる。この他に、置換基としてカルボニル基、ラクトン、ヒドロキシル基を含むものの例としては下記のもの挙げられる。

[0084] [化29]



[0085] 一般式(1)における $M^+$ としてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、またはテトラメチルアンモニウムイオンを示したが、これは合成の簡便さ、スルホン酸の単離のしやすさを考慮してのものである。これ以外のカチオン、例えばカルシウムイオン、マグネシウムイオン等を用いても良く、安定なスルホン酸として存在できるものであれば特に制限されるものではない。

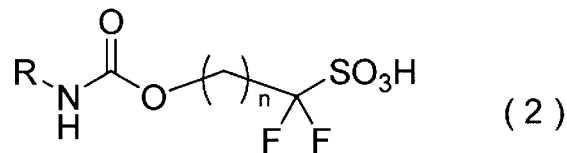
[0086] 該含フッ素スルホン酸塩を後述の光酸発生剤の原料として使用する場合、R、nは光酸発生剤のR、nに一致させればよい。

[0087] [光酸発生剤]

本発明の光酸発生剤は、上記含フッ素スルホン酸塩を原料として誘導された含フッ

素オニウム塩、含フッ素オキシムスルホナート、含フッ素スルホニルオキシイミドに代表される化合物であり、これは紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトン放射線照射の高エネルギー線に感応し、下記一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を発生するもので、化学増幅レジスト材料用の光酸発生剤として用いられるものである。

[0088] [化30]

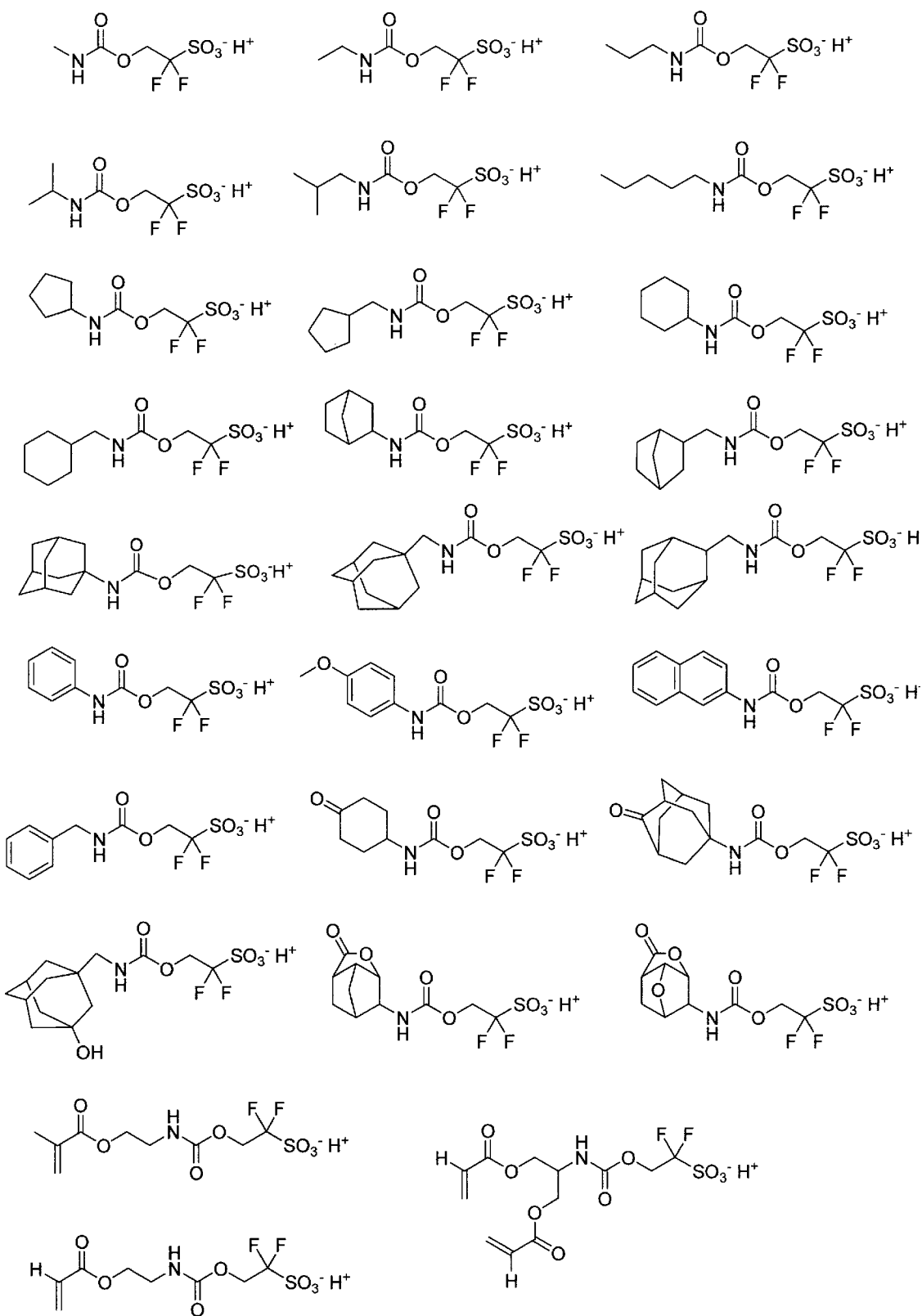


[0089] (式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。)

[0090] ここで一般式(2)におけるRおよびnは、上記一般式(1)におけるRおよびnと同じである。

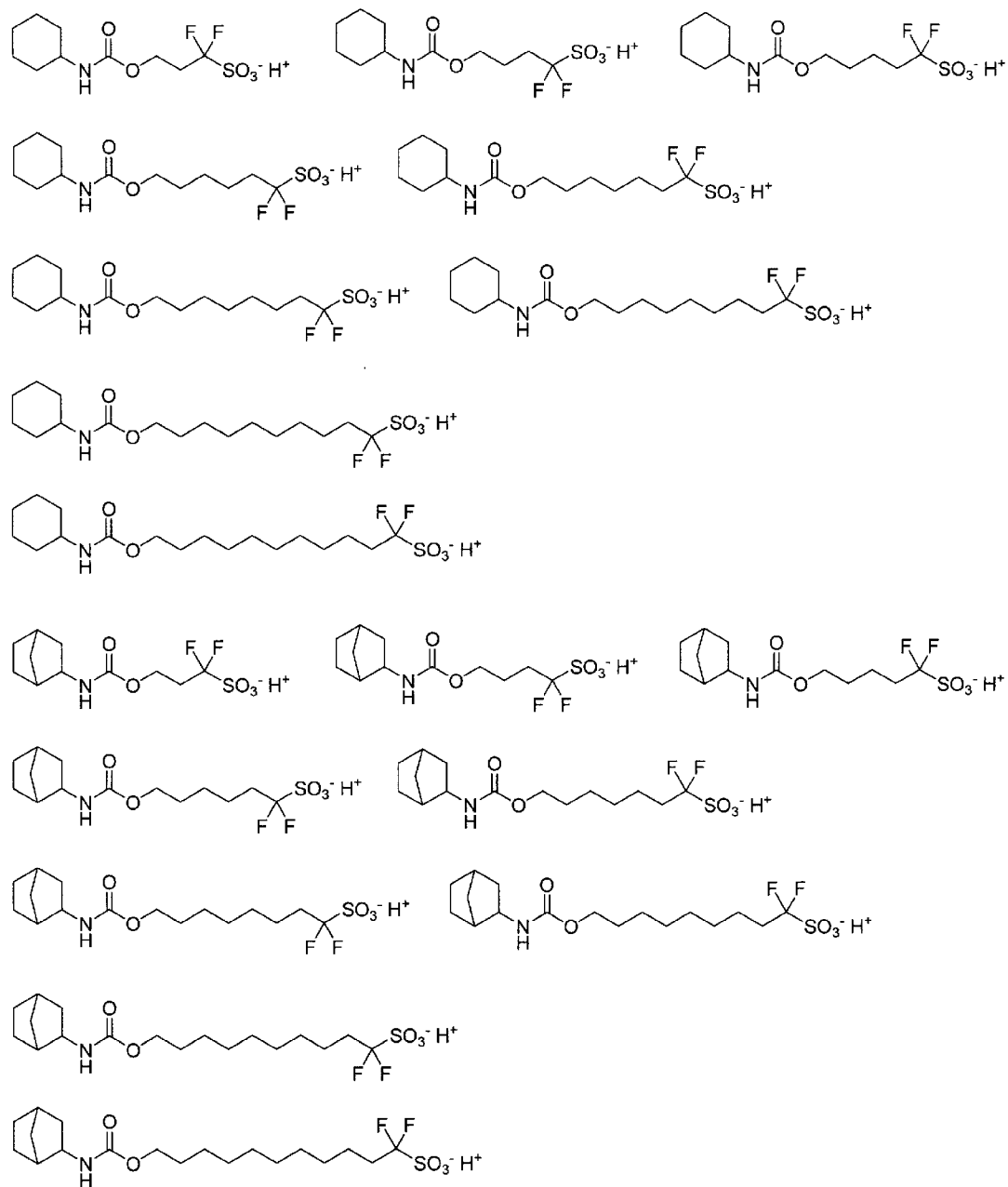
[0091] 一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を具体的に下記に示す。

[0092] [化31]

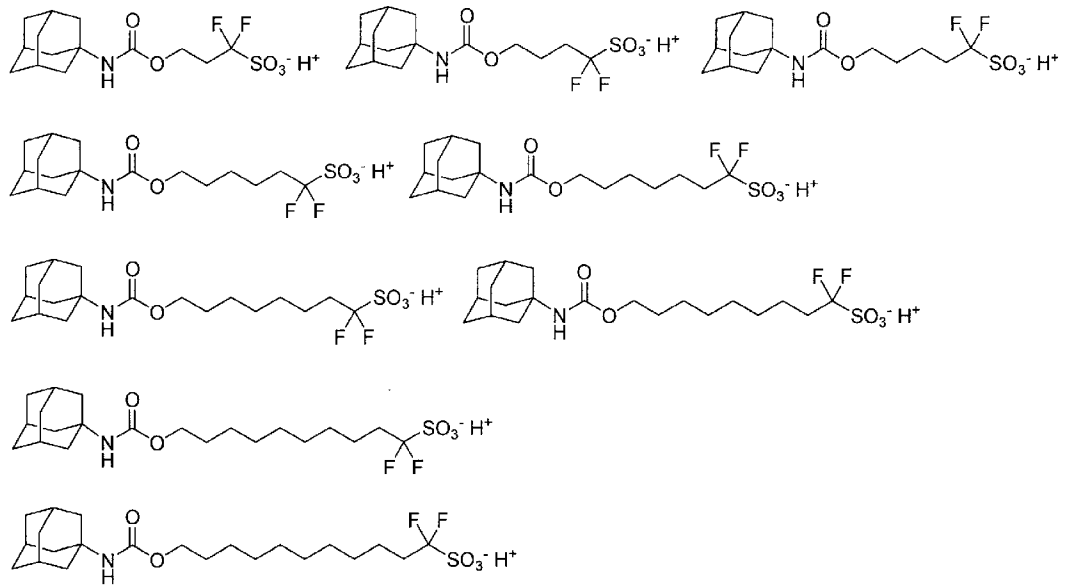


[0093] [化32]



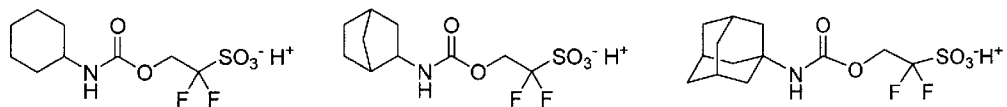


[0094] [化33]



[0095] これらの中でも、沸点と拡散長の適切さという観点と、合成のしやすさという観点で、 $n=1\sim 4$ が好ましく、 $n=1$ が特に好ましい。またRとしてはシクロヘキシル、2-ノルボルニル、1-アダマンチルが特に好ましい。すなわち、以下の含フッ素スルホン酸は特に好ましい。

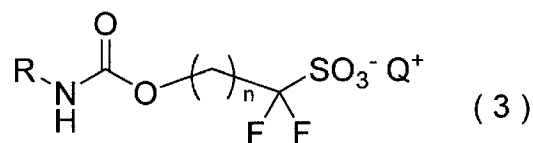
[0096] [化34]



[0097] [含フッ素スルホン酸オニウム塩]

本発明の含フッ素スルホン酸オニウム塩は、下記一般式(3)で示されるものである。

[0098] [化35]

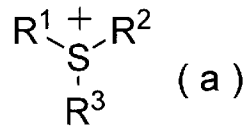


[0099] (式中、 $n$ は1~10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状

、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。

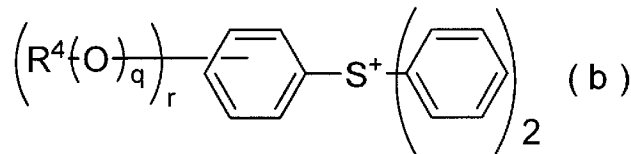
[0100]  $Q^+$ は、下記一般式(a)もしくは下記一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンを示す。

[0101] [化36]



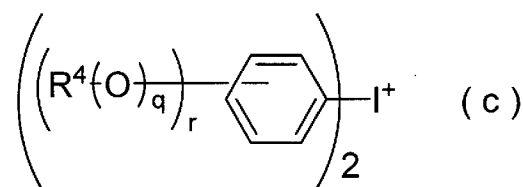
[0102] 前記一般式(a)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいは $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

[0103] [化37]



[0104] 前記一般式(b)において、 $R^4$ は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。 $r$ は1～5の整数、 $q$ は0(零)又は1を示す。

[0105] [化38]



[0106] 前記一般式(c)において、 $R^4$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。 $r$ は1~5の整数、 $q$ は0(零)又は1を示す。)

[0107] 以下に一般式(a)および一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン、一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンについて詳述する。

[0108] 一般式(a)で示されるスルホニウムカチオン

一般式(a)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ としては具体的に以下のものが挙げられる。アルキル基として、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、シクロペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル基、1-アダマンタンメチル基、2-アダマンタンメチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキシアルキル基としては、2-オキシシクロペンチル基、2-オキシシクロヘキシル基、2-オキシプロピル基、2-オキソエチル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げる事ができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等や $p$ -メキシフェニル基、 $m$ -メキシフェニル基、 $o$ -メキシフェニル基、 $p$ -エトキシフェニル基、 $p$ - $tert$ -ブトキシフェニル基、 $m$ - $tert$ -ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。アリールオキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オ

キソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して硫黄原子を介して環状構造を形成する場合には、1, 4-ブチレン、3-オキサ-1, 5-ペンチレン等が挙げられる。更には置換基としてアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等の重合可能な置換基を有するアリール基が挙げられ、具体的には4-(アクリロイルオキシ)フェニル基、4-(メタクリロイルオキシ)フェニル基、4-ビニルオキシフェニル基、4-ビニルフェニル基等が挙げられる。

[0109] より具体的に一般式(a)で示されるスルホニウムカチオンを示すと、トリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(3, 4-ジtert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3, 4-ジtert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3, 4-ジtert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3, 4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3, 4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3, 4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル(2-ナフチル)スルホニウム、(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、(2-オキソシクロヘキシル)シクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、

ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、ジフェニル 2-チエニルスルホニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、4-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

[0110] 更には、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム等が挙げられる。これら重合可能なスルホニウムカチオンに関しては、特開平4-230645号公報、特開2005-84365号公報等を参考にすることができる。

[0111] 一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン

一般式(b)における $R^4-(O)_q$ 基の置換基位置は特に限定されるものではないが、フェニル基の4位あるいは3位が好ましい。より好ましくは4位である。ここでqは0(零)又は1である。 $R^4$ としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-アントラニル基、2-フラニル基、更にq=1の場合に、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基が挙げられる。

[0112] 具体的なスルホニウムカチオンとしては、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-エチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-シクロヘキシルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-n-ヘキシルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-n-オクチル)フェニルジフェニルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジフェニルス

ルホニウム、(4-エトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-シクロヘキシルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-トリフルオロメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

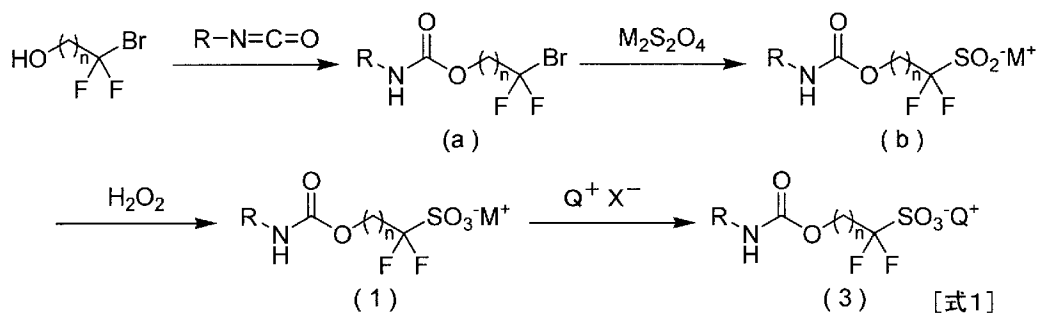
[0113] 一般式(c)で示されるヨードニウムカチオン

一般式(c)における $R^4-(O)_q$ 基の置換基位置は特に限定されるものではないが、フェニル基の4位あるいは3位が好ましい。より好ましくは4位である。ここでqは0(零)又は1である。 $R^4$ の具体例は上述した一般式(b)における $R^4$ と同じものを再び挙げることができる。

[0114] 具体的なヨードニウムカチオンとしては、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-エチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-(1,1-ジメチルプロピル)フェニル)ヨードニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルフェニルヨードニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルフェニルヨードニウム等が挙げられるが、中でもビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムが好ましく用いられる。

[0115] 一般式(1)で示されるスルホン酸塩および一般式(3)で示されるスルホン酸オニウム塩は、例えば以下の[式1]に示した方法で製造することができる。

[0116] [化39]



[0117] (式1中、Rおよびnは一般式(1)および一般式(3)におけるRおよびnと同義である。

$Q^+$ は一般式(3)における $Q^+$ と同義である。 $M_2S_2O_4$ におけるMはリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、又はテトラメチルアンモニウムを示す。 $X^-$ は1価のアニオンを示す。)

[0118] 即ち、

第1工程:  $\omega$ -ブromo- $\omega$ ,  $\omega$ -ジフルオロアルカノールを、種々のイソシアナートと反応させることによって、一般式(a)で示される含フッ素臭化ウレタン(カルバマート)を得る工程。

第2工程: 第1工程で得られた、一般式(a)で示される含フッ素臭化ウレタン(カルバマート)を、亜ジチオン酸塩などのスルフィン化剤を用いてスルフィン化して、一般式(b)で示される含フッ素スルフィン酸塩を得る工程。

第3工程: 第2工程で得られた一般式(b)で示される含フッ素スルフィン酸塩を、過酸化水素などの酸化剤を用いて酸化し、一般式(1)で示される含フッ素スルホン酸塩を得る工程。

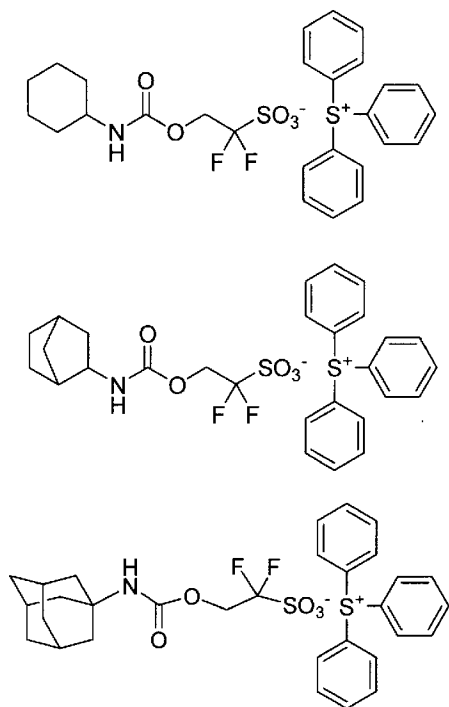
第4工程: 第3工程で得られた一般式(1)で示される含フッ素スルホン酸塩を、一般式 $Q^+X^-$ で示される1価のオニウム塩と反応させ、一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩を得る工程の4工程からなる製造法である。

[0119] 含フッ素スルホン酸オニウム塩のnとRとしては、光照射の結果生成する含フッ素スルホン酸と同様に、n=1~4が好ましく(n=1が特に好ましい)、Rとしてはシクロヘキシル、2-ノルボルニル、1-アダマンチルが特に好ましい。この場合において、 $Q^+$ としてはトリフェニルスルホニウムイオン、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムイオン、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムイオン、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムイオン、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムイオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムイオンが好ましいものとして挙げられるが、特に好ましいのはトリフェニルスルホニウムイオンである。従って、特に好ましい含フッ素スルホン酸オニウム塩はトリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチル-スルホナート、トリフェニルスルホニウム 2-ノルボルニルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチル-スルホナート、トリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イル-カルバミ



ン酸-2,2-ジフルオロエチル スルホナートである。すなわち、以下の含フッ素スルホン酸オニウム塩は特に好ましい。

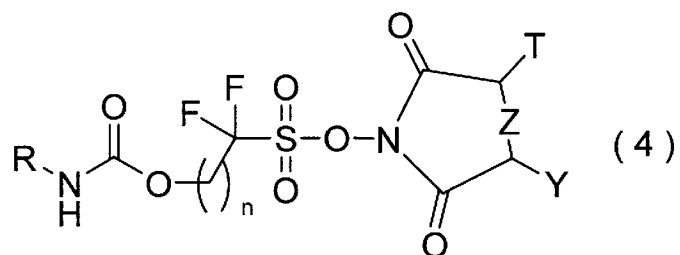
[0120] [化40]



[0121] [含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物]

本発明の含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物は、下記一般式(4)で示されるものである。

[0122] [化41]

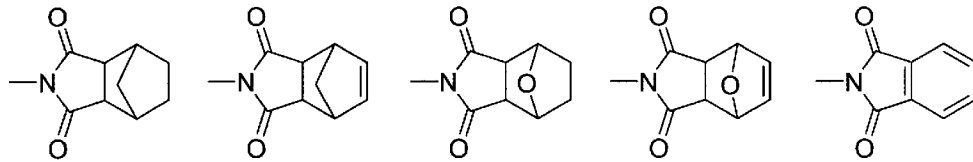


[0123] (前記一般式(4)において、nは1~10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数

1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。Zは単結合、二重結合、メチレン基または酸素原子を示し、TとYは独立に水素原子または炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル基を示し、あるいはTとYとは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて脂肪族環状構造、芳香環構造または複素環状構造を形成してもよい。）

[0124] Rとしては具体的に、上述したものを同様に例示することができる。TとYとが共同してそれらが結合している炭素原子を含めて形成する脂肪族環状構造、芳香環構造および複素環状構造の例としては例えば、下記の式で挙げられるものがある（一般式(4)の右側の部分として示す）。

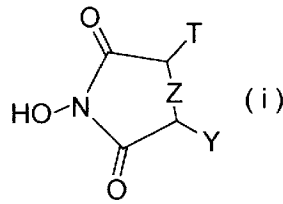
[化42]



[0125] 次いで、一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物の合成方法について説明する。これらの化合物の合成方法は、特開2001-199955号公報等を参考にすることができる。具体的には、まず、一般式(1)で示されるスルホン酸塩を、五塩化リン、塩化チオニル、オキシ塩化リン等を用いてスルホニルクロリドに変換する。

[0126] 次いで、市販の、もしくは対応するジカルボン酸とヒドロキシルアミンから合成した一般式(i)で示されるN-ヒドロキシジカルボキシイミド

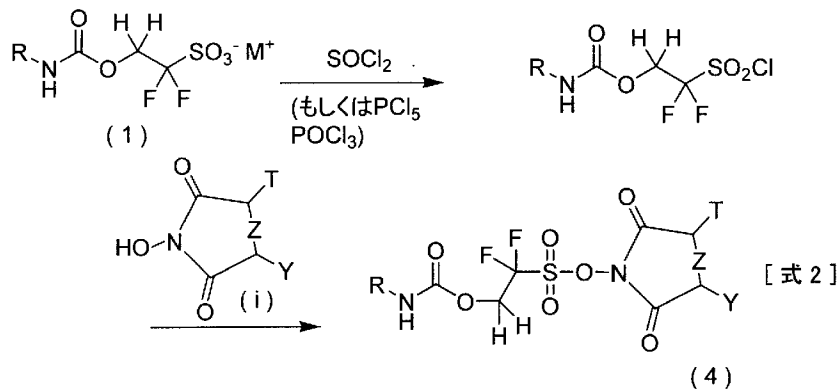
[化43]



(式中、Zは単結合、二重結合、メチレン基または酸素原子を示し、TとYは独立に水素原子または炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル基を示し、あるいはTとYとは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて脂肪族環状構造、芳香環構造または複素環状構造を形成してもよい。)

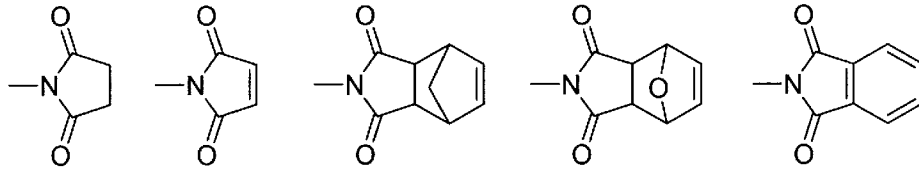
と、上述したスルホニルクロリドとを、THF、ジクロロメタン等の溶剤に溶解し、塩基性条件下で反応させるか、トリエチルアミンやピリジンのような塩基性溶媒中で反応させることによって目的とする、一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物を得ることができる([式2])。

[0127] [化44]



[0128] 含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物の好ましいnとRは、含フッ素スルホン酸オニウム塩と同じである。この場合において、「式(4)の右側部分」としては以下の構造のものが特に好ましい。

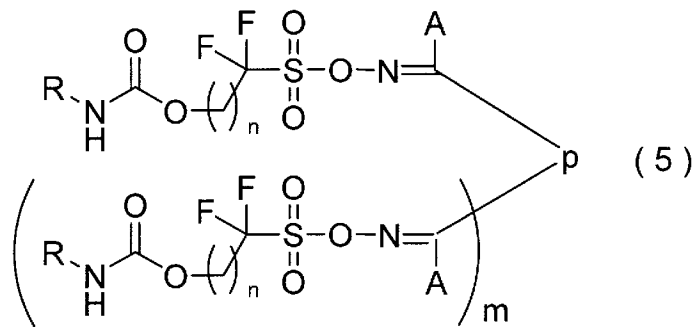
[化45]



[0129] [含フッ素オキシムスルホナート化合物]

本発明の含フッ素オキシムスルホナート化合物は、下記一般式(5)で示されるものである。

[0130] [化46]



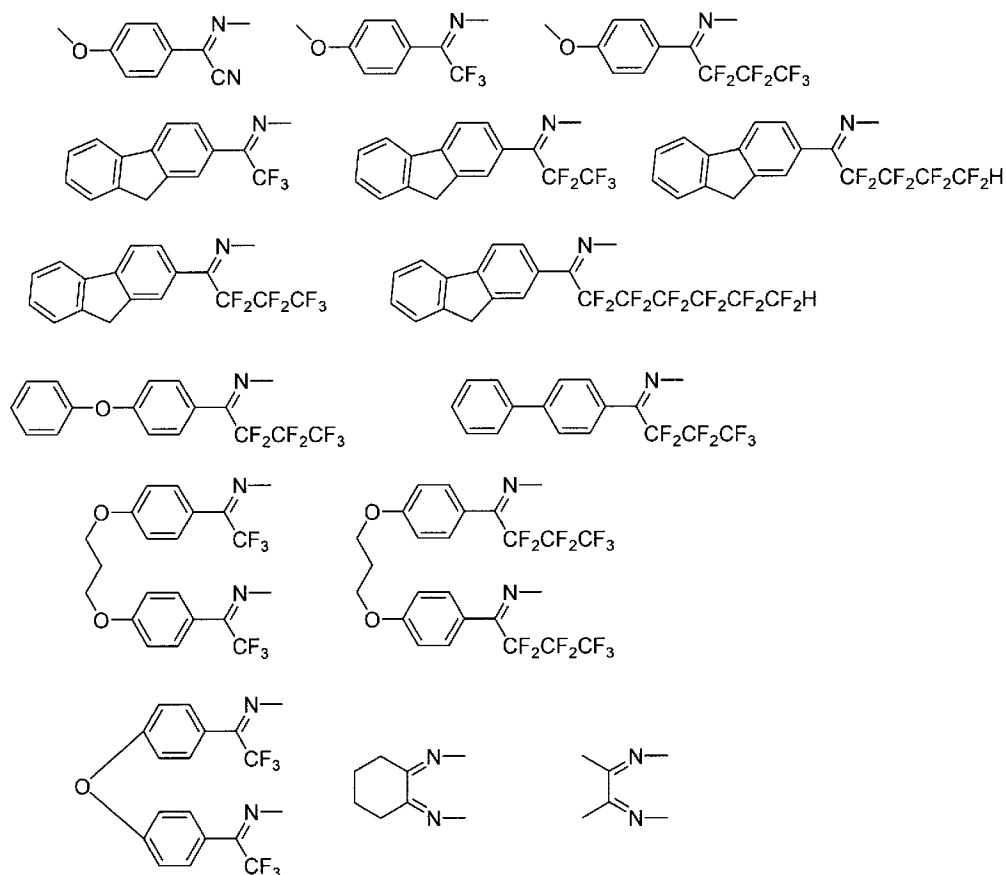
[0131] (前記一般式(5)において、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。mは0又は1を示すが、mが0の場合、pは置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基を示し、mが1の場合には、pは単結合、置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキレン基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリーレン基を示す。Aはシアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、5H-パーフルオロペンチル基、6H-パーフルオロヘキシル基、ニトロ基又はメチル基を示し、mが1の場合、互いのAが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に炭素数6の環を形成しても良い。)

[0132] Rとしては具体的に、上述したものを同様に例示することができる。これらオキシムスルホナートの骨格は、例えば、国際公開第2004/074242号公報に記載されてい

るものを参考にすることができる。

[0133] スルホン酸部位を除くより具体的なオキシムスルホナートの骨格を下記に示す。

[0134] [化47]



[0135] 次いで、一般式(5)で示されるオキシムスルホナート化合物の合成方法について説明する。これらの化合物の合成方法は、前述した特許文献等を参考にすることができる。具体的には、まず、一般式(1)で示されるスルホン酸塩を、五塩化リン、塩化チオニル、オキシ塩化リン等を用いてスルホニルクロリドに変換する。

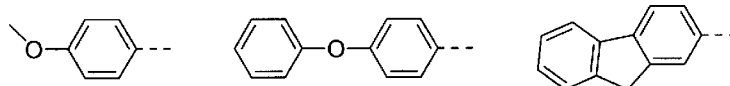
[0136] 次いで、市販の、もしくは対応するケトンとヒドロキシルアミンから合成した一般式(ii)で示されるオキシム

[化48]



[0138] 含フッ素オキシムスルホナート化合物の好ましい $n$ と $R$ は、含フッ素スルホン酸オニウム塩と同じである。この場合において、 $A$ としてはシアノ基もしくはトリフルオロメチル基が特に好ましく、 $m$ としては0の方が好ましく、 $m$ が0の場合には $p$ としては下記の構造のものが特に好ましい。

[0139] [化50]

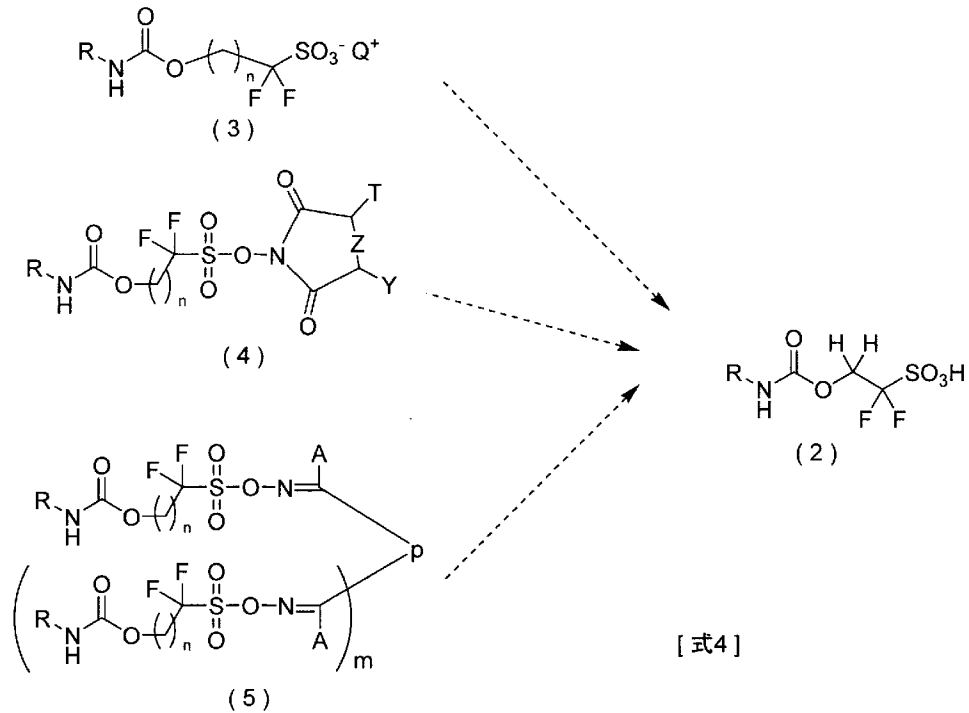


(点線は結合位置を示す。)

[0140] [化学増幅レジスト材料用の光酸発生剤]

上述したように、本発明の一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸は、一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩、一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物または一般式(5)で示される含フッ素オキシムスルホナート化合物に対して、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトン放射線照射の高エネルギー線等を照射することによって、生成させることができる([式4])。

[0141] [化51]



[0142] 従って、一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩、一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物または一般式(5)で示される含フッ素オキシムスルホナート化合物は光酸発生剤として使用できる。

[0143] 本発明の光酸発生剤は、上記一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩、一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物または一般式(5)で示される含フッ素オキシムスルホナート化合物を有効成分として含有する。本発明の光酸発生剤は、酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂(感光性樹脂)と混合することで、感光性樹脂組成物(レジスト材料)を形成し、使用に供することができる。{一般に、上記含フッ素スルホン酸オニウム塩の単体(固体)を「光酸発生剤」として、単独で、もしくは他の光酸発生剤とともに感光性樹脂に混合して使用する。}

[0144] 当該高分子化合物を例示するならば、第一の例として、光または活性エネルギー線の照射を受けて本発明による光酸発生剤が強酸(一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸)に転移し、その強酸の作用で高分子側鎖の保護基が脱離し、カルボン酸、フェノール、又はヘキサフルオロアルコールなどの現像液に可溶性酸性ユニット



を有する高分子化合物に変化するポジ型レジスト、第二の例として、光または電子線の照射を受けて本発明による光酸発生剤が強酸に転移し、その強酸の作用で高分子側鎖の官能基が予め混合していた架橋剤と反応して現像液に不溶化するネガ型レジスト、など幅広く様々な感光性組成物に適用できる。

[0145] 次に本発明のレジスト材料について説明する。本発明のレジスト材料は、ベース樹脂、光酸発生剤、溶剤を含有してなるものであるが、これら以外に、必要に応じて、塩基性化合物、溶解阻止剤、架橋剤等の添加剤を加えることもできる。

[0146] 本発明のレジスト材料に含有される光酸発生剤は上述の通りであるが、その配合量はベース樹脂100重量部に対し、0.1～15重量部の範囲が好適であり、より好適には1～10重量部の範囲で添加することができる。

[0147] [ベース樹脂]

次に、本発明によるレジスト材料に配合するベース樹脂について説明する。ベース樹脂としては、芳香族置換基を含まない繰り返し単位が好ましく用いられ、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、および含フッ素ビニルエーテルからなる群より選ばれた一種の単量体を重合させた高分子重合体、又は、前記単量体の二種以上を共重合させた高分子共重合体であることが好適である。

[0148] オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

[0149] また、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、n-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート又はメ

タクリレート、n-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステル、t-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレートまたはメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに $\alpha$ シアノ基含有の上記アクリレート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを使用することも可能である。

[0150] また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子を有する基がアクリルの $\alpha$ 位またはエステル部位に有したアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、 $\alpha$ 位にシアノ基が導入されていても良い。例えば、 $\alpha$ 位に含フッ素アルキル基が導入された単量体は、上述した非フッ素系のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、 $\alpha$ 位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基などが付与された単量体が好適に採用される。

[0151] 一方、そのエステル部位がパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素のt-ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリ

ル酸のエステルなども使用可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-n-ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-n-ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-n-ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-n-ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。

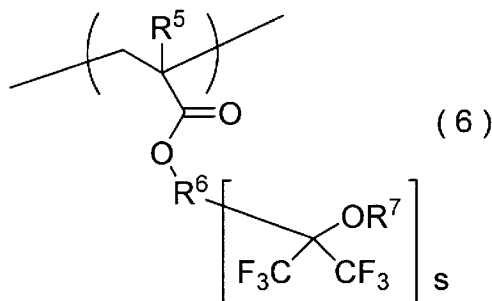
[0152] ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらは特に制限なく使用することが可能である。この際、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸、メタクリル酸、本明細書に記載したすべてのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いてディールス アルダー (Diels Alder) 付加反応を行ったノルボルネン化合物が好ましく採用される。

[0153] さらにスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここでスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロアセトンが付加したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、 $\alpha$ 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレンまたは含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。一方、ビニルエーテル、含フッ素ビ

ニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステルなども使用することが可能であり、例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基を含有しても良いアルキルビニルエーテルであって、その水素の一部または全部がフッ素で置換されていても良い。またシクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニルエーテル、またそれらの環状型ビニルエーテルの水素の一部または全部がフッ素で置換された単量体も使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

[0154] 上述したベース樹脂の中でも特に、下記一般式(6)で示される繰り返し単位を含有するベース樹脂が好適に用いられる。

[0155] [化52]



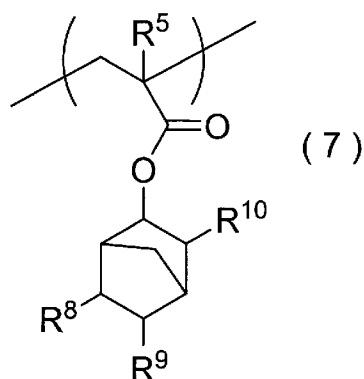
[0156] 前記一般式(6)において、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基(例えば、炭素数1~3のアルキル基)もしくは含フッ素アルキル基を表し、R<sup>6</sup>は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部がフッ素化されていてもよい。R<sup>7</sup>は水素原子、及び分岐を含んでも良い炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニルの結合を含んでもよい。また、sは1~2の整数を表す。

[0157] 一般式(6)に使用できるR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基であれば特に制限なく使用することができる。好ましい置換基を例示するならば、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素など、また炭化水素基としてメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ter

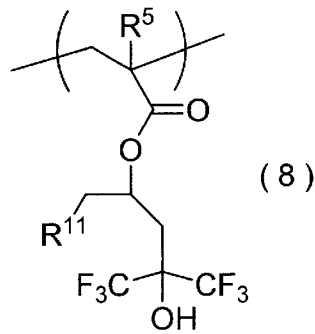
t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基など、さらには含フッ素アルキル基として前記アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたものを例示できる。ただし炭化水素基と含フッ素アルキル基の場合の炭素数は1~20程度が好ましく、さらに重合性の観点からは炭素数1~4が好適に採用される。特に含フッ素アルキル基を例示するならば、 $-CF_3$ のトリフルオロメチル基、 $-CH_2CF_3$ のトリフルオロエチル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、 $-C_4F_9$ のノナフルオロ-n-ブチル基などが例示できる。

[0158] また、一般式(6)に使用できる $R^6$ は、直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であって、その一部がフッ素化されていてもよいし不飽和結合を含んでも良い。例えば、メチレン、エチレン、イソプロピレン、t-ブチレンなどの直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロブテン、シクロヘキサン、ノルボルネン、アダマンタン基などを含有する環状構造、フェニル基など、その構造は制限なく使用することができる。一般式(6)で示される構造のうち、特に好ましい構造として、下記一般式(7)~(9)で示されるような繰り返し単位が例示できる。

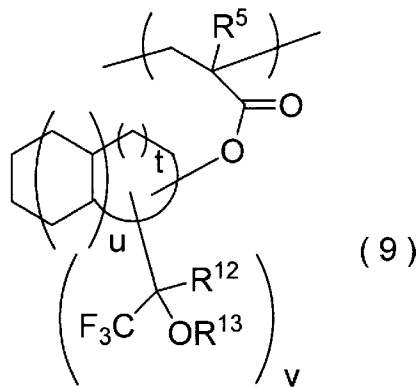
[0159] [化53]



[0160] [化54]



[0161] [化55]



[0162] 一般式(7)において、 $\text{R}^5$ は一般式(6)における $\text{R}^5$ と同義である。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ のうち、いずれか1つが $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2-$ 基であり、残り2つが水素である。一般式(8)において、 $\text{R}^5$ は一般式(6)における $\text{R}^5$ と同義である。 $\text{R}^{11}$ は、水素原子、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基である。一般式(9)において、 $\text{R}^5$ は一般式(6)における $\text{R}^5$ と同義である。 $\text{R}^{12}$ はメチル基またはトリフルオロメチル基を表し、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、あるいは炭素数3~25の分岐状炭化水素基あるいは環状の炭化水素基、もしくは炭素数6~26の芳香族炭化水素基を含む基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $u$ は0~2の任意の整数を表し、 $t$ 、 $v$ は1~8の任意の整数を表し、 $v \leq t + 2$ を満たす。 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{13}$ が複数の場合、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

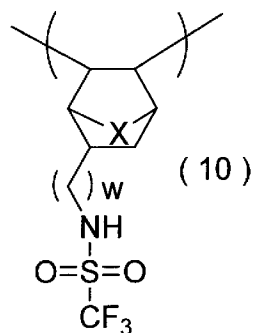
[0163] 一般式(9)におけるR<sup>13</sup>に使用できる炭素数1~25の直鎖状、あるいは炭素数3~25の分岐状炭化水素基あるいは環状の炭化水素基、もしくは炭素数6~26の芳香族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、sec-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、エチニル基、フェニル基、ベンジル基、4-メキシベンジル基などが例示でき、上記官能基の一部または全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。また、酸素原子を含むものとしてアルコキシカルボニル基、アセタール基、アシル基等を挙げることができ、アルコキシカルボニル基としてはtert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基の鎖状のエーテルやテトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状エーテルが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げる事ができる。更に、上記置換基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものを使用することもできる。

[0164] 一方、上述した一般式(6)で示される繰り返し単位を含有するベース樹脂の他に、

下記一般式(10)で示される繰り返し単位を含有するベース樹脂も好適に用いられる。

。

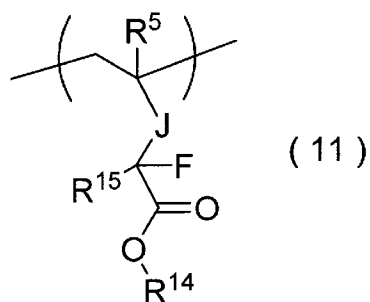
[0165] [化56]



[0166] 前記一般式(10)において、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ の何れかを表す。wは2～6の整数を表す。

[0167] さらに、上述した一般式(6)もしくは一般式(10)で示される繰り返し単位を含有するベース樹脂の他に、下記一般式(11)で示される繰り返し単位を含有するベース樹脂も好適に用いられる。

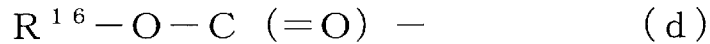
[0168] [化57]



[0169] (前記一般式(11)において、 $\text{R}^5$ は一般式(6)における $\text{R}^5$ と同義である。 $\text{R}^{15}$ はフッ素原子または含フッ素アルキル基、Jは2価の連結基を表す。 $\text{R}^{14}$ は下記一般式(d)～(h)のいずれかで表される酸不安定性保護基である。

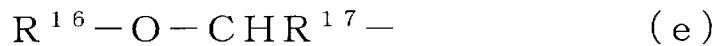
[0170] [化58]





[0171] 前記一般式(d)において、 $R^{16}$ は炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基または炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基を表す。

[0172] [化59]



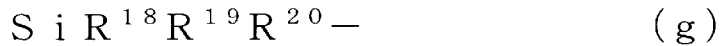
[0173] 前記一般式(e)において、 $R^{16}$ は前記一般式(d)における $R^{16}$ と同義である。 $R^{17}$ は水素原子、炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数1～6の置換基を有していても良いアルコキシ基、炭素数2～4個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数7～20個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。

[0174] [化60]



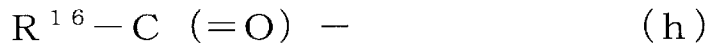
[0175] 前記一般式(f)において、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数2～4個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数7～20個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。また、 $R^{18}$ ～ $R^{20}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。

[0176] [化61]



[0177] 前記一般式(g)において、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、一般式(f)における $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ と同義である。

[0178] [化62]



[0179] 前記一般式(h)において、 $R^{16}$ は前記一般式(d)における $R^{16}$ と同義である。)

[0180] 上述した一般式(d)～(h)において、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は以下に説明する一価の有機基を表す。これらのうち、(d)、(e)、(f)は化学増幅型として機能するので、高エネルギー線で露光するパターン形成方法に適用するレジスト組成物として使用するのに特に好ましい。

[0181]  $R^{16}$ はアルキル基、脂環式炭化水素基またはアリール基を示す。 $R^{17}$ は、水素原子、アルキル基、脂環式炭化水素基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を示す。 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、アルキル基、脂環式炭化水素基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示す。また、 $R^{18} \sim R^{20}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。

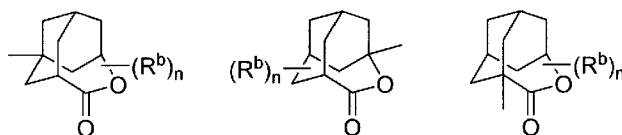
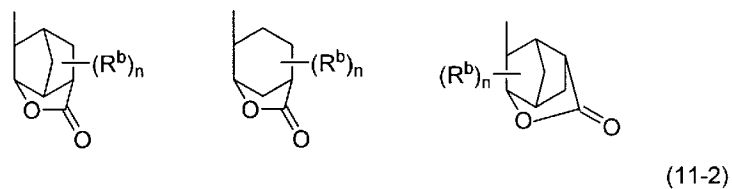
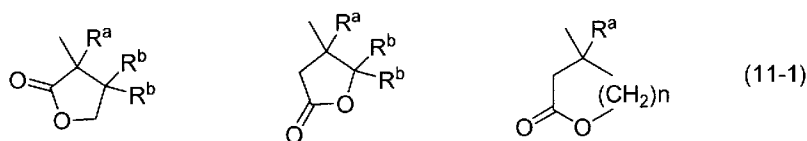
[0182] ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、脂環式炭化水素基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノルボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基の様な炭素数3～30個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル

基の様な炭素数6～14個のものが好ましく、これらは置換基を有していてもよい。アラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。

[0183] また、前記有機基がさらに有する置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、前記のアルキル基もしくは脂環式炭化水素基、メキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、前記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、前記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

[0184] また、下記一般式(11-1)、一般式(11-2)で示されるラクトン基を挙げられる。

[0185] [化63]



[0186] 前記式中、 $R^a$  は炭素数1～4個のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。 $R^b$  は各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基、ヒドロキシ基、カルボン酸基、アルキロキシカルボニル基、アルコキシ基な

どを表す。nは、1~4の整数を表す。

[0187] 次に、前記酸不安定性保護基を具体的に示す。

[0188] 前記の $R^{16}-O-C(=O)-$ で表されるアルコキシカルボニル基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、イソボルニルオキシカルボニル基、アダマンタンオキシカルボニル基等を例示できる。

[0189] 前記の $R^{16}-O-CHR^{17}-$ で表されるアセタール基としては、メキシメチル基、エトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、エトキシイソブチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。また水酸基に対してビニルエーテル類を付加させて得られるアセタール基を挙げることができる。

[0190] 前記の $CR^{18}R^{19}R^{20}-$ で表される3級炭化水素基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルブチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチル-1-フェニルメチル基、1-メチル-1-エチル-1-フェニルメチル基、1, 1-ジエチル-1-フェニルメチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、イソボルニル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、イソプロピルアダマンチル基、イソプロピルボルニル基、イソプロピル-(4'-メチルシクロヘキシル)基などを例示できる。

[0191] 次に、脂環式炭化水素基または脂環式炭化水素基を含む酸不安定性保護基の具体例を示す。

[0192] [化64]



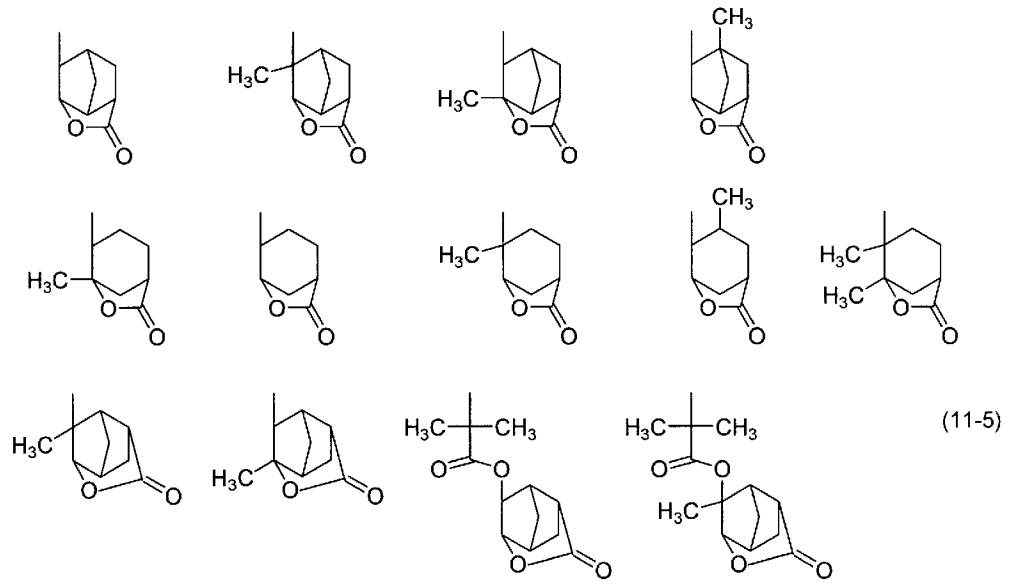
ってもよい。また、環炭素の1個または2個以上が置換基を有することができるのは前記のとおりである。

[0195] 前記のSiR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>—で表されるシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-tert-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げるることができる。

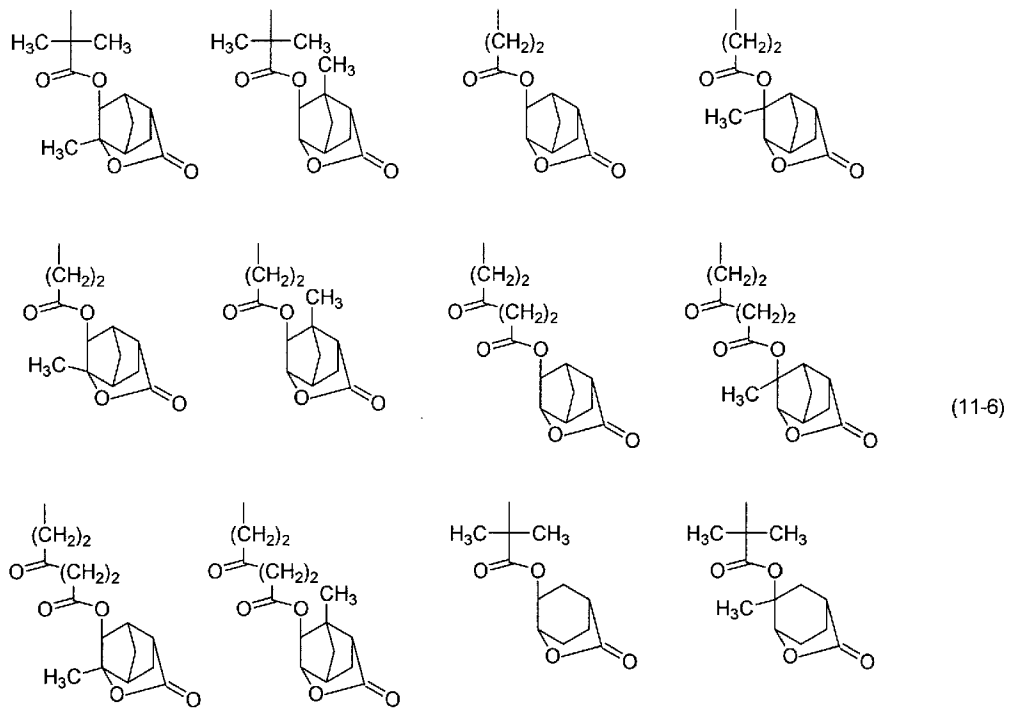
[0196] 前記のR<sup>16</sup>-C(=O)-で表されるアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げるることができる。さらに、これらの酸不安定基保護基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを使用することもできる。

[0197] また、ラクトン基を置換基含む酸不安定性保護基を次の式(11-5)～式(11-10)に例示する。

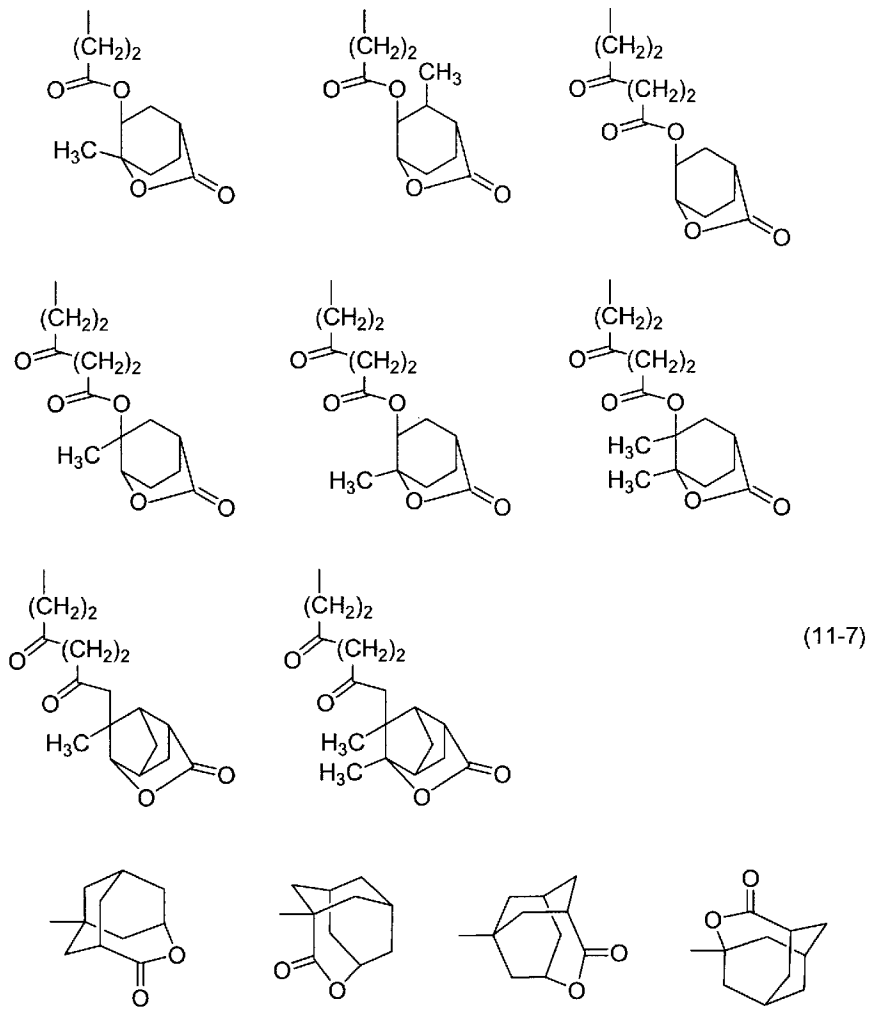
[0198] [化66]



[0199] [化67]

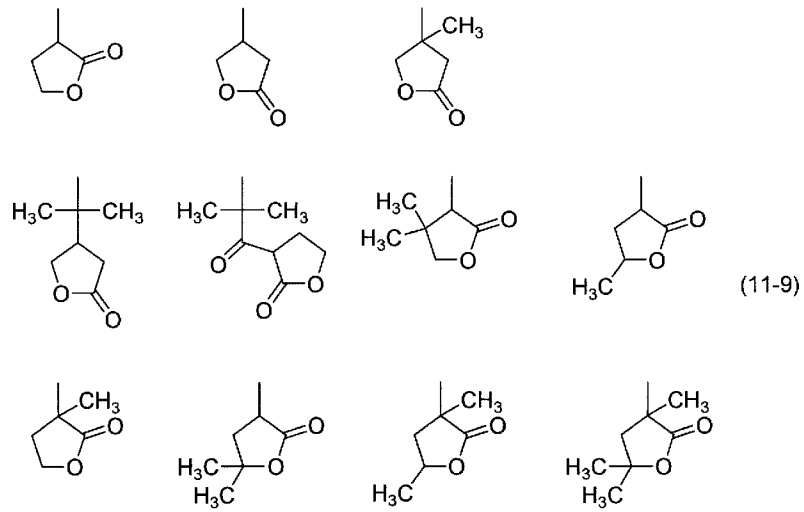
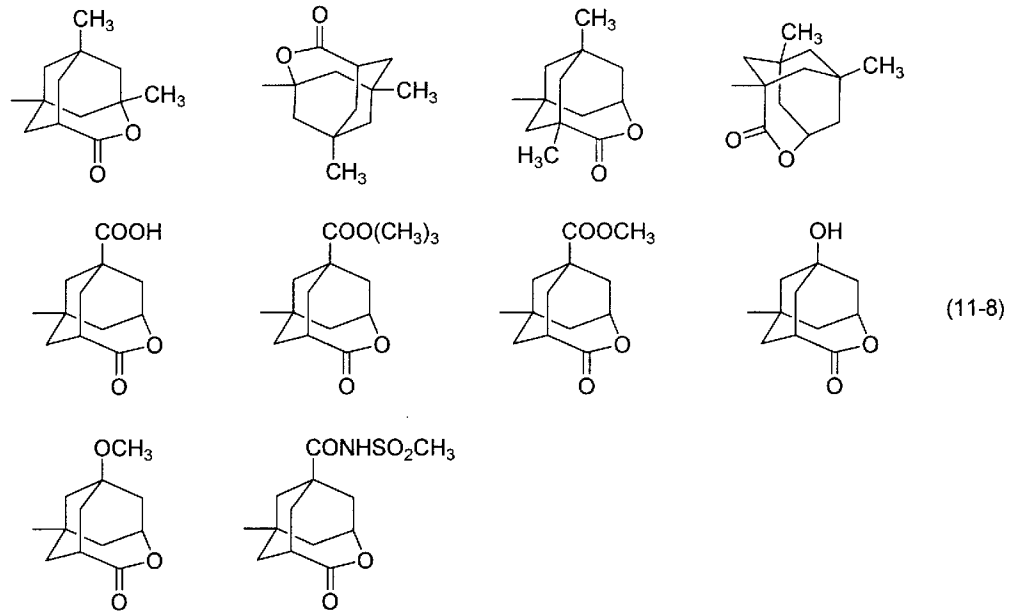


[0200] [化68]

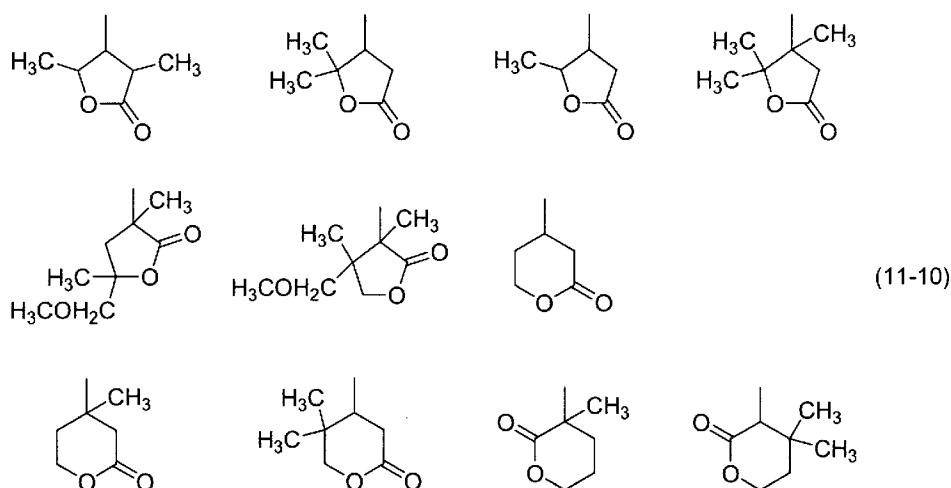


[0201] [化69]





[0202] [化70]



- [0203] 式(11-5)～式(11-10)の式中、メチル基(CH<sub>3</sub>)はそれぞれ独立にエチル基であつてもよい。
- [0204] 露光用の光源としてArFエキシマレーザーを使用する場合には、酸不安定性保護基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基等の3級アルキル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基など、および、前記のアダマンチル基、イソボロニル基などの脂環式炭化水素基または脂環式炭化水素基を含む酸不安定性保護基、ラクトン等を好ましいものとして挙げる事ができる。
- [0205] 一般式(11)における連結基Jは、単結合、 $-(CR^{21}R^{22})_n-$  (nは1～10の整数を表す。)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ もしくは $-O-C(=O)-$ 、チオエーテル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいはこれらの組み合わせからなる二価の連結基である。
- [0206] これらの中で、組み合わせられて得られる連結基Jとしては、  
 $-(CR^{21}R^{22})_m-C(=O)-O-(CR^{21}R^{22})_n-$   
 $-(CR^{21}R^{22})_m-O-(CR^{21}R^{22})_n-$   
 などが挙げられる。ここで、m、nは0～10の整数を表し、mは0が好ましく、nは1が好ましい。
- [0207] この中で、各置換メチレン基のR<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>で表される一価の有機基は、特に限定され

ないが、水素原子、水酸基またはアルキル基、脂環式炭化水素基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基および縮合多環式芳香族基から選ばれた炭素数1~30の一価の有機基であって、これらの一価の有機基はフッ素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素—炭素二重結合を有することができ、両者は同一でも異なってもよい。また、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  は、組み合わせられて環を形成してもよく、この環は脂環式炭化水素基であることが好ましい。

- [0208] アルキル基としては、炭素数1~30のものであり、炭素数1~12のものが好ましい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基等を挙げることができ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基などが特に好ましいものとして挙げるができる。置換アルキル基の置換基としては、置換基が有する水素原子の1個または2個以上を炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられ、フッ素原子で置換されたものが好ましく、具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、*n*-ヘプタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基などを挙げるができる。
- [0209] アルコキシ基としてはメキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げるができる。
- [0210] アリール基としては、炭素数1~30のものである。単環式基としては環炭素数3~12のものが好ましく、環炭素数3~6のものがさらに好ましい。例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、メシチル基、*o*-クメニル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、

シリル基、*o*-フルオロフェニル基、*m*-フルオロフェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*o*-トリフルオロメチルフェニル基、*m*-トリフルオロメチルフェニル基、*p*-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3-ビストリフルオロメチル基、2, 4-ビストリフルオロメチル基、2, 5-ビストリフルオロメチル基、2, 6-ビストリフルオロメチル基、3, 4-ビストリフルオロメチル基、3, 5-ビストリフルオロメチル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-ブロモフェニル基、*p*-ヨードフェニル基等を挙げることができる。

[0211] 炭素数1~30の縮合多環式芳香環基としては、縮合多環式芳香環としてペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランセン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピラントレン、オヴァレン等を含む一価の有機基を挙げることができ、これらの1個または2個以上の水素原子がフッ素原子、炭素数1~4のアルキル基または含フッ素アルキル基で置換したものを好ましいものとして挙げることができる。

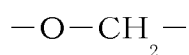
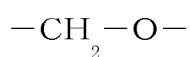
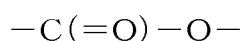
[0212] 環原子数3~25の単環式または多環式のヘテロ環基としては、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ピラニル基、ピロリル基、チアントレニル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等およびこれらの環を構成する原子の1個または2個以上の水素原子がアルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基で置換したヘテロ環基を挙げることができる。これらのうち、単環式または多環式のエーテル環、ラクトン環を有するものが好ましい。

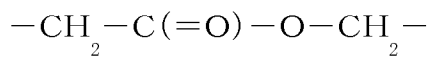
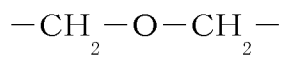
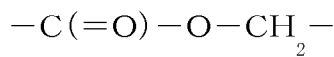
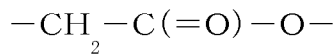
[0213] 連結基Jを構成するR<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>における脂環式炭化水素基あるいはそれらが結合する炭素原子を含めて形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数3以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は3~30個が好ましく、特に炭素数3~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

[0214] 単環式基としては環炭素数3～12のものが好ましく、環炭素数3～7のものがさらに好ましい。例えば、好ましいものとしてシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基を挙げることができる。また、多環式基としては、環炭素数7～15アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基等を挙げることができる。脂環式炭化水素基はスピロ環であってもよく、炭素数3～6のスピロ環が好ましい。好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基などである。これらの有機基の環炭素または連結基の水素原子の1個または2個以上がそれぞれ独立に前記の炭素数1～25のアルキル基もしくは置換アルキル基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基またはそれらの1個または2個以上の水素原子がフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基で置換したものを挙げることができる。

[0215] ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等(「低級アルキル基」という。本明細書において同じ。)が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基よりなる群から選択されたアルキル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基を挙げることができる。

[0216] 連結基Jは、具体的には、





など、および、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}-$ のうち $\text{R}^{21}$ および $\text{R}^{22}$ がそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、アルキル基、置換アルキル基、脂環式炭化水素基であるものを好ましいものとして挙げることができる。これらのうち、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}-$ のうち $\text{R}^{21}$ および $\text{R}^{22}$ がそれぞれ独立に水素原子または低級アルキル基であるものをさらに好ましいものとして挙げることができる。

[0217] また、 $\text{R}^{15}$ は、フッ素原子または含フッ素アルキル基である。このような含フッ素アルキル基としては、特に限定されないが、炭素数1~12のものであり、炭素数1~3のものが好ましく、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、n-ヘプタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基などを挙げることができる。 $\text{R}^3$ は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基がさらに好ましい。

[0218] ベース樹脂の分子量としては、上述した繰り返し単位を有する、重量平均分子量1, 000~1, 000, 000の高分子化合物が好ましい。分子量がこれよりも小さい場合には機械的強度、成膜性の点で十分でなく、分子量がこれよりも大きい場合には溶剤に対する溶解性、成形性の点で好ましくない。また、上記高分子重合体の二つ以上をブレンドすることもできる。

[0219] レジスト材料を化学増幅ポジ型に調製するには、ベース樹脂は、現像液(通常、アルカリ現像液)に不溶又は難溶であつて、酸によって現像液に可溶となるものが使用される。このため、酸によって開裂し得る酸不安定性基を有するものが用いられる。

[0220] 酸不安定性基を有した繰り返し単位を含むベース樹脂は、酸不安定性基を有した重合性の単量体を、上述した繰り返し単位を生じさせる重合性の単量体に配合し、共重合せしめた高分子化合物、あるいは上述した繰り返し単位を含有するベース樹脂の一部を酸不安定性基に変換したものである。酸不安定性基の例としては、上述した光酸発生剤の効果で脱離が起きる基であれば特に制限なく使用できる。具体的

な例を挙げるとするならば、アルコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基、アシル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはtert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基等を例示できる。アセタール基としては、メキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基などが挙げられる。また水酸基に対してビニルエーテルを付加させたアセタール基を使用することもできる。シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができる。さらに、これらの酸不安定基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを使用することもできる。

[0221] [溶剤]

本発明のレジスト材料に配合される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばアセトン、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や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、又は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や、ジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、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、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、キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

[0222] 有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して200～1,000重量部、特に400～800重量部が好適である。

[0223] [パターン形成方法]

本発明のレジスト材料は、基板上に該レジスト材料を塗布する工程、加熱処理後フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線で露光する工程、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程の各工程を経て、パターン形成に好適に利用することができる。

[0224] 本発明のレジスト材料の使用方法は、従来のフォトリソ技術のレジストパターン形成方法を用いることができる。すなわち、まずシリコンウエーハのような基板に、レジスト材料をスピナーなどを用いて塗布し、乾燥することによって感光層を形成させ、これに露光装置などにより高エネルギー線を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。さらに、所望によってレジスト材料に混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。



[0225] 本発明で用いる波長300nm以下の高エネルギー線は特に限定されないが、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトロン放射線照射の高エネルギー線が例示でき、特に微細加工を行なおうとする場合には、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー又はEUVなど短波長の高エネルギー線の発生源を備えた露光装置を用いることが有効である。また、光路の一部に水やフッ素系の溶媒など、使用する高エネルギー線の吸収が少ない媒質を用い、開口数や有効波長においてより効率的な微細加工を可能とする液浸露光装置を使用することが有効であり、本レジスト材料は、この装置に用いる場合に好適である。

[0226] 上述のパターン形成方法の中でも、波長193nmのArFエキシマレーザーを用い、ウエハーと投影レンズの間に水を挿入する液浸リソグラフィ法は、特に好ましい態様の1つである。

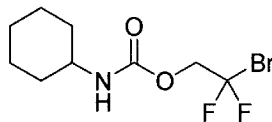
### 実施例

[0227] 以下、実施例、参考例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### [0228] スルホン酸塩及びスルホン酸オニウム塩の製造

[実施例1-1] 2-ブロモ-2,2-ジフルオロエチル-シクロヘキシルカルバマートの製造方法

[0229] [化71]



[0230] 50mLの反応器に、シクロヘキシルイソシアナート 10.0g(79.9ミリモル/1.0等量)とブロモ-ジフルオロエタノール 25.1g(156ミリモル/2.0等量)を添加した後、40°Cで約18時間攪拌した。その後、攪拌を止めて、60°Cで真空乾燥を行い、目的とする2-ブロモ-2,2-ジフルオロエチル-シクロヘキシルカルバマート 23.1gを得た。このとき、収率85%であった。

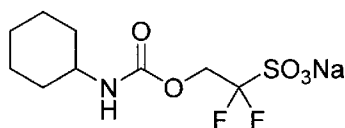
[0231] [2-ブロモ-2,2-ジフルオロエチル-シクロヘキシルカルバマートの物性]

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.77 (br, 1H; NH), 4.55 (t,  $J = 11.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -O), 3.46 (m, 1H, CH), 1.93 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (m, 1H), 1.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (m, 3H)

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -57.0 (t,  $J = 12$  Hz, 2F)。

[0232] [実施例1-2]シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチル-スルホン酸ナトリウムの製造

[0233] [化72]



[0234] 500mLの反応器に2-ブロモ-2,2-ジフルオロエチル-シクロヘキシルカルバマート 23.0g(67.5ミリモル)を加えた後、アセトニトリル 100gに溶解させた。この溶液に亜ジチオン酸ナトリウム 29.0g(167ミリモル)、炭酸水素ナトリウム 17.0g(202ミリモル)、水 100gを添加し、60°Cで113時間ほど攪拌した。その後、攪拌を止めて、二層分離させた後、水層をアセトニトリル100gで4回抽出した。得られた有機層を合わせて、濃縮してアセトニトリルを留去して、淡黄色固体 38.3g(純度 42%)を得た。

[0235] 得られた固体38.2g(54.2ミリモル, 純度 42%)を200mLの反応器に加えた後、水 100gに溶解させた。この溶液に30重量%過酸化水素水6.75g(59.5ミリモル)を添加した後、50°Cで5時間攪拌した。攪拌を止めて溶媒を留去した後、ジイソプロピルエーテルで2回洗浄し、乾燥を行って、シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチル-スルホン酸ナトリウム 32.0gを得た。このとき純度は47%、収率71%であった。

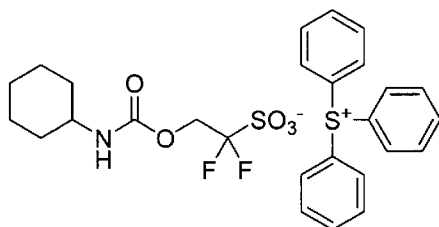
[0236] [シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチル-スルホン酸ナトリウムの物性]

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  4.46 (t,  $J=16.1$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 3.23 (m, 1H; NH), 1.70 (m, 1H), 1.63 (m, 2H), 1.50 (m, 1H), 1.24-0.90 (m, 6H)

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  -113.7 (t,  $J = 17$  Hz, 2F)。

[0237] [実施例2] トリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルースルホナートの製造

[0238] [化73]



[0239] 300mLの反応器に、シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルースルホン酸ナトリウム 31.85g(純度47%、48.0ミリモル)、トリフェニルスルホニウムクロライド 15.8g(52.9ミリモル)、水170g、クロロホルム30gを加え、室温で4時間攪拌した。反応液を二層分離させた後、得られた水層をクロロホルムで抽出した。得られたクロロホルム層をまとめて水で6回洗浄し、濃縮を行った後、ジイソプロピルエーテルで3回洗浄し、乾燥を行って、目的とするトリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルースルホナート 24.5gを得た。このとき純度は76%、収率70%であった。

[0240] [トリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルースルホナートの製造方法の物性]

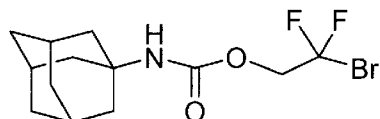
$^1\text{H}$  NMR (CDCl $_3$ )  $\delta$  7.80-7.58(m, 15H), 4.83(m, 1H; NH), 4.68(t,  $J = 15.1$ Hz, 2H; CH $_2$ ), 3.38(m, 1H), 1.83(m, 2H), 1.61(m, 2H), 1.52(m, 1H), 1.23(m, 2H), 1.08(m, 3H)

$^{19}\text{F}$  NMR (CDCl $_3$ )  $\delta$  -114.36(t,  $J = 14.6$  Hz, 2F)

$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl $_3$ )  $\delta$  154.4(C=O), 134.4, 131.4, 131.0, 124.2, 119.2(t,  $J = 278$ Hz), 62.2(t,  $J = 21$ Hz), 49.8, 32.8, 25.1, 24.5。

[0241] [実施例3-1] アダマンタン-1-イルカルバミン酸-2-ブロモ-2,2-ジフルオロエチルエステルの製造方法

[0242] [化74]



[0243] 20mLの反応器に、窒素下で1-アダマンチルイソシアナート 4.86g(純度97%、26.6ミリモル)とブロモージフルオロエタノール 10.7g(66.5ミリモル/2.5等量)、T HF(脱水)10mLを加え、40°Cで時間攪拌した。室温まで冷却後、不溶物をろ別して、真空乾燥を行い、目的とするアダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2-ブromo-2,2-ジフルオロ-エチルエステル 9.15gを得た。このとき純度は74%、収率73%であった。

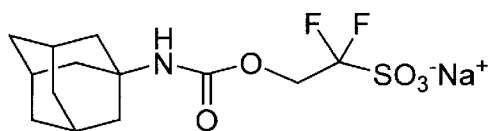
[0244] [アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2-ブromo-2,2-ジフルオロ-エチルエステルの製造方法の物性]

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$  4.79(br, 1H;NH), 4.52(t, J=11.5 Hz, 2H;CH<sub>2</sub>), 2.09(m, 3H), 1.94(m, 6H), 1.67(m, 6H)

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$  -56.82(t, J=9.8 Hz, 2F)

[0245] [実施例3-2]アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチルスルホン酸ナトリウムの製造

[0246] [化75]



[0247] 100mLの反応器に、アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2-ブromo-2,2-ジフルオロ-エチルエステル 9.0g(純度73%、19.4ミリモル)、アセトニトリル 50gに溶解させた。この溶液に亜ジチオン酸ナトリウム 13.2g(75.8ミリモル)、炭酸水素ナトリウム 7.35g(87.5ミリモル)、水 50gを添加し、60°Cで145時間ほど攪拌した。その後、攪拌を止めて、二層分離させた後、水層をアセトニトリル100gで4回抽出した

。得られた有機層を合わせて、濃縮してアセトニトリルを留去して、淡黄色固体 31.32g(純度17%)を得た。

[0248] 得られた固体31.32g(15.6ミリモル, 純度 17%)を200mLの反応器に加えた後、水100gに溶解させた。この溶液に30重量%過酸化水素水6.00g(52.9ミリモル)を添加した後、50°Cで44時間攪拌した。攪拌を止めて溶媒を留去した後、ジイソプロピルエーテルで2回洗浄し、乾燥を行って、目的とするアダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチル スルホン酸ナトリウム 28.01gを得た。このとき、純度15%、収率61%であった。

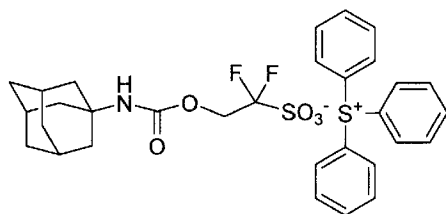
[0249] [アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチル スルホン酸ナトリウムの物性]

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  4.40(t, 2H;  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.80(br, 1H; OH), 1.97(m, 3H), 1.83(m, 6H), 1.56(m, 6H)

$^{19}\text{F NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  -113.56(t,  $J=14.6$  Hz, 2F)。

[0250] [実施例4]トリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチル スルホナートの製造

[0251] [化76]



[0252] 500mLの反応器に、アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2-ブromo-2,2-ジフルオロ-エチル スルホン酸 28.0g(純度15%、11.8ミリモル)、トリフェニルスルホニウムクロライド 4.4g(14.5ミリモル)、水100g、クロロホルム50gを加え、室温で4時間攪拌した。反応液を二層分離させた後、得られた水層をクロロホルムで抽出した。得られたクロロホルム層をまとめて水で4回洗浄し、濃縮を行った後、ジイソプロピルエーテルで洗浄し、乾燥を行って、目的とするトリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチル スルホナート 6.50g

を得た。このとき、純度78%、収率92%であった。

[0253] [トリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチル スルホナートの物性]

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.90–7.58(m, 15H), 4.72(br, NH), 4.64(t, J = 14.9 Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.99(m, 3H), 1.83(m, 6H), 1.58(m, 6H)

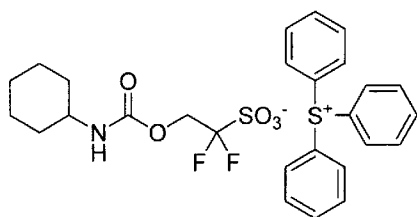
$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -114.27

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.9(C=O), 134.2, 131.2, 130.9, 124.2, 119.1(t, J = Hz), 61.6, 50.4, 41.3, 35.9, 29.0。

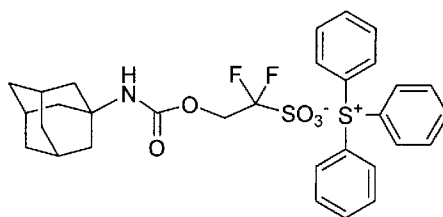
[0254] 光酸発生剤の評価

上述の通り製造したスルホン酸オニウム塩[トリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチル-スルホナート(PAG1)及びトリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イル-カルバミン酸-2,2-ジフルオロ-エチル スルホナート(PAG2)]の評価を実施した。比較のために、トリフェニルスルホニウム シクロヘキシルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート(PAG3)、トリフェニルスルホニウム (アダマンタン-1-イルメチル)オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート(PAG4)、トリフェニルスルホニウム 2-シクロヘキシルカルボニルオキシ-1,1-ジフルオロエタンスルホナート(PAG5)、トリフェニルスルホニウム 2-(1'-アダマンタン)カルボニルオキシ-1,1-ジフルオロエタンスルホナート(PAG6)、トリフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホナート(PAG7)の評価も併せて実施した。

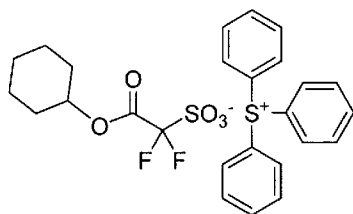
[0255] [化77]



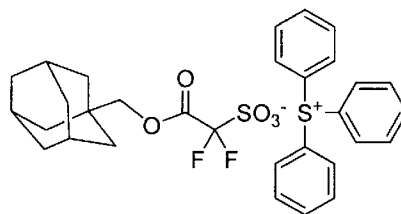
(PAG1)



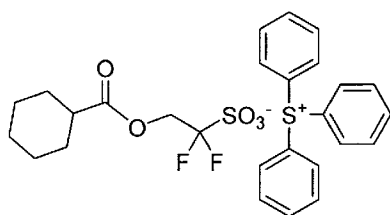
(PAG2)



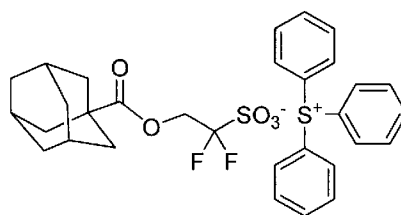
(PAG3)



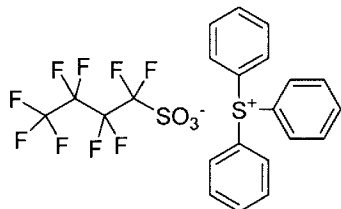
(PAG4)



(PAG5)



(PAG6)



(PAG7)

[0256] 1)レジスト溶剤への溶解度

上記のPAG1～6を用いて、レジスト溶剤として使用される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)への溶解度を測定した。溶解度(PGMEA100重量部に対して溶解したPAGの重量部)の測定結果を「表1」に示す。

[0257] [表1]

例	PAG	溶解度
実施例5	PAG1	0.9
比較例1	PAG3	0.4
参考例1	PAG5	0.3
実施例6	PAG2	0.7
比較例2	PAG4	0.3
参考例2	PAG6	0.2

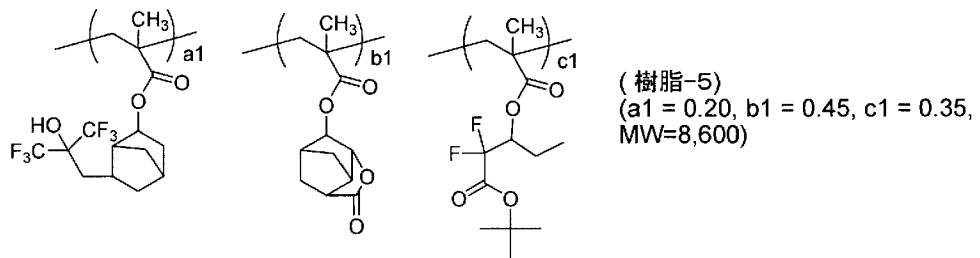
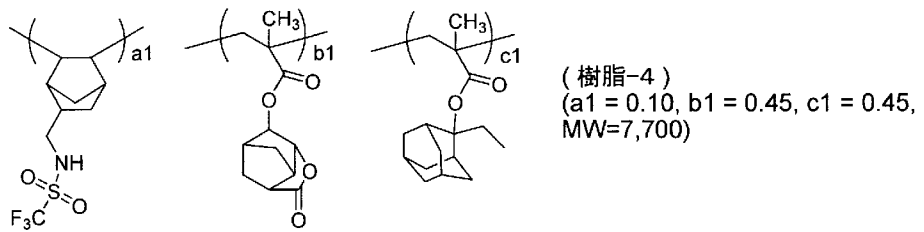
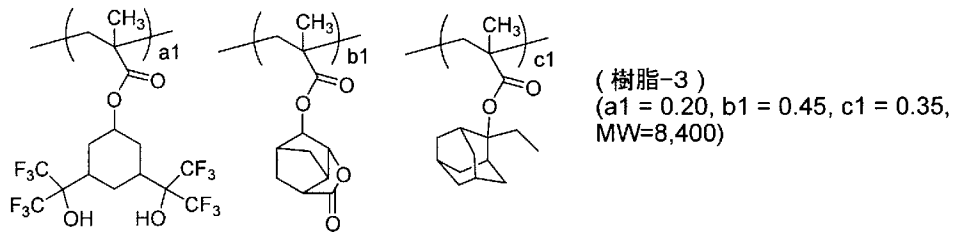
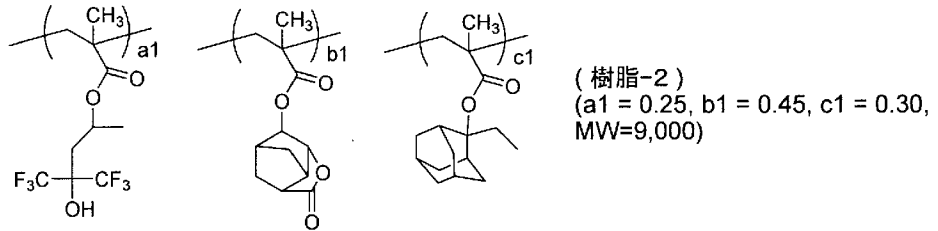
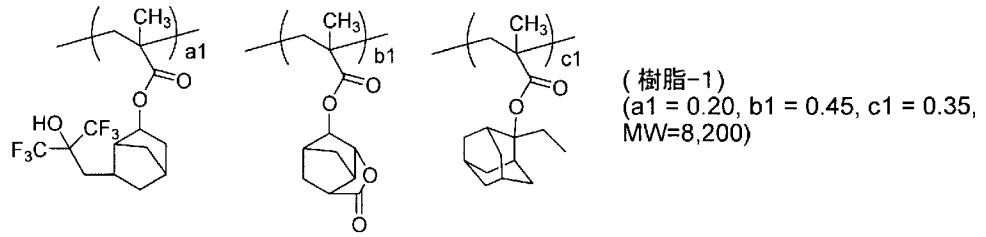
[0258] 以上のように、本発明のウレタン結合を有するスルホン酸オニウム塩(PAG1及びPAG2、実施例5及び実施例6)はウレタン結合を有さないスルホン酸オニウム塩(PAG3~PAG6、比較例1、2、参考例1、2)より2倍以上の優れた溶解性を示した。

[0259] 2)レジストへの相溶性とレジストの解像性の評価

上記式で示されるスルホン酸オニウム塩(PAG1または2)を酸発生剤として、下記式で示されるポリマー(樹脂1~5)をベース樹脂として使用してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2  $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

[0260] [化78]





[0261] 次いで、全レジスト溶液をシリコンウェハー上にスピコートし膜厚250ナノメートルのレジスト膜を得た。110℃でプリバークを行った後、フォトマスクを介して248nm紫外線での露光を行ったのち、120℃でポストエクスポージャーバークを行った。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、23℃で1分間現像した。各レジストの組成及び評価結果を表2に示す。

[0262] [表2]

実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	相溶性	パターン形状
7	樹脂1 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
8	樹脂1 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
9	樹脂2 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
10	樹脂2 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
11	樹脂3 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
12	樹脂3 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
13	樹脂4 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
14	樹脂4 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
15	樹脂5 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
16	樹脂5 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形

[0263] 比較のため、上記式で示されるスルホン酸オニウム塩(PAG3、PAG4及びPAG7)について、実施例と同一条件でレジストにした際のPAGの相溶性とレジストの解像性の評価を表3に示す。

[0264] [表3]

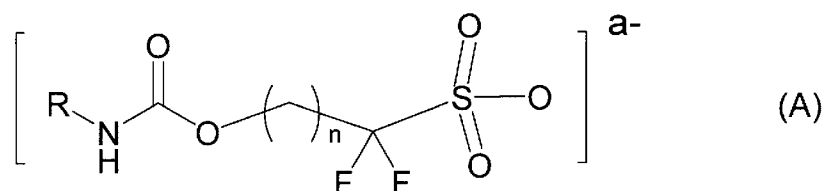
比較例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	相溶性	パターン形状
3	樹脂1 (40)	PAG3 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや歪な矩形
4	樹脂1 (40)	PAG4 (1.0)	PGMEA (400)	良好	やや歪な矩形
5	樹脂1 (40)	PAG7 (1.0)	PGMEA (400)	良好	やや頭張り 形状
6	樹脂2 (40)	PAG3 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや歪な矩形
7	樹脂2 (40)	PAG4 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
8	樹脂2 (40)	PAG7 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや頭張り 形状
9	樹脂3 (40)	PAG3 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや歪な矩形
10	樹脂3 (40)	PAG4 (1.0)	PGMEA (400)	良好	きれいな矩形
11	樹脂3 (40)	PAG7 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや頭張り 形状
12	樹脂4 (40)	PAG3 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや歪な矩形
13	樹脂4 (40)	PAG4 (1.0)	PGMEA (400)	良好	やや歪な矩形
14	樹脂4 (40)	PAG7 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや頭張り 形状
15	樹脂5 (40)	PAG3 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや歪な矩形
16	樹脂5 (40)	PAG4 (1.0)	PGMEA (400)	良好	やや歪な矩形
17	樹脂5 (40)	PAG7 (1.0)	PGMEA (400)	やや難	やや歪な矩形

[0265] 表2及び表3の結果より、本発明のスルホン酸オニウム塩(PAG1及びPAG2)が従来品に比べてレジストへの高い相溶性を示し、本発明のスルホン酸オニウム塩(PAG1及びPAG2)を使用したレジスト材料が高い解像度を示すことが確認された。

## 請求の範囲

- [1] 下記一般式(A)で示される構造を有する含フッ素スルホン酸塩もしくは、含フッ素スルホン酸基含有化合物。

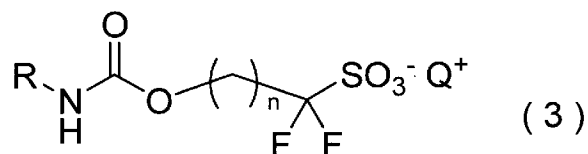
[化79]



(式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。aは1又は0である。)

- [2] 下記一般式(3)で示される含フッ素スルホン酸オニウム塩。

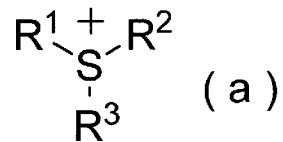
[化80]



(式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。

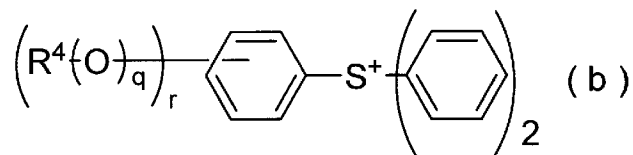
Q<sup>+</sup>は、下記一般式(a)もしくは下記一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンを示す。

[化81]



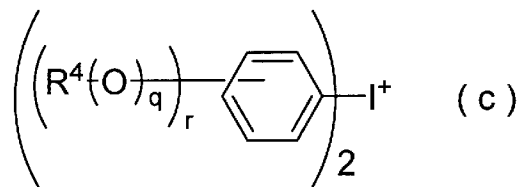
前記一般式(a)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいは $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

[化82]



前記一般式(b)において、 $R^4$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。 $r$ は1~5の整数、 $q$ は0(零)又は1を示す。

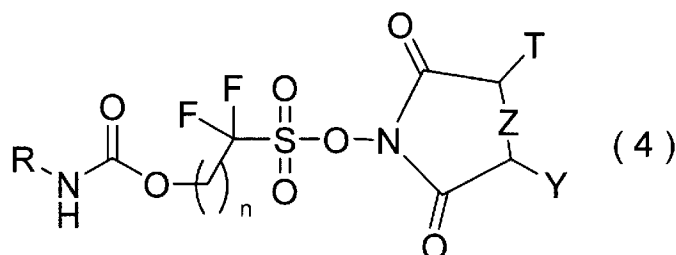
[化83]



前記一般式(c)において、 $R^4$ は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6~14のアリール基を示す。 $r$ は1~5の整数、 $q$ は0(零)又は1を示す。)

[3] 下記一般式(4)で示される含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物。

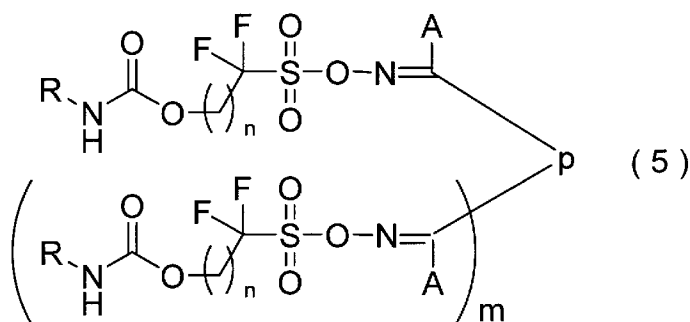
[化84]



(前記一般式(4)において、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。Zは単結合、二重結合、メチレン基または酸素原子を示し、TとYは独立に水素原子または炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル基を示し、あるいはTとYとは共同してそれらが結合している炭素原子を含めて脂肪族環状構造、芳香環構造または複素環状構造を形成してもよい。)

[4] 下記一般式(5)で示される含フッ素オキシムスルホナート化合物。

[化85]

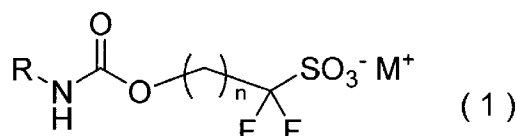


(前記一般式(5)において、nはそれぞれ独立して1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。mは0又は1を示すが、mが0の場合、pは置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基を示し、mが1の場合

には、pは単結合、置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキレン基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリーレン基を示す。Aはシアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、5H-パーフルオロペンチル基、6H-パーフルオロヘキシル基、ニトロ基又はメチル基を示し、mが1の場合、互いのAが相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に炭素数6の環を形成しても良い。）

[5] 下記一般式(1)で示される含フッ素スルホン酸塩。

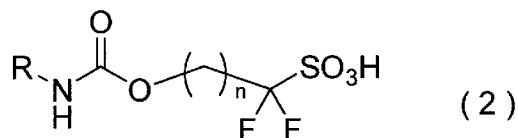
[化86]



(式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。M<sup>+</sup>はリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、又はテトラメチルアンモニウムイオンを示す。)

[6] 紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、γ線、又はシンクロトロン放射線照射の高エネルギー線に感応し、下記一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を発生することを特徴とする化学増幅レジスト材料用の光酸発生剤。

[化87]

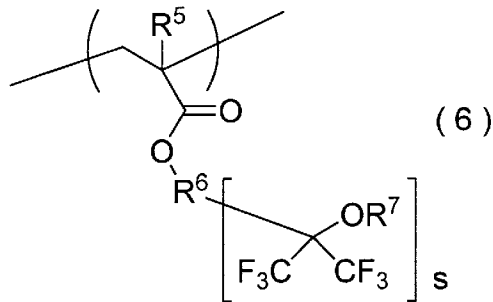


(式中、nは1～10の整数を示す。Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリール基又は炭素数4～15のヘテロアリール基を示す。)

- [7] 紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトロン放射線照射の高エネルギー線に感応し、請求項2に記載の含フッ素スルホン酸オニウム塩、請求項3に記載の含フッ素N-スルホニルオキシイミド化合物、又は請求項4に記載の含フッ素オキシムスルホナート化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする、化学増幅レジスト材料用の光酸発生剤。
- [8] 請求項7に記載の光酸発生剤に、紫外線、遠紫外線、極紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、又はシンクロトロン放射線照射の高エネルギー線を照射することを含み、請求項6に記載の一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を生成する方法。
- [9] ベース樹脂、光酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、前記光酸発生剤が、請求項6に記載の一般式(2)で示される含フッ素スルホン酸を発生する光酸発生剤であることを特徴とするレジスト材料。
- [10] ベース樹脂、光酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、前記光酸発生剤が、請求項7に記載の光酸発生剤であることを特徴とするレジスト材料。
- [11] ベース樹脂が、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、および含フッ素ビニルエーテルからなる群より選ばれた一種の単量体を重合させた高分子重合体、又は、前記単量体の二種以上を共重合させた高分子共重合体であることを特徴とする、請求項9又は10に記載のレジスト材料。
- [12] ベース樹脂が、下記一般式(6)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物であることを特徴とする、請求項9又は10に記載のレジスト材料。

[化88]

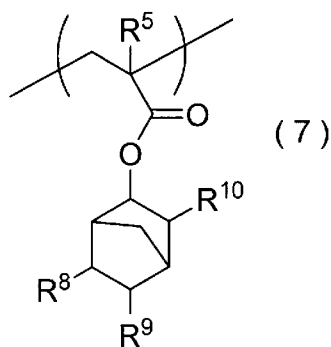




(前記一般式(6)において、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、 $R^6$ は直鎖または分岐を有しても良いアルキル基、環状構造を有するアルキル基、芳香環、またはそれらの複合置換基であつて、その一部がフッ素化されていてもよい。 $R^7$ は水素原子、及び分岐を含んでも良い炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であつて、酸素、カルボニルの結合を含んでも良い。また、 $s$ は1~2の整数を表す。)

- [13] ベース樹脂の繰り返し単位が、下記一般式(7)で示される繰り返し単位であることを特徴とする、請求項12記載に記載のレジスト材料。

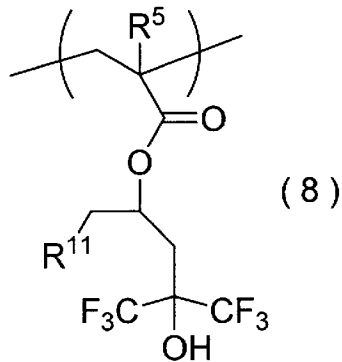
[化89]



(前記一般式(7)において、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ のうち、いずれか1つが $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2-$ 基であり、残り2つが水素である。)

- [14] ベース樹脂の繰り返し単位が下記一般式(8)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項12に記載のレジスト材料。

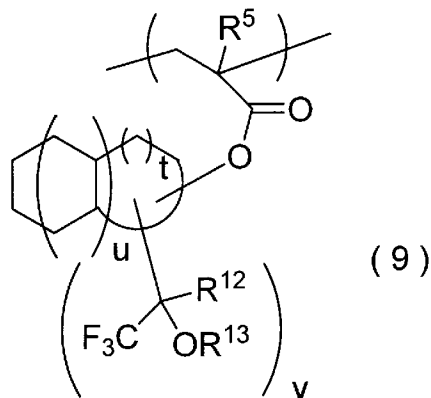
[化90]



(前記一般式(8)において、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、R<sup>11</sup>は、水素原子、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、またはパーフルオロエチル基である。)

- [15] ベース樹脂の繰り返し単位が下記一般式(9)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項12に記載のレジスト材料。

[化91]

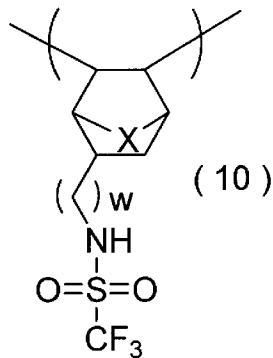


(前記一般式(9)において、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、R<sup>12</sup>はメチル基またはトリフルオロメチル基を表し、R<sup>13</sup>は水素原子、炭素数1~25の直鎖状、あるいは炭素数3~25の分岐状炭化水素基あるいは環状の炭化水素基、もしくは炭素数6~26の芳香族炭化水素基を含む基であって、その一部にフッ素原子、酸素原子、カルボニル結合を含んでもよい。uは0~2の

任意の整数を表し、 $t$ 、 $v$ は1～8の任意の整数を表し、 $v \leq t + 2$ を満たす。 $R^{12} \sim R^{13}$ が複数の場合、 $R^{12} \sim R^{13}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

- [16] ベース樹脂が、下記一般式(10)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項9又は10に記載のレジスト材料。

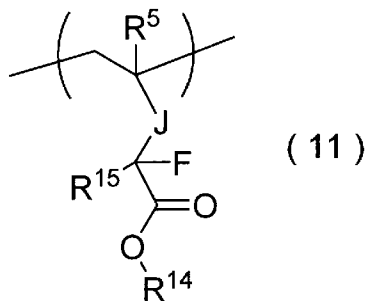
[化92]



(前記一般式(10)において、 $X$ は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ の何れかを表す。 $w$ は2～6の整数を表す。)

- [17] ベース樹脂が、下記一般式(11)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項9又は10に記載のレジスト材料。

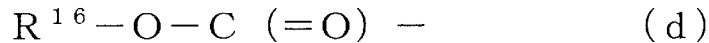
[化93]



(前記一般式(11)において、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは含フッ素アルキル基を表し、 $R^{15}$ はフッ素原子または含フッ素アルキル基、 $J$ は2価の連結基を表す。 $R^{14}$ は下記一般式(d)～(h)のいずれかで表される酸不安定性保護基

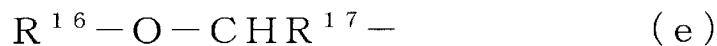
である。

[化94]



前記一般式(d)において、 $R^{16}$ は炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基または炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基を表す。

[化95]



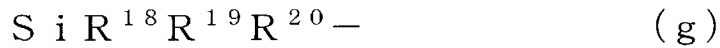
前記一般式(e)において、 $R^{16}$ は前記一般式(d)における $R^{16}$ と同義である。 $R^{17}$ は水素原子、炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数1～6の置換基を有していても良いアルコキシ基、炭素数2～4個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数7～20個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。

[化96]



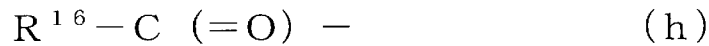
前記一般式(f)において、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、炭素数1～4の置換基を有していても良いアルキル基、炭素数3～30の置換基を有していても良い脂環式炭化水素基、炭素数2～4個の置換基を有していても良いアルケニル基、炭素数6～14の置換基を有していても良いアリール基もしくは炭素数7～20個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。また、 $R^{18}$ ～ $R^{20}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。

[化97]



前記一般式(g)において、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ および $\text{R}^{20}$ は、一般式(f)における $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ および $\text{R}^{20}$ と同義である。

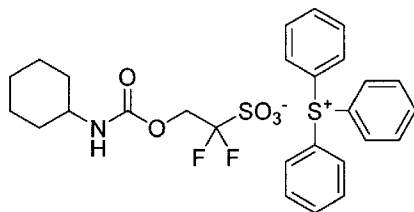
[化98]



前記一般式(h)において、 $\text{R}^{16}$ は前記一般式(d)における $\text{R}^{16}$ と同義である。)

- [18] 請求項9乃至17の何れか1項に記載のレジスト材料であって、ベース樹脂が現像液に不溶あるいは難溶であって、酸によって現像液に可溶となる、化学増幅ポジ型レジスト材料。
- [19] 請求項9乃至18のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。
- [20] 波長193nmのArFエキシマレーザーを用い、レジスト材料を塗布した基板と投影レンズの間に水、もしくは大気中の屈折率より高い屈折率を有する水以外の液体を挿入する液浸リソグラフィ法であることを特徴とする請求項19記載のパターン形成方法。
- [21] 次式で表されるトリフェニルスルホニウム シクロヘキシルカルバミン酸-2,2-ジフルオロエチルースルホナート。

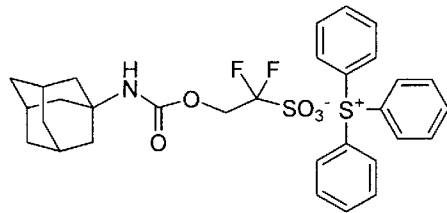
[化99]



- [22] 次式で表されるトリフェニルスルホニウム アダマンタン-1-イルカルバミン酸-2

,2-ジフルオロエチル スルホナート。

[化100]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/069928

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C07C309/12(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C07D207/46(2006.01)i,  
C08L27/12(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039  
(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)n  
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)  
C07C309/12, C07C381/12, C07D207/46, C08L27/12, C08L45/00, G03F7/004,  
G03F7/039, H01L21/027, C08L33/04

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 1996-2008  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Caplus (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.
A	JP 2007-145797 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 June, 2007 (14.06.07), & US 2006/0228648 A1 & EP 1710230 A1 & KR 10-2006-0107340 A	1-22
A	JP 2003-149879 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), (Family: none)	1-22

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 17 November, 2008 (17.11.08)	Date of mailing of the international search report 02 December, 2008 (02.12.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C309/12(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C07D207/46(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)n

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 (IPC))

Int.Cl. C07C309/12, C07C381/12, C07D207/46, C08L27/12, C08L45/00, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027, C08L33/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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), 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
A	JP 2007-145797 A (信越化学工業株式会社) 2007.06.14, & US 2006/0228648 A1 & EP 1710230 A1 & KR 10-2006-0107340 A	1-22
A	JP 2003-149879 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.05.21, (ファミリーなし)	1-22

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、一般的な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

17. 11. 2008

国際調査報告の発送日

02. 12. 2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)

本堂 裕司

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

9049