

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-44253

(P2010-44253A)

(43) 公開日 平成22年2月25日 (2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H025
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/004 501	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/039 601	
C08F 212/14 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 212/14	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 60 頁) 最終頁に続く		

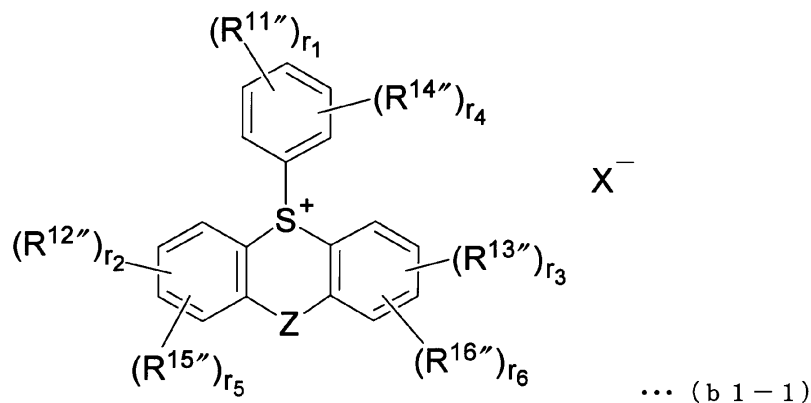
(21) 出願番号	特願2008-208735 (P2008-208735)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成20年8月13日 (2008.8.13)		東京応化工業株式会社
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	内海 義之
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物、レジストパターン形成方法、新規な化合物および酸発生剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】レジスト組成物用の酸発生剤として有用である新規な化合物、当該化合物を用いた酸発生剤、当該酸発生剤を含有するレジスト組成物およびこれを用いたレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A) と、一般式 (b1-1) で表される化合物を含む酸発生剤成分 (B) とを含有するレジスト組成物。



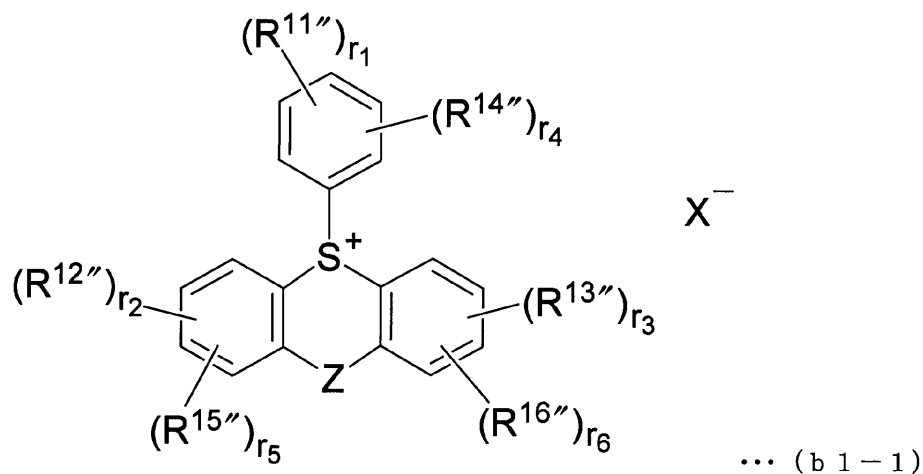
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する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（b 1－1）で表される化合物からなる酸発生剤（B 1）を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



〔式中、Zは単結合又は2価の連結基であり； $R^{11''}$ ～ $R^{13''}$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表し、 r_1 ～ r_3 はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は0とにならない。 $R^{14''}$ ～ $R^{16''}$ 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表し、 r_4 ～ r_6 はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_4$ は5以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ はそれぞれ4以下である。 $R^{11''}$ ～ $R^{16''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して環を形成してもよい。複数の $R^{11''}$ ～ $R^{16''}$ が存在する場合、それぞれの $R^{11''}$ ～ $R^{16''}$ は同じであっても異なってもよい。 X^- はアニオンである。〕

【請求項 2】

前記酸発生剤（B 1）の含有割合が、前記基材成分（A）の100質量部に対して1～60質量部の範囲内である請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

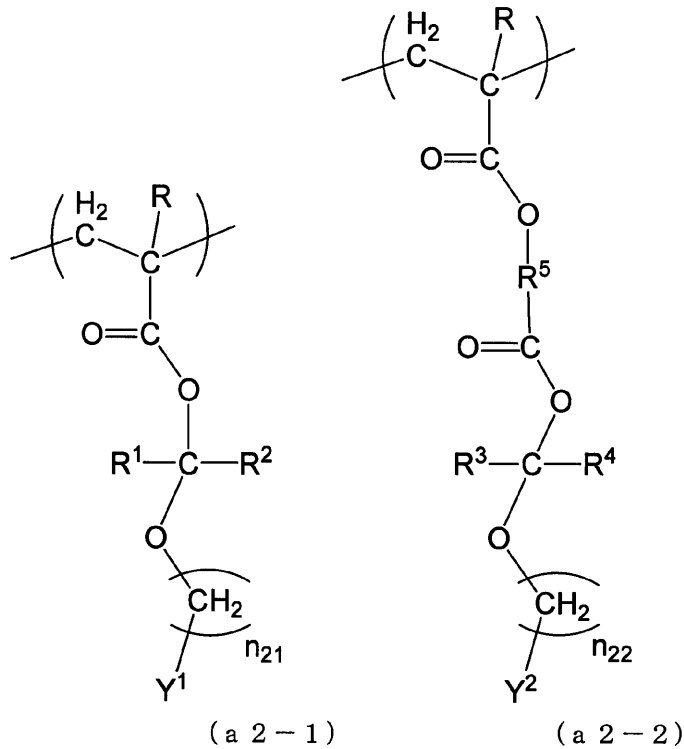
前記基材成分（A）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分である請求項1又は2記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記基材成分（A）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（A 1）を含有し、

該樹脂成分（A 1）が、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位（a 1）と、下記一般式（a 2－1）又は（a 2－2）で表される構成単位（a 2）とを有する請求項3記載のレジスト組成物。

【化 2】



〔式 (a 2-1) 中、R は水素原子、炭素数 1～5 の低級アルキル基又は炭素数 1～5 のハロゲン化低級アルキル基であり； R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基であり； Y^1 は炭素数 1～5 の低級アルキル基又は 1 価の脂肪族環式基であり； n_{21} は 0～3 の整数である。式 (a 2-2) 中、R は前記と同じであり； R^3 および R^4 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基であり； R^5 はアルキレン基又は 2 価の脂肪族環式基であり； Y^2 は炭素数 1～5 の低級アルキル基又は 1 価の脂肪族環式基であり； n_{22} は 0～3 の整数である。〕

【請求項 5】

含窒素有機化合物成分 (D) を含有する請求項 1～4 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

露光光源として EUV (極紫外線) を用いてレジスト膜を露光する工程に用いられる請求項 1～5 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

支持体上に、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 8】

下記一般式 (b 1-1) で表される化合物。

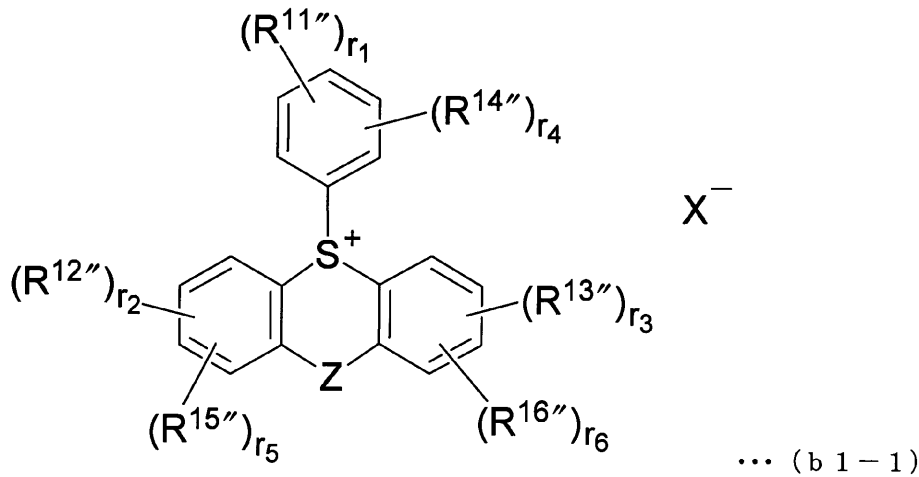
10

20

30

40

【化 3】



[式中、Zは単結合又は2価の連結基であり； $R^{11''} \sim R^{13''}$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表し、 $r_1 \sim r_3$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は0とにならない。 $R^{14''} \sim R^{16''}$ 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $r_4 \sim r_6$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_4$ は5以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ はそれぞれ4以下である。 $R^{11''} \sim R^{16''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して環を形成してもよい。複数の $R^{11''} \sim R^{16''}$ が存在する場合、それぞれの $R^{11''} \sim R^{16''}$ は同じであっても異なってもよい。 X^- はアニオンである。]

【請求項 9】

請求項 8 記載の化合物からなる酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、当該レジスト組成物用の酸発生剤として有用である新規な化合物、および酸発生剤に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、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現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、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組成物が用いられている。

たとえばポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかる、レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

【0004】

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、（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）などが一般的に用いられている（たとえば、特許文献1参照）。

ここで、「（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の一方あるいは両方を意味する。「（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 of the one or both. 「（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の一方あるいは両方を意味する。

【0005】

化学増幅型レジスト組成物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、カチオン部にトリフェニルスルホニウム等のオニウムイオンを有するオニウム塩系酸発生剤が用いられている。オニウム塩系酸発生剤のアニオン部としては、アルキルスルホン酸イオンやそのアルキル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フッ素化アルキルスルホン酸イオンが一般的に用いられている（たとえば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2005-37888号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、レジスト材料には、良好なリソグラフィー特性を維持しつつ、より高解像性のレジストパターンを形成することへの要望がさらに高まっている。

たとえば電子線やEUVによるリソグラフィーでは、数十nmの微細なパターン形成を目標としており、このようにレジストパターン寸法が小さくなるほど、レジスト組成物は露光光源に対して高感度であることが非常に重要となる。しかしながら、上述したような従来のオニウム塩系酸発生剤を含有するレジスト組成物においては、EUV等の露光光源に対する感度が十分に高いものではなく、所望とする解像性やリソグラフィー特性が得られにくく、さらなる向上が求められている。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物用の酸発生剤として有用である新規な化合物、当該化合物を用いた酸発生剤、当該酸発生剤を含有するレジスト組成物および当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課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

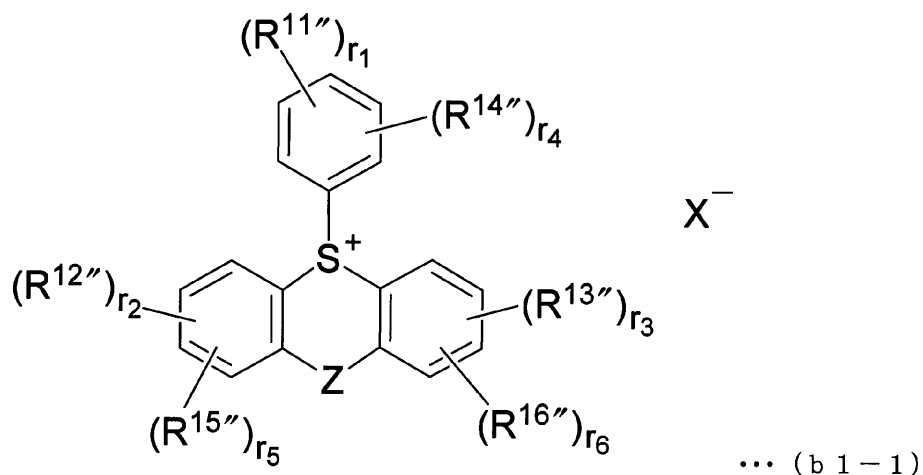
【0009】

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する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（b1-1）で表される化合物からなる酸発生剤（B1）を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

【0010】

【化1】

10



20

[式中、Zは単結合又は2価の連結基であり； $R^{11''} \sim R^{13''}$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表し、 $r_1 \sim r_3$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は0とならない。 $R^{14''} \sim R^{16''}$ 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $r_4 \sim r_6$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_4$ は5以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ はそれぞれ4以下である。 $R^{11''} \sim R^{16''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して環を形成してもよい。複数の $R^{11''} \sim R^{16''}$ が存在する場合、それぞれの $R^{11''} \sim R^{16''}$ は同じであっても異なってもよい。 X^- はアニオンである。]

30

【0011】

本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

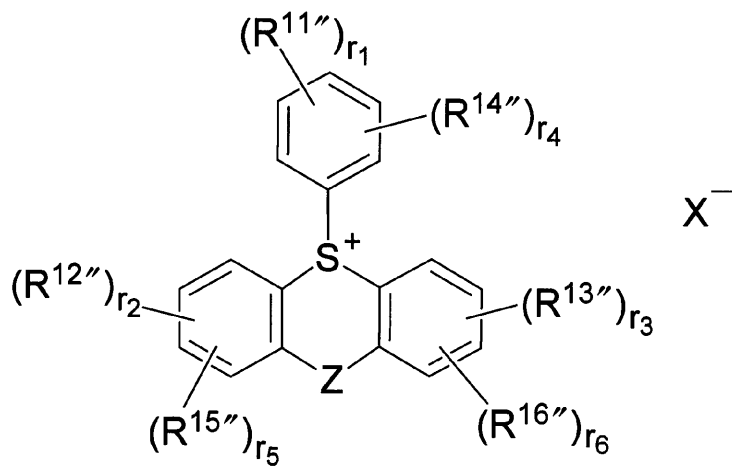
【0012】

本発明の第三の態様は、下記一般式（b1-1）で表される化合物である。

【0013】

40

【化 2】



[式中、Zは単結合又は2価の連結基であり； $R^{11''} \sim R^{13''}$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表し、 $r_1 \sim r_3$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は0とならない。 $R^{14''} \sim R^{16''}$ 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $r_4 \sim r_6$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_4$ は5以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ はそれぞれ4以下である。 $R^{11''} \sim R^{16''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して環を形成してもよい。複数の $R^{11''} \sim R^{16''}$ が存在する場合、それぞれの $R^{11''} \sim R^{16''}$ は同じであっても異なってもよい。 X^- はアニオンである。]

20

【0014】

本発明の第四の態様は、前記第三の態様の化合物からなる酸発生剤である。

【0015】

本明細書および本特許請求の範囲において、「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。

また、「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

30

「低級アルキル基」は、炭素原子数1～5のアルキル基である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「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。

「構成単位」とは、高分子化合物（重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、レジスト組成物用の酸発生剤として有用である新規な化合物、当該化合物を用いた酸発生剤、当該酸発生剤を含有するレジスト組成物および当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できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

《レジスト組成物》

本発明の第一の態様であるレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する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

50

を発生する酸発生剤成分（Ｂ）（以下「（Ｂ）成分」という。）を含有する。

かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、（Ｂ）成分から酸が発生し、該酸が（Ａ）成分のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させる。その結果、当該レジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部はアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないため、アルカリ現像することにより、ポジ型の場合は露光部が、ネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてレジストパターンが形成される。

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。

【００１８】

<（Ａ）成分>

（Ａ）成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている有機化合物を１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が５００以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が５００以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記分子量が５００以上の有機化合物は、分子量が５００以上２０００未満の低分子量の有機化合物（以下「低分子化合物」という。）と、分子量が２０００以上の高分子量の樹脂（高分子材料）とに大別される。前記低分子化合物としては、通常、非重合体が用いられる。樹脂（重合体、共重合体）の場合は、「分子量」としてGPC（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の質量平均分子量を用いるものとする。以下、単に「樹脂」という場合は、分子量が２０００以上の樹脂を示すものとする。

（Ａ）成分としては、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂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。

【００１９】

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、（Ａ）成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、当該ネガ型レジスト組成物には架橋剤が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物は、露光により（Ｂ）成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

ネガ型レジスト組成物の（Ａ）成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂（以下「アルカリ可溶性樹脂」という。）が用いられる。

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、特開２００５－３３６４５２号公報または特開２００６－２５９５８２号公報に開示されているフッ素化アルコールを有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンを形成でき、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。

【００２０】

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)成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（以下「(A')成分」という。）が用いられる。

該(A')成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。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支持体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、アルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

【0021】

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現像液に対する溶解性が増大する基材成分（(A')成分）であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

該(A')成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分(A1)（以下「(A1)成分」ということがある。）であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物成分(A2)（以下「(A2)成分」ということがある。）であってもよく、又はこれらの混合物であってもよい。

【0022】

[(A1)成分]

(A1)成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分（ベース樹脂）を1種単独で、又は2種以上混合して使用することができる。

本発明において、(A1)成分としては、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(a1)を有するものが好ましい。

また、(A1)成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有するものも好ましい。アクリル酸エステルから誘導される構成単位のなかでも、(A1)成分としては、後述の一般式(a2-1)または(a2-2)で表される構成単位(a2)を有するものが好ましい。

【0023】

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「ヒドロキシスチレン」とは、ヒドロキシスチレン、およびヒドロキシスチレンの α 位の水素原子がアルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。

なお、ヒドロキシスチレン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、ベンゼン環が結合している炭素原子のことである。

「ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン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、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。

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低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「 α 位の置換基としての低級アルキル基」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基が挙げられる。該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

10

20

30

40

50

、特にフッ素原子が好ましい。

本発明において、アクリル酸エステル α 位に結合しているのは、水素原子、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、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最も好ましい。

【0024】

・構成単位 (a1) について

構成単位 (a1) は、ヒドロキシシチレンから誘導される構成単位である。

(A1) 成分が構成単位 (a1) を有することにより、本発明の効果に加えて、ドライエッチング耐性が向上する。さらに、構成単位 (a1) は、原料であるヒドロキシシチレンが容易に入手可能で低価格である等の利点も有する。

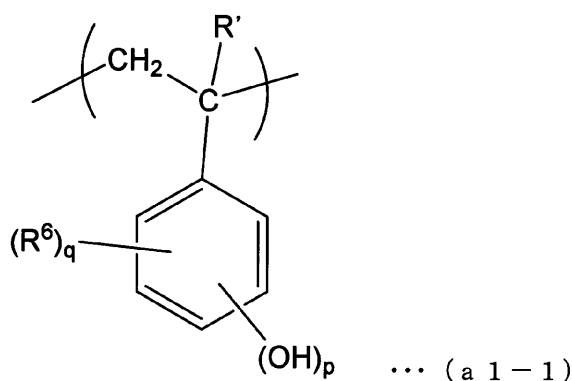
10

【0025】

構成単位 (a1) のなかで好適なものとしては、下記一般式 (a1-1) で表される構成単位が例示できる。

【0026】

【化3】



20

[式 (a1-1) 中、R' は水素原子または低級アルキル基であり；R⁶ は低級アルキル基であり；p は 1～3 の整数であり；q は 0～2 の整数である。]

30

【0027】

前記一般式 (a1-1) 中、R' の低級アルキル基は、炭素数 1～5 のアルキル基であり、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アルキル基が挙げられ、これらの中でもメチル基が好ましい。

R' としては、水素原子または低級アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が特に好ましい。

【0028】

p は 1～3 の整数であり、好ましくは 1 である。

水酸基の結合位置は、フェニル基の o-位、m-位、p-位のいずれでもよい。p が 1 である場合は、容易に入手可能で低価格であることから p-位が好ましい。p が 2 または 3 の場合は、任意の置換位置を組み合わせることができる。

40

【0029】

q は 0～2 の整数である。これらのうち、q は 0 または 1 であることが好ましく、特に工業上、0 であることが好ましい。

R⁶ の低級アルキル基としては、R' の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

R⁶ の置換位置は、q が 1 である場合は o-位、m-位、p-位のいずれでもよい。q が 2 である場合は、任意の置換位置を組み合わせることができる。複数の R⁶ は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0030】

50

構成単位 (a 1) 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。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、50～90 モル%であることが好ましく、55～85 モル%であることがより好ましく、60～80 モル%であることがさらに好ましい。該範囲の下限值以上であると、適度なアルカリ溶解性が得られ、構成単位 (a 1) を含有させることによる効果が充分に得られる。該範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスが良好である。

【0031】

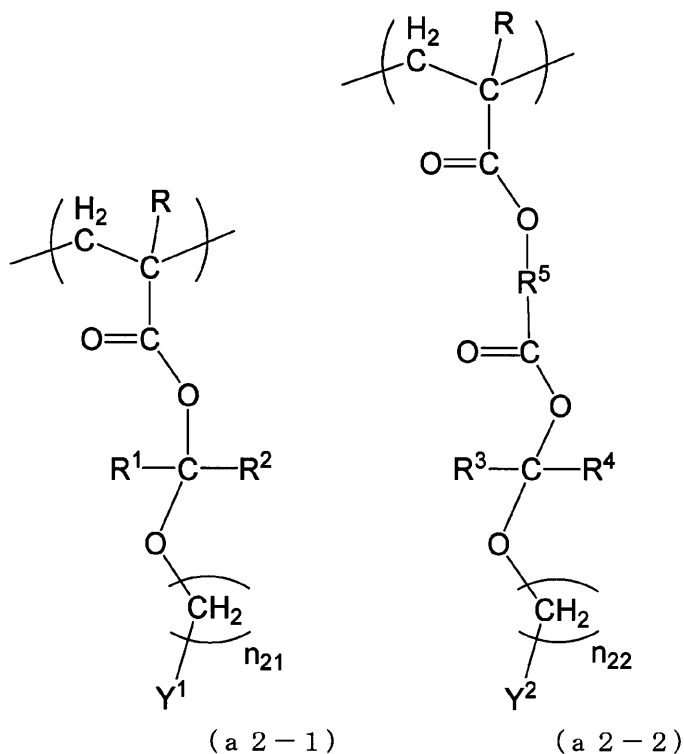
・構成単位 (a 2) について

構成単位 (a 2) は、下記一般式 (a 2-1) または (a 2-2) で表される構成単位

10

【0032】

【化 4】



20

30

[式 (a 2-1) 中、R は水素原子、炭素数 1～5 の低級アルキル基又は炭素数 1～5 のハロゲン化低級アルキル基であり； R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基であり； Y^1 は炭素数 1～5 の低級アルキル基又は 1 価の脂肪族環式基であり； n_{21} は 0～3 の整数である。式 (a 2-2) 中、R は前記と同じであり； R^3 および R^4 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基であり； R^5 はアルキレン基又は 2 価の脂肪族環式基であり； Y^2 は炭素数 1～5 の低級アルキル基又は 1 価の脂肪族環式基であり； n_{22} は 0～3 の整数である。]

40

【0033】

以下、一般式 (a 2-1) で表される構成単位を構成単位 (a 2-1) と称する。また、一般式 (a 2-2) で表される構成単位を構成単位 (a 2-2) と称する。

一般式 (a 2-1) における式 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n_{21}}-\text{Y}^1$ で表される基、および一般式 (a 2-2) における式 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n_{22}}-\text{Y}^2$ で表される基は、いわゆる「アセタール型の酸解離性溶解抑制基」である。

構成単位 (a 2-1) および構成単位 (a 2-2) は、該アセタール型の酸解離性溶解抑制基がカルボニルオキシ基 $(-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-)$ 末端の酸素原子に結合した構造を有

50

する点で共通している。かかる構造においては、露光により（Ｂ）成分から酸が発生すると、該酸の作用により、当該酸解離性溶解抑制基と前記カルボニルオキシ基末端の酸素原子との間の結合が切断される。

ここで、本明細書および本特許請求の範囲において、「酸解離性」とは、露光時に（Ｂ）成分から発生する酸の作用により（Ａ１）成分から解離可能であることを意味する。

「溶解抑制基」とは、解離前は（Ａ１）成分全体をアルカリ現像液に対して不溶性とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は（Ａ１）成分全体をアルカリ現像液に対して可溶性へ変化させる基であることを意味する。

したがって、構成単位（ａ２）を有する（Ａ１）成分は、露光前はアルカリ現像液に対して不溶性であり、露光により前記（Ｂ）成分から発生した酸が作用すると、該アセタール型の酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって（Ａ１）成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターン形成において、ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、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。

【００３４】

前記一般式（ａ２－１）中、Ｒは、水素原子、炭素数１～５の低級アルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化低級アルキル基である。

該Ｒの低級アルキル基としては、上記一般式（ａ１－１）中のＲ'の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Ｒとしては、水素原子、低級アルキル基又はフッ素化低級アルキル基であることが好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

【００３５】

前記一般式（ａ２－１）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～５の低級アルキル基である。 R^1 、 R^2 の低級アルキル基としては、上記一般式（ａ１－１）中のＲ'の低級アルキル基と同様のものが挙げられ、工業上入手しやすい点から、メチル基、エチル基が好ましい。

R^1 および R^2 は、本発明の効果に優れることから、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

n_{21} は０～３の整数であり、０または１であることが好ましく、０であることが最も好ましい。

【００３６】

前記一般式（ａ２－１）中、 Y^1 は、炭素数１～５の低級アルキル基または１価の脂肪族環式基である。

Y^1 の低級アルキル基としては、上記一般式（ａ１－１）中のＲ'の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

Y^1 の１価の脂肪族環式基としては、従来ＡｒＦエキシマレーザー用のレジスト用樹脂等において多数提案されている単環また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る。

ここで、本特許請求の範囲および明細書において、「脂肪族環式基」とは、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。

Y^1 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、親水性基等が挙げられる。親水性基としては、酸素原子（＝Ｏ）、－ＣＯＯＲ''（Ｒ''はアルキル基）、アルコール性水酸基、－ＯＲ''（Ｒ''は前記と同じ。）、イミノ基、アミノ基等が挙げられ、入手が容易であることから、酸素原子（＝Ｏ）またはアルコール性水酸基が好ましい。

脂肪族環式基における置換基を除いた基本の環（基本環）の構造は、炭素および水素からなる環（炭化水素環）であってもよく、また、炭化水素環を構成する炭素原子の一部が硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素環であってもよい。本発

10

20

30

40

50

明の効果のためには、 Y^1 における基本環が炭化水素環であることが好ましい。

炭化水素環としては、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用等のレジスト用樹脂において、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、具体的には、モノシクロアルカンや、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等のポリシクロアルカンが例示できる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、ポリシクロアルカンとしては、アダマントタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサン、シクロペンタン、アダマントタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、テトラシクロドデカンが工業上好ましく、アダマントタンがさらに好ましい。

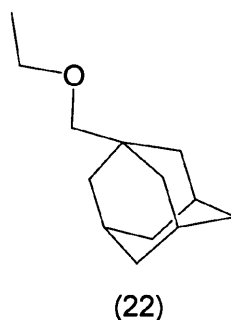
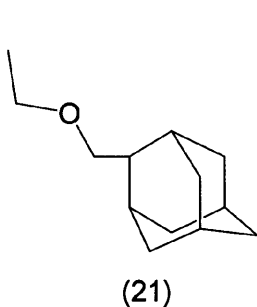
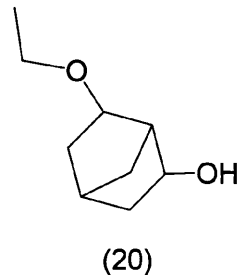
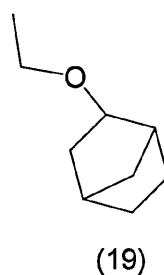
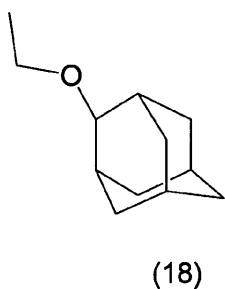
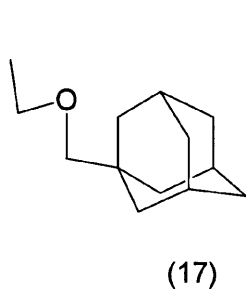
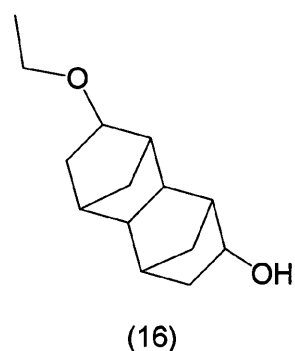
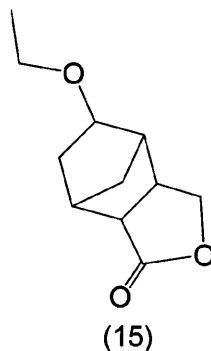
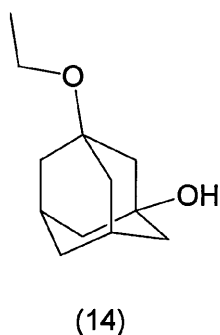
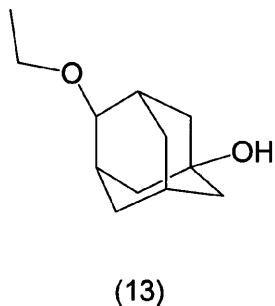
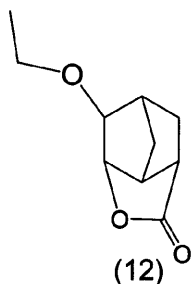
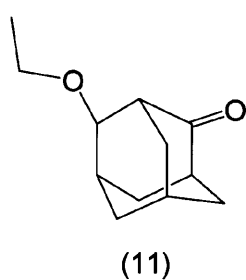
10

【0037】

式 $-C(R^1)(R^2)-O-(CH_2)_{n-2}-Y^1$ で表される基としては、たとえば、下記式(11)～(22)で表される基が好適なものとして挙げられる。

【0038】

【化 5】



【0039】

前記一般式 (a 2-2) 中、R は前記と同じであり、R³ および R⁴ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1~5 の低級アルキル基であり、Y² は炭素数 1~5 の低級アルキル基または 1 価の脂肪族環式基であり、n₂₂ は 0~3 の整数である。

該 R、R³、R⁴、n₂₂ および Y² は、一般式 (a 2-1) 中の R、R¹、R²、n₂₁ および Y¹ とそれぞれ同様のものが挙げられる。

前記一般式 (a 2-2) 中、R⁵ は、アルキレン基または 2 価の脂肪族環式基である。

R⁵ がアルキレン基である場合、炭素数 1~10 であることが好ましく、炭素数 1~6 であることがより好ましく、炭素数 1~4 であることが特に好ましく、炭素数 1~3 であることが最も好ましい。

R⁵ が脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基は、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。

R⁵ の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。R⁵の脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましい。

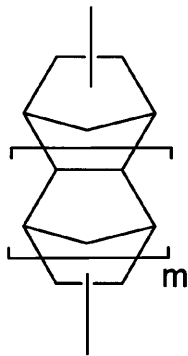
R⁵における脂肪族環式基の具体例としては、たとえば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化低級アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから水素原子が2個以上除かれた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから水素原子が2個以上除かれた基や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等のポリシクロアルカンから水素原子が2個以上除かれた基などが挙げられる。

10

R⁵の脂肪族環式基としては、特に、下記一般式(y-1)で表される基が好ましい。

【0040】

【化6】



20

[式(y-1)中、mは0または1であり、好ましくは1である。]

【0041】

一般式(a2-1)で表される構成単位(a2-1)として具体的には、たとえば下記式(a2-1-1)~(a2-1-21)で表される構成単位が挙げられる。

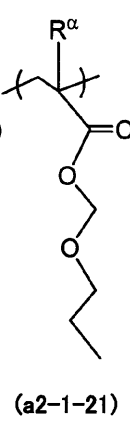
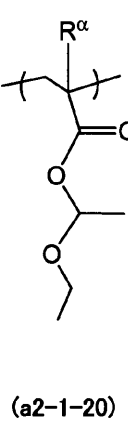
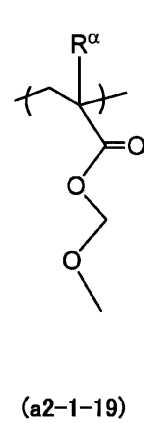
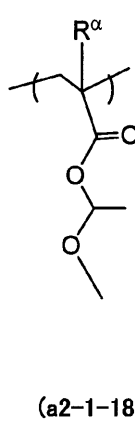
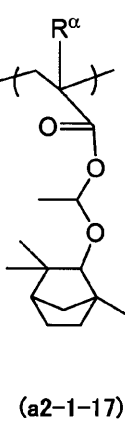
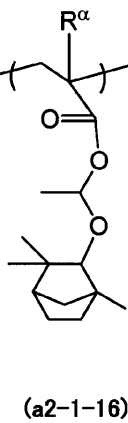
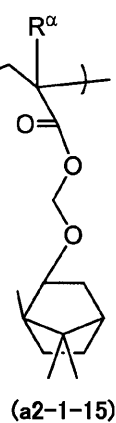
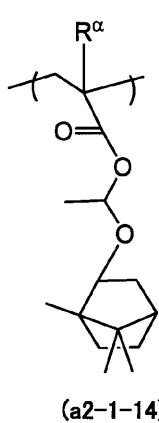
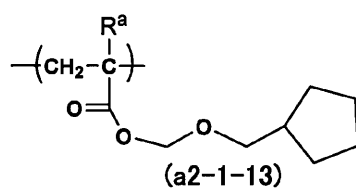
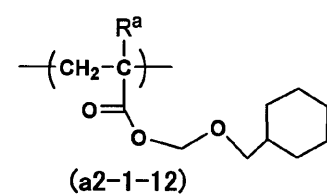
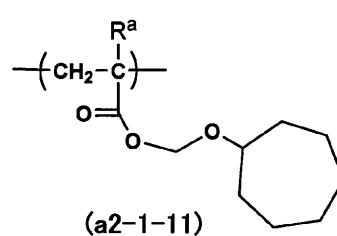
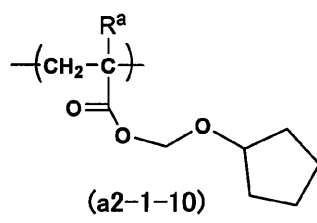
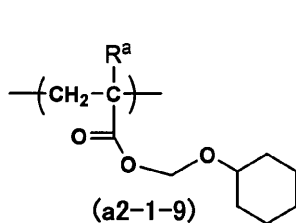
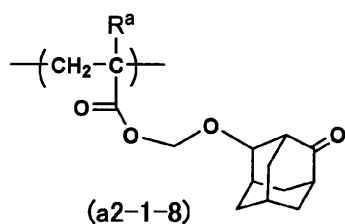
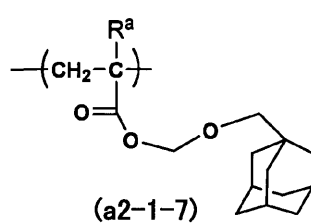
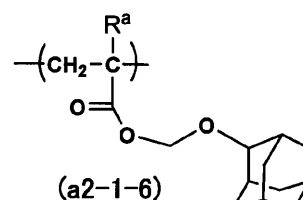
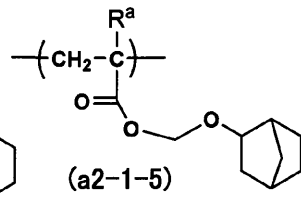
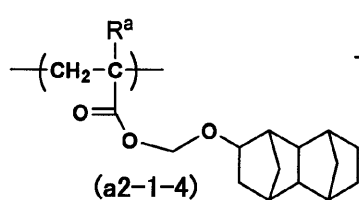
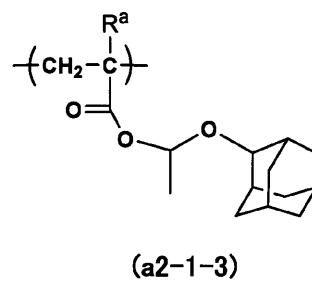
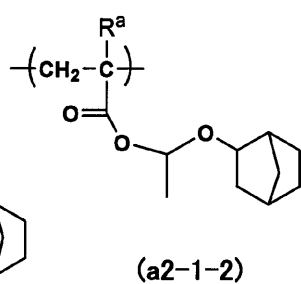
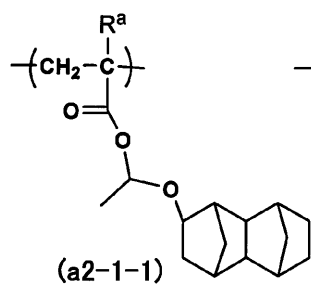
一般式(a2-2)で表される構成単位(a2-2)として具体的には、たとえば下記式(a2-2-1)~(a2-2-15)で表される構成単位が挙げられる。

30

なお、下記式中、R^aは、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

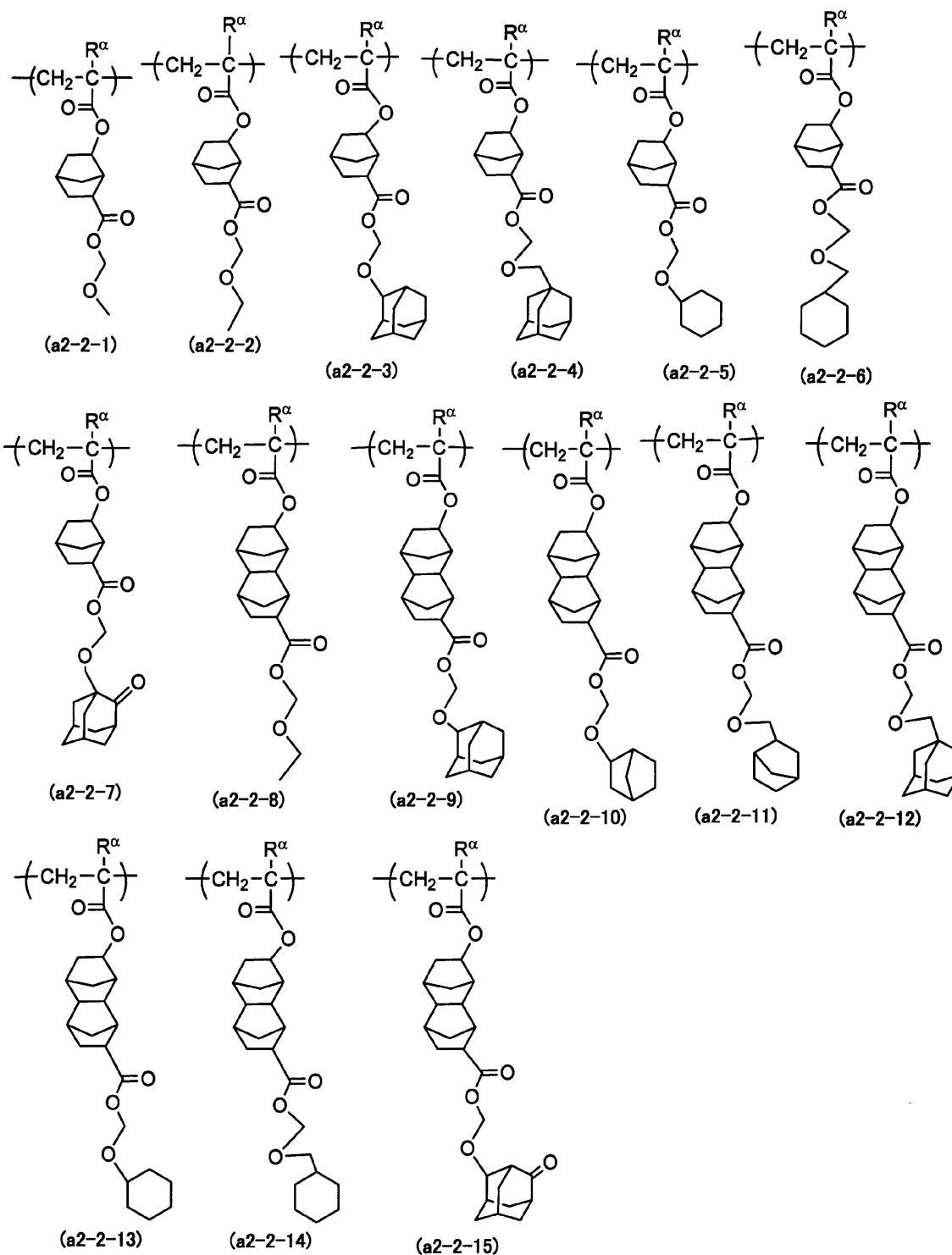
【0042】

【化 7】



【 0 0 4 3 】

【化 8】



【0044】

構成単位 (a2) としては、本発明の効果がより優れることから、構成単位 (a2-1) がより好ましい。なかでも、上記の式 (a2-1-6)、式 (a2-1-7) および式 (a2-1-8) で表される構成単位から選択される少なくとも一種の構成単位が特に好ましく、式 (a2-1-6) で表される構成単位が最も好ましい。

【0045】

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

10

20

30

40

50

計に対し、5～50モル％が好ましく、10～40モル％がより好ましく、15～35モル％がさらに好ましい。該範囲の下限值以上であると、レジスト組成物とした際にパターンを得ることができ、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスが良好である。

【0046】

・他の構成単位について

(A1)成分は、前記構成単位(a1)および(a2)以外に、さらに、スチレンから誘導される構成単位(a4)を有していてもよい。

本発明においては、構成単位(a4)は必須ではないが、これを含有させると、アルカリ現像液に対する溶解性を調整することができる。また、ドライエッチング耐性が向上するため、好ましい。

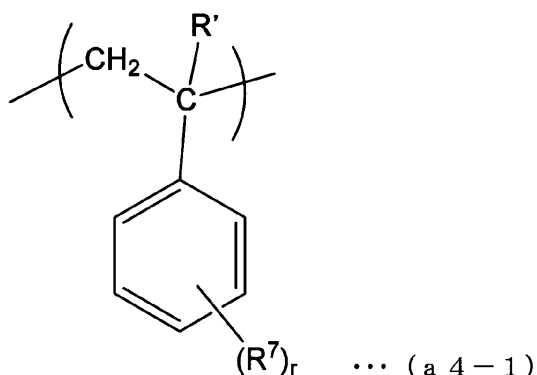
本明細書において、「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンのα位の水素原子がアルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレン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。スチレンは、フェニル基の水素原子が炭素数1～5のアルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

構成単位(a4)のなかで好適なものとしては、下記一般式(a4-1)で表される構成単位が例示できる。

【0047】

【化9】



[式(a4-1)中、R'は前記と同じであり；R⁷は炭素数1～5の低級アルキル基であり；rは0～3の整数である。]

【0048】

前記一般式(a4-1)中、R'およびR⁷は、それぞれ上記式(a1-1)中のR'およびR⁶と同様のものが挙げられる。

rは0～3の整数であり、0または1であることが好ましく、工業上、0であることが特に好ましい。

rが1である場合、R⁷の置換位置は、フェニル基のo-位、m-位、p-位のいずれでもよい。

rが2または3である場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。複数のR⁷は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0049】

構成単位(a4)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)成分が構成単位(a4)を有する場合、(A1)成分中の構成単位(a4)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～20モル％が好ましく、3～15モル％がより好ましく、5～15モル％がさらに好ましい。該範囲の下限值以上であると、構成単位(a4)を有することによる効果が高く、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスが良好である。

【0050】

(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)、(a2)、および(a4)以外の他の構成単位(a5)を含んでいてもよい。

構成単位(a5)としては、上述の構成単位(a1)、(a2)および(a4)に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、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、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、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、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、構成単位(a1)におけるフェノール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基又は酸解離性溶解抑制基含有基で置換された構成単位など、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r F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。

本明細書において、「酸解離性溶解抑制基含有基」とは、酸解離性溶解抑制基と、酸で解離しない基又は原子とから構成される基を意味する。

【0051】

本発明において、(A1)成分の好適なものとしては、たとえば、構成単位(a1)を有する重合体、構成単位(a2)を有する重合体、又は構成単位(a1)と構成単位(a2)とを有するもの等が挙げられ、構成単位(a1)と構成単位(a2)とを有するものがより好ましく、構成単位(a1)と構成単位(a2)とを有する共重合体が特に好ましい。

(A1)成分として具体的には、たとえば、構成単位(a1)と構成単位(a2)とからなる共重合体、構成単位(a1)と構成単位(a2)と構成単位(a4)とからなる共重合体等が例示できる。

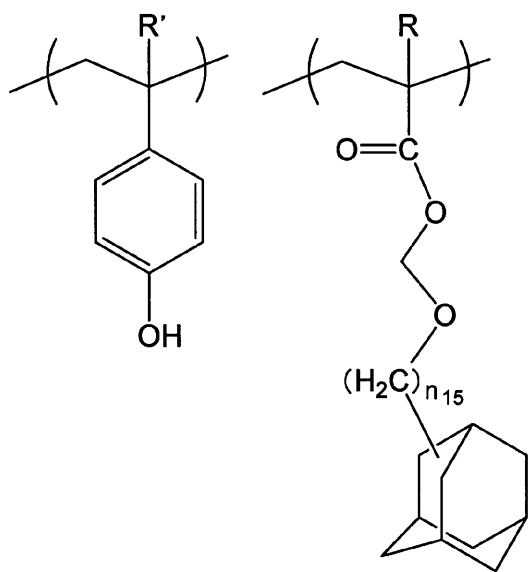
【0052】

(A1)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。

(A1)成分としては、特に下記一般式(A1-11)に示される2種の構成単位を有する共重合体を含むものが好ましい。

【0053】

【化10】



[式(A1-11)中、 R' および R は前記と同じであり； n_{15} は0又は1である。]

【0054】

式(A1-11)中、 R' は、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

R は、水素原子またはメチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

n_{15} は、0 が特に好ましい。

アダマンタンと $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n_{15}}-$ との結合位置は、アダマンタンの 1 位又は 2 位であることが好ましく、2 位であることがより好ましい。

【0055】

(A1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、たと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 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 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、LWR (ラインワイズラフネス：ラインパターンの線幅が不均一になる現象) の低減に有効である。また、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) の低減に有効である。

【0056】

(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 (GPC) によるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、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。この範囲の上限値以下であると、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、この範囲の下限値以上であると、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、(A1) 成分の分散度 (Mw/Mn) は、特に限定されるものではなく、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。

【0057】

[(A2) 成分]

(A2) 成分としては、分子量が 500 以上 2000 未満であって、上述の (A1) 成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたものが挙げられる。

(A2) 成分は、たとえば、非化学増幅型の g 線や i 線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の 2、3、4 核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【0058】

(A) 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。

上記のなかでも、(A) 成分としては、(A 1) 成分を含有することが好ましい。

本発明のレジスト組成物中、(A) 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。

【0059】

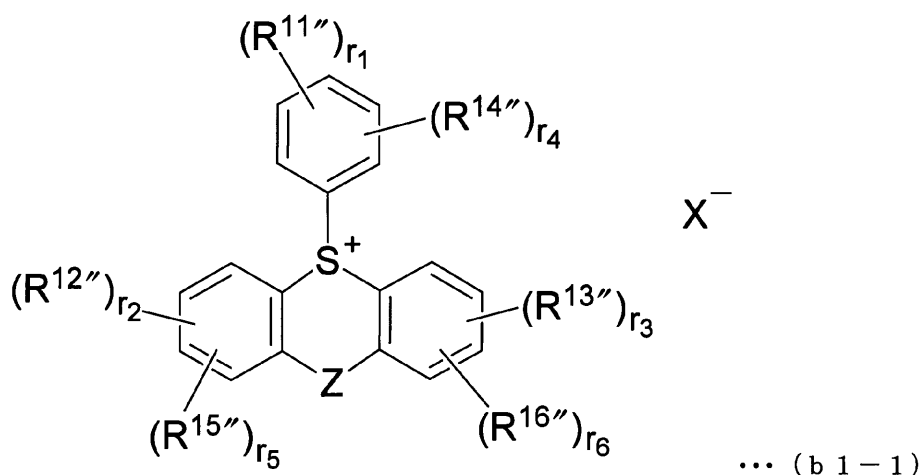
< (B) 成分 >

本発明のレジスト組成物において、(B) 成分は、下記一般式 (b 1-1) で表される化合物からなる酸発生剤 (B 1) (以下「(B 1) 成分」という。) を含有する。

10

【0060】

【化 1 1】



20

[式中、Zは単結合又は2価の連結基であり； $R^{11''}$ ～ $R^{13''}$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表し、 r_1 ～ r_3 はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は0とならない。 $R^{14''}$ ～ $R^{16''}$ 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表し、 r_4 ～ r_6 はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_4$ は5以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ はそれぞれ4以下である。 $R^{11''}$ ～ $R^{16''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して環を形成してもよい。複数の $R^{11''}$ ～ $R^{16''}$ が存在する場合、それぞれの $R^{11''}$ ～ $R^{16''}$ は同じであっても異なってもよい。 X^- はアニオンである。]

30

【0061】

・(B 1) 成分のカチオン部について

前記一般式 (b 1-1) 中、Zは、単結合又は2価の連結基である。

Zにおける2価の連結基としては、炭素数15以下のものが好ましく、炭素数10以下のものがより好ましい。

40

該連結基として具体的には、たとえば、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ジスルフィド基、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基等が挙げられる。

該連結基は、置換基を有していてもよい。連結基が「置換基を有する」とは、水素原子を有する連結基のなかでその水素原子の一部または全部が、水素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

当該連結基が有していてもよい置換基としては、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

50

かかる置換基において、前記アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*er*t*-ブトキシ基が好ましい。

前記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、フッ素原子が好ましい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*er*t*-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0062】

上記のなかでも、Zとしては、単結合、アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、エーテル基又はチオエーテル基が好ましく、単結合、アルキレン基、カルボニル基又はスルホニル基がより好ましく、カルボニル基が最も好ましい。

【0063】

前記一般式(b1-1)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表す。

本明細書および本特許請求の範囲において、「有機基」とは、少なくとも1つの炭素原子を含む基をいう。

$R^{11} \sim R^{13}$ のフッ素原子を有する有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

該有機基の炭素数は1～20であることが好ましく、炭素数1～15であることがより好ましく、炭素数1～10が特に好ましく、炭素数1～5が最も好ましい。

該有機基は、レジスト組成物とした際の露光光源に対する感度がより高まることから、フッ素化率が30%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、80%以上であることが特に好ましい。

「フッ素化率」とは、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、すなわち、当該有機基における、(水素原子とフッ素原子との合計数)に対する(フッ素原子数)の割合(%)をいう(以下同様)。

【0064】

$R^{11} \sim R^{13}$ としては、容易に入手可能であり、レジスト組成物とした際の露光光源に対する感度がより高まることから、置換基を有していてもよいフッ素化炭化水素基が好ましい。

当該フッ素化炭化水素基において、炭化水素基(フッ素化されていないもの)は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を有さない炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、飽和又は不飽和のいずれでもよく、通常は飽和であることが好ましい。

すなわち、 $R^{11} \sim R^{13}$ としては、フッ素化飽和炭化水素基又はフッ素化不飽和炭化水素基であることが好ましく、フッ素化飽和炭化水素基、すなわちフッ素化アルキル基であることが特に好ましい。

フッ素化アルキル基としては、下記に挙げる無置換のアルキル基(後述の置換基を有さないもの)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基が挙げられる。フッ素化アルキル基は、無置換の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基であってもよく、無置換のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換された基(パーフルオロアルキル基)であってもよい。

【0065】

無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、また、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と、環状アルキル基との組み合わせであってもよい。

無置換の直鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～8がより好ましい。具体的には、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル

10

20

30

40

50

基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基等が挙げられ、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

無置換の分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 3～10 が好ましく、炭素数 3～8 がより好ましい。分岐鎖状のアルキル基としては、第 3 級アルキル基が好ましい。

無置換の環状のアルキル基としては、例えば、モノシクロアルカン、またはビシクロアルカン、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 個の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のモノシクロアルキル基；アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等のポリシクロアルキル基などが挙げられる。

10

無置換の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と、環状アルキル基との組み合わせとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に置換基として環状のアルキル基が結合した基、環状のアルキル基に置換基として直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合した基等が挙げられる。

【0066】

フッ素化炭化水素基が有していてもよい置換基としては、たとえば炭素数 1～5 のアルキル基等が挙げられる。

【0067】

R^{11} ～ R^{13} において、フッ素化アルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

20

【0068】

前記一般式 (b1-1) 中、 R^{14} ～ R^{16} 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表す。

R^{14} ～ R^{16} において、アルキル基は、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖状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 t ert-ブチル基であることが好ましい。

アルコキシ基は、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖状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。

30

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の 1 個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換された基が好ましく、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。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

【0069】

R^{11} ～ R^{16} のうち、いずれか 2 つが相互に結合して環を形成してもよい。

かかる場合、環を形成する組合せとしては、たとえば、 R^{11} と R^{12} との組合せ、 R^{11} と R^{13} との組合せが挙げられる。

形成される環の具体例としては、たとえばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナфтаセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサントエン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環等が挙げられる。

40

【0070】

前記一般式 (b1-1) 中、 r_1 ～ r_3 は、それぞれ独立して 0～3 の整数である。

50

$r_1 \sim r_3$ は、それぞれ独立して、好ましくは 0 又は 1 である。

ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は 0 とならない。すなわち、(B1) 成分のカチオン部は、フッ素原子を有する有機基を必ず有する。これにより、レジスト組成物とした際の露光光源に対する感度がより高まる。

また、 $r_4 \sim r_6$ は、それぞれ独立して 0 ～ 3 の整数である。

r_4 は、好ましくは 0 ～ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 であり、特に好ましくは 0 である。

r_5 および r_6 は、それぞれ独立して、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

ただし、 $r_1 + r_4$ は 5 以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ は、それぞれ 4 以下である。

$R^{11} \sim R^{16}$ に付された符号 $r_1 \sim r_6$ が 2 以上の整数である場合、すなわち、複数の $R^{11} \sim R^{16}$ が存在する場合、 $R^{11} \sim R^{16}$ はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0071】

・ (B1) 成分のアニオン部について

前記一般式 (b1-1) 中、 X^- はアニオンである。

X^- のアニオンは、特に制限されず、たとえば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。

X^- としては、たとえば、一般式「 $R^{14}SO_3^-$ (R^{14} は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。)」で表されるアニオンが挙げられる。

【0072】

前記一般式「 $R^{14}SO_3^-$ 」において、 R^{14} は、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。

【0073】

前記 R^{14} としての直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基は、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。

【0074】

前記 R^{14} としてのハロゲン化アルキル基は、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り、該アルキル基は、炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基が好ましく、なかでも直鎖状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、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、又はイソペンチル基であることがさらに好ましい。そして、水素原子が置換されるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基において、アルキル基（ハロゲン化前のアルキル基）の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、水素原子の全てがハロゲン原子で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、フッ素化アルキル基が好ましい。フッ素化アルキル基は、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。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率は、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ため好ましい。

このような好ましいフッ素化アルキル基として、具体的には、トリフルオロメチル基、ヘptaフルオロ-*n*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基が挙げられる。

【0075】

前記 R^{14} としてのアリール基は、炭素数 6～20 のアリール基であることが好ましい。

前記 R^{14} としてのアルケニル基は、炭素数 2～10 のアルケニル基であることが好ましい。

【0076】

前記 R^{14} において、「置換基を有していてもよい」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、又はアルケニル基における水素原子の一部又は全部が置換基（水素原子以外の他の原子又は基）で置換されていてもよいことを意味する。

R^{14} における置換基の数は 1 つであってもよく、2 つ以上であってもよい。

【0077】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式： X^1-Q^1 — Q^1 —[式中、 Q^1 は酸素原子を含む 2 価の連結基であり、 X^1 は置換基を有していてもよい炭素数 3～30 の炭化水素基である。] で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 R^{14} において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0078】

X^1-Q^1 —で表される基において、 Q^1 は酸素原子を含む 2 価の連結基である。

Q^1 は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む 2 価の連結基としては、たとえば、酸素原子（エーテル結合： $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、アミド結合（ $-C(=O)-NH-$ ）、カルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、カーボネート結合（ $-O-C(=O)-O-$ ）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

該組み合わせとしては、たとえば、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ （式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12 が好ましく、1～5 がより好ましく、1～3 が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 [$-CH_2-$]； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 [$-CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ n -プロピレン基） [$-CH_2CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$] 等が挙げられる。

Q^1 としては、エステル結合またはエーテル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、なかでも、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

【0079】

X^1-Q^1 —で表される基において、 X^1 の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、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、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

10

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール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、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

20

前記芳香族炭化水素基の置換基としての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。

前記芳香族炭化水素基の置換基としての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、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としての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、フッ素原子が好ましい。

30

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0080】

X¹における脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

X¹において、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

X¹における「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

40

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ

50

基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（＝O）、シアノ基等が挙げられる。

前記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、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*er*t*-ブトキシ基が好ましく、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、フッ素原子が好ましい。

前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*er*t*-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

10

【0081】

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～10が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

20

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

【0082】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロベニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロベニル基、2-メチルプロベニル基などが挙げられる。

30

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロベニル基が好ましい。

【0083】

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。

具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；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が挙げられる。より具体的には、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から1個以上の水素原子を除いた基；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。

40

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、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が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

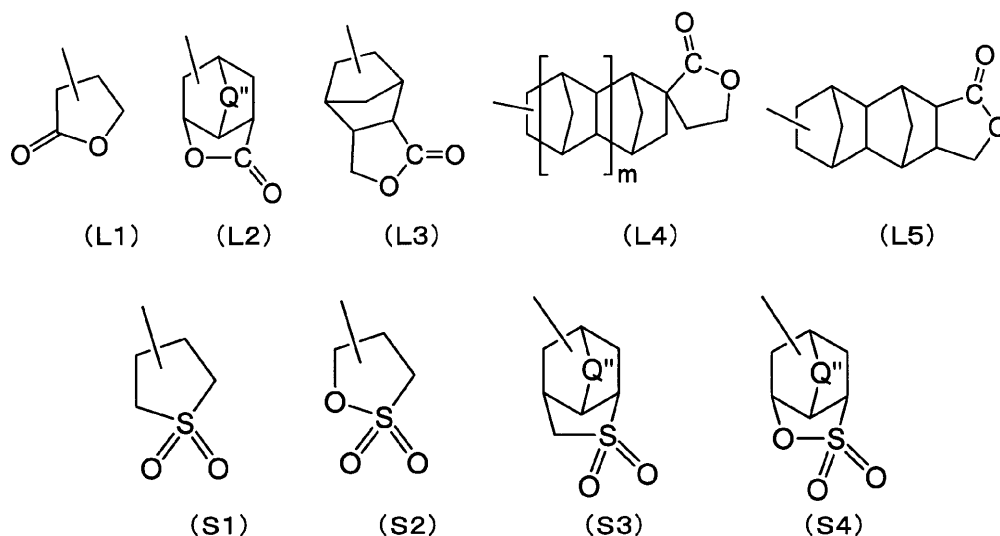
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば

50

下記式 (L1) ~ (L5)、(S1) ~ (S4) 等が挙げられる。

【0084】

【化12】



10

[式中、Q''は炭素数1~5のアルキレン基、-O-、-S-、-O-R^{9 4}-または-S-R^{9 5}-であり、R^{9 4}およびR^{9 5}はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基であり、mは0または1の整数である。]

20

【0085】

式中、Q''、R^{9 4}およびR^{9 5}におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記R^{9 1}~R^{9 3}におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記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特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

30

【0086】

本発明において、X¹は、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記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、前記(L2)~(L5)、(S3)~(S4)等が好ましい。

40

【0087】

上記の中でも、前記R^{1 4}としては、ハロゲン化アルキル基、または置換基としてX¹-Q¹-を有することが好ましい。

置換基としてX¹-Q¹-を有する場合、R^{1 4}としては、X¹-Q¹-Y³-[式中、Q¹およびX¹は前記と同じであり、Y³は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。]で表される基が好ましい。

X¹-Q¹-Y³-で表される基において、Y³のアルキレン基としては、前記Q¹で

50

挙げたアルキレン基のうち炭素数1～4のものと同様のものが挙げられる。

フッ素化アルキレン基としては、該アルキレン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基が挙げられる。

Y³として、具体的には、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ ； $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

10

【0088】

Y³としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等を挙げることができる。

20

これらの中でも、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

30

【0089】

前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

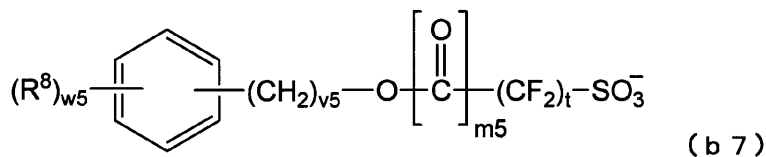
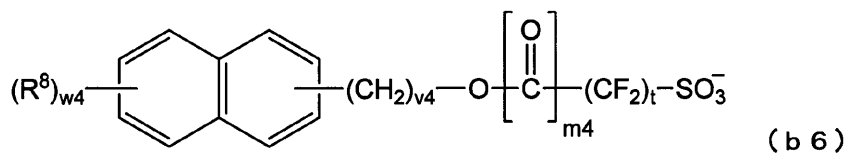
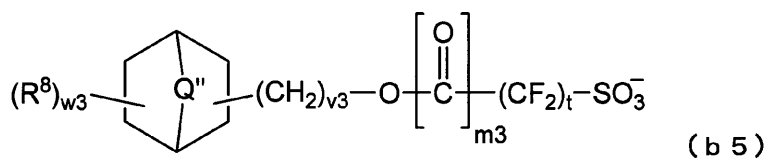
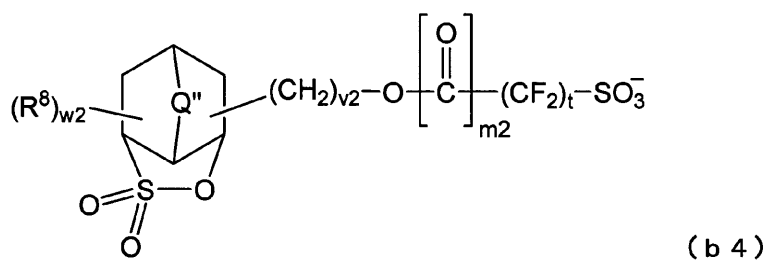
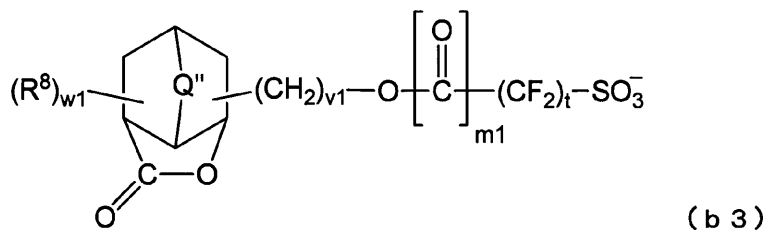
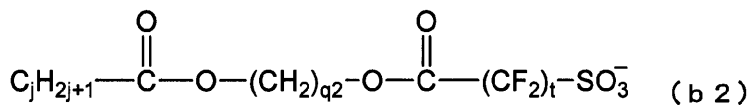
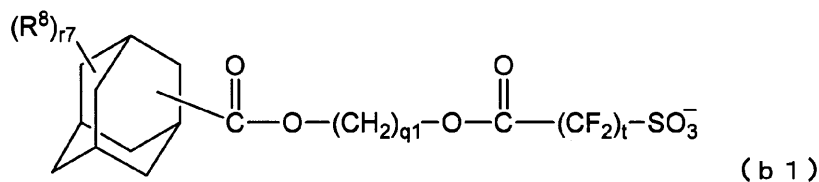
【0090】

R¹⁻⁴がX¹-Q¹-Y³-で表される基であるR¹⁻⁴-SO₃⁻の具体例としては、たとえば下記式(b1)～(b7)で表されるアニオンが挙げられる。

40

【0091】

【化 1 3】



[式中、t は 1 ～ 3 の整数であり、q 1 ～ q 2 はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数であり、r 7 は 0 ～ 3 の整数であり、j は 1 ～ 2 0 の整数であり、R⁸ は置換基であり、m 1 ～ m 5 はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、v 1 ～ v 5 はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、w 1 ～ w 5 はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、Q'' は前記と同じである。]

【0092】

R⁸ の置換基としては、前記 X¹ において、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R⁸ に付された符号 (r 7、w 1 ～ w 5) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R⁸ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0093】

10

20

30

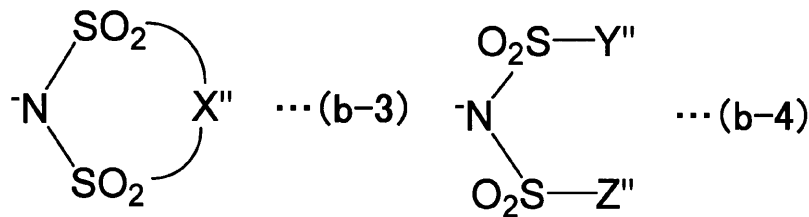
40

50

また、前記一般式 (b 1 - 1) 中、 X^- は、たとえば下記一般式 (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も挙げられる。

【0094】

【化14】



10

[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。]

【0095】

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。

20

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。

30

【0096】

また、前記一般式 (b 1 - 1) 中、 X^- は、ハロゲンアニオンでもよい。

ここで、ハロゲンアニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。

【0097】

上記のなかでも、前記一般式 (b 1 - 1) における X^- としては、一般式「 $R^{14}SO_3^-$ 」で表されるアニオンが好ましく、 R^{14} が $X^1-Q^1-Y^3-$ で表される基である上記式 (b 1) ～ (b 7) で表されるもの、 R^{14} がハロゲン化アルキル基であるものがさらに好ましく、 R^{14} がハロゲン化アルキル基であるものが特に好ましい。

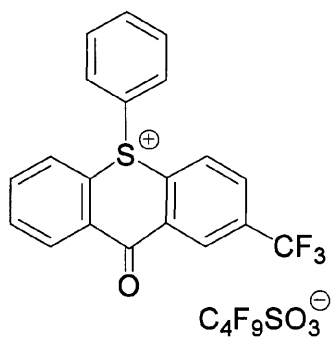
40

【0098】

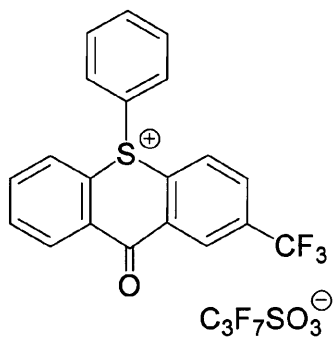
(B 1) 成分の好適な具体例を以下に挙げる。

【0099】

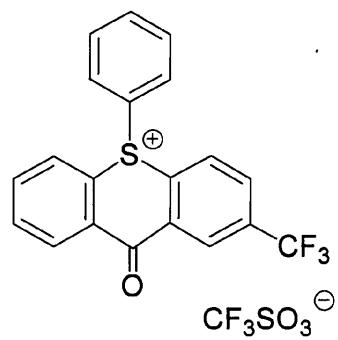
【化 1 5】



(b 1-1-1)

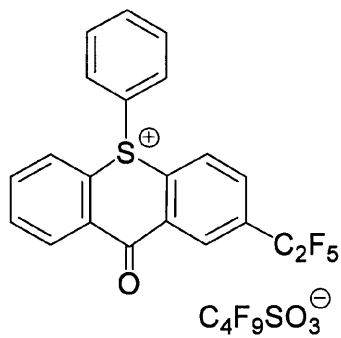


(b 1-1-2)

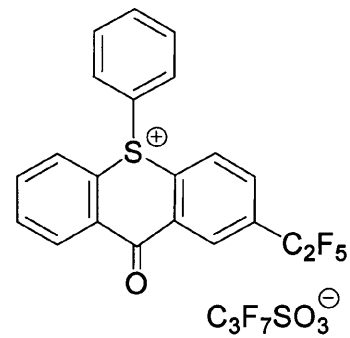


(b 1-1-3)

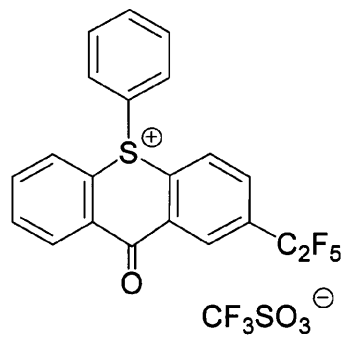
10



(b 1-1-4)

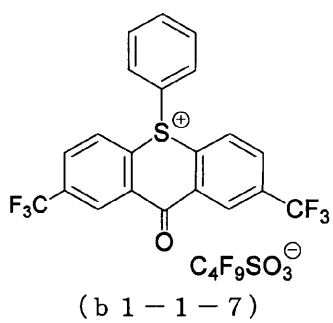


(b 1-1-5)

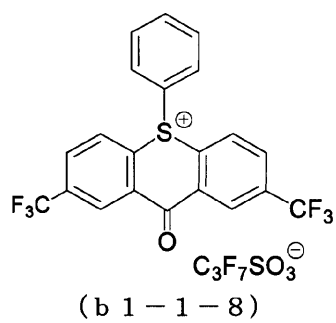


(b 1-1-6)

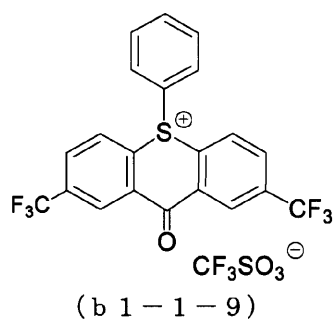
20



(b 1-1-7)



(b 1-1-8)

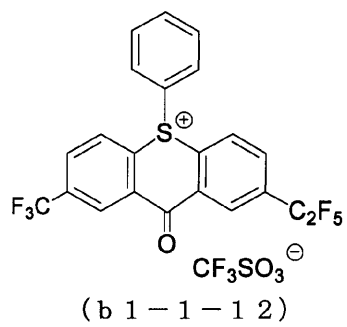
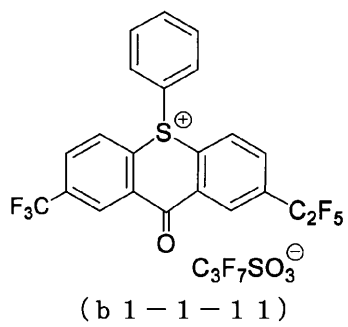
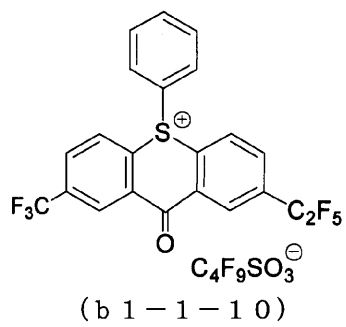


(b 1-1-9)

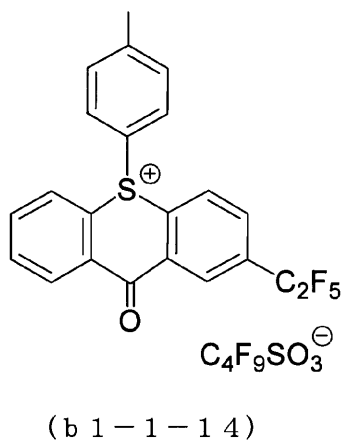
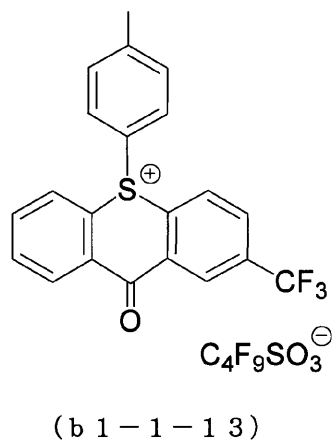
30

【 0 1 0 0 】

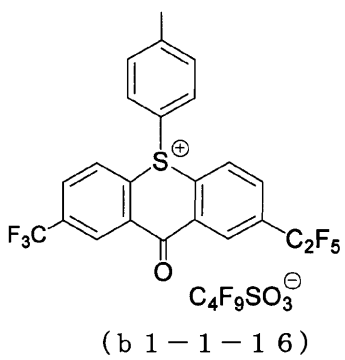
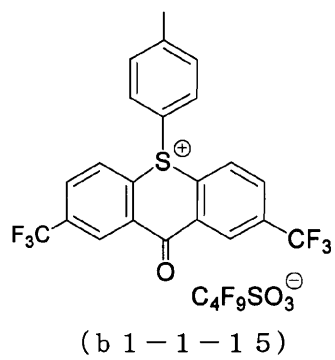
【化 1 6】



10



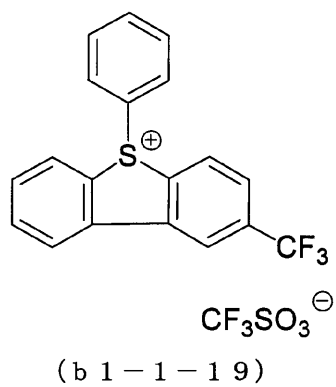
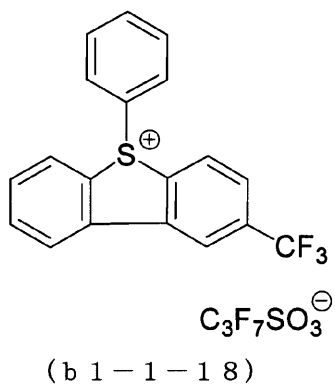
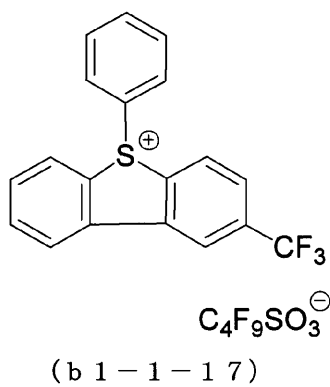
20



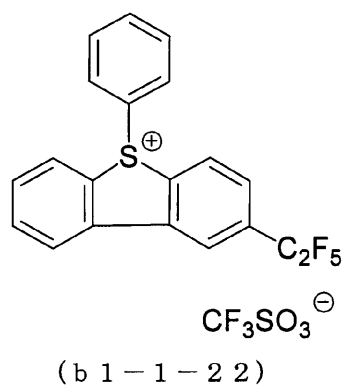
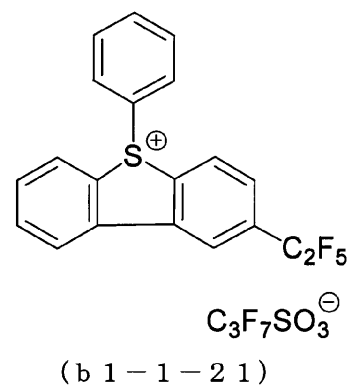
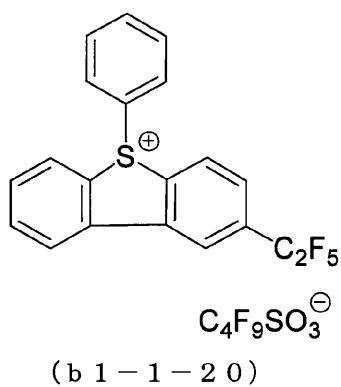
30

【 0 1 0 1】

【化 1 7】



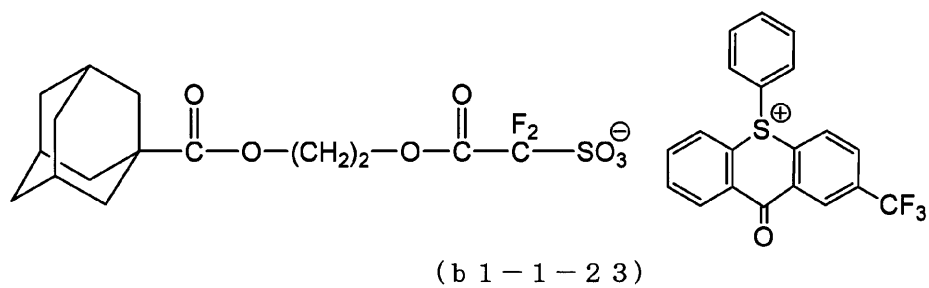
10



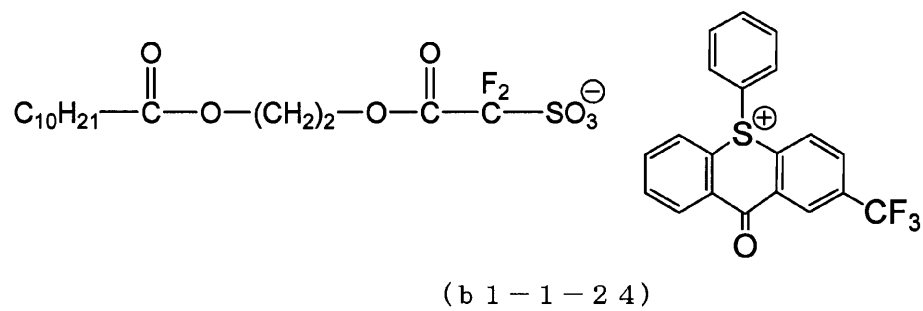
20

【 0 1 0 2】

【化 1 8】



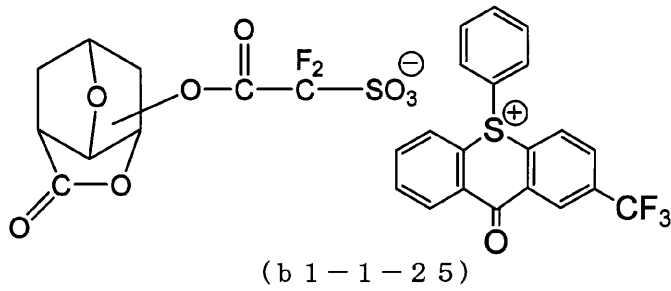
30



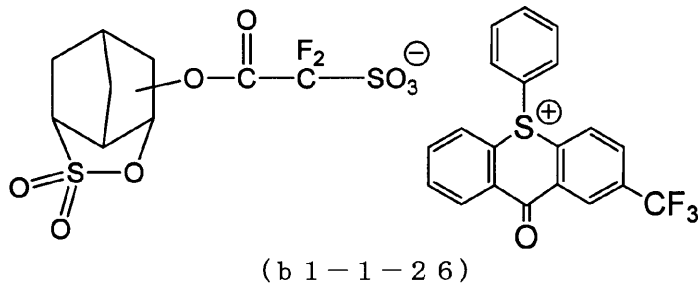
40

【 0 1 0 3】

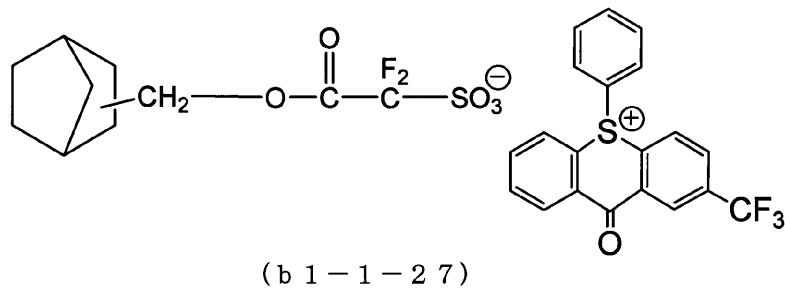
【化 19】



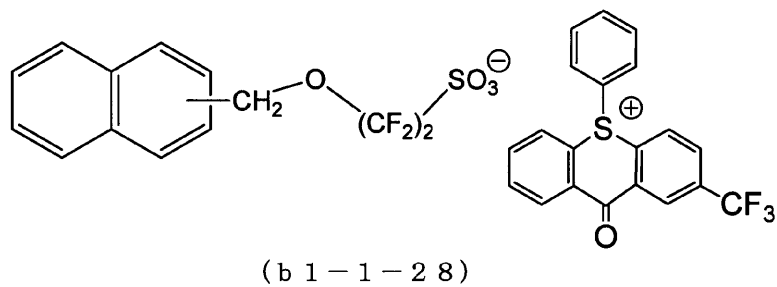
10



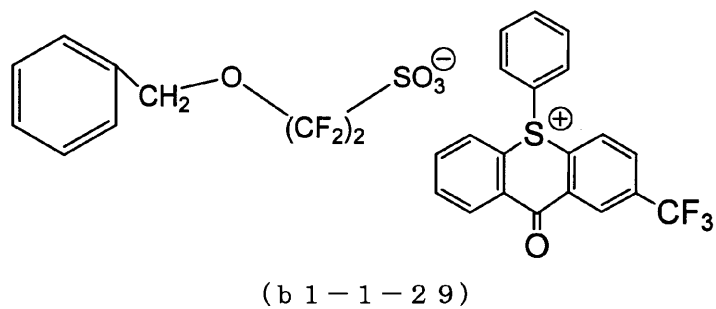
20



30



40



【0104】

(B1) 成分としては、1種を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。

(B1) 成分の含有割合は、(A) 成分の100質量部に対して0.5～60質量部の範囲内であることが好ましく、1～50質量部の範囲内であることがより好ましく、2～45質量部の範囲内であることが特に好ましい。(B1) 成分の含有割合が前記範囲の下

50

限值以上であると、レジスト組成物とした際の露光光源に対する感度がより高まる。前記範囲の上限値以下であると、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。

【0105】

また、本発明のレジスト組成物において、(B)成分中の(B1)成分の含有割合は、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、100質量%でもよい。最も好ましくは100質量%である。(B1)成分の含有割合が前記範囲の下限値以上であることにより、レジスト組成物とした際の露光光源に対する感度がより高まる。

【0106】

[(B2)成分]

本発明のレジスト組成物において、(B)成分は、上記(B1)成分に加えて、必要に応じて、上記(B1)成分以外の酸発生剤(以下「(B2)成分」という。)を含有してもよい。

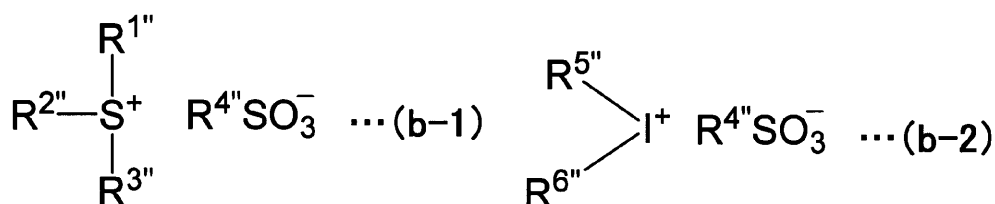
(B2)成分としては、上記(B1)成分に該当しないものであれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0107】

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)で表される化合物を用いることができる。

【0108】

【化20】



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式(b-1)における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $\text{R}^{4''}$ は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0109】

式(b-1)中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式(b-1)における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基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よ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よ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、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基であることが特に好ましく、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よ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。解像性に優れる点から、炭素数 1 ～ 5 であることが好ましい。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、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

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。

【0110】

式 (b-1) における $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて 3 ～ 10 員環を形成していることが好ましく、5 ～ 7 員環を形成していることが特に好ましい。

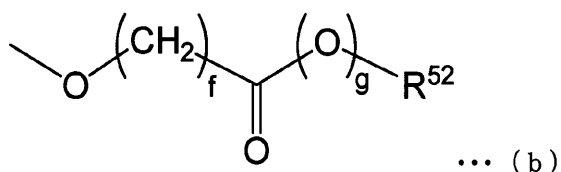
式 (b-1) における $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの 1 つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

【0111】

また、前記式 (b-1) における $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ は、下記式 (b) で表される置換基を有していてもよい。

【0112】

【化 2 1】



[式 (b) 中、 R^{52} は鎖状又は環状の炭化水素基を表し、 f は 0 又は 1 を表し、 g は 0 又は 1 を表す。]

【0113】

前記式 (b) 中、 R^{52} は、鎖状又は環状の炭化水素基を表す。

R^{52} において、当該炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

【0114】

R^{52} の脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ～ 15 の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の飽和炭化水素基、又は炭素数 2 ～ 5 の直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素基が挙げられる。

また、 R^{52} の脂肪族炭化水素基は、酸解離性基であってもよい。酸解離性基は、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挙げることができ、例えば、第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基や、アセタール型酸解離性溶解抑制基等である。

【0115】

R^{5 2}において、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、酸素原子(=O)、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0116】

環状の飽和炭化水素基としては、環状の飽和炭化水素基としては、多環式基又は単環式基のいずれでもよく、炭素数3～20の環状の飽和炭化水素基が挙げられ、例えば、モノシクロアルカン、ポリシクロアルカン(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等)から1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタ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等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。

10

該環状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基を有するものとしては、たとえば当該環状の飽和炭化水素基における環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されたもの(前者)でもよく、当該環状の飽和炭化水素基における環に結合した水素原子が置換基で置換されたもの(後者)でもよい。

前者の例としては、前記モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカン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複素シクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。また、前記環の構造中にエステル結合($-C(=O)-O-$)を有していてもよい。具体的には、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基等のラクトン含有単環式基や、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン若しくはテトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基等のラクトン含有多環式基等が挙げられる。

20

後者の例における置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基が有してもよい置換基として挙げたものと同様のもの、アルキル基が挙げられる。かかる置換基としてのアルキル基は、炭素数1～5の低級アルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。このアルキル基が結合する前記環を構成する炭素原子は、上記一般式(b1-0)で表される置換基における $-C(=O)-(O)g-$ の末端と結合していることが好ましい。

【0117】

R^{5 2}において、直鎖状の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。

30

分岐鎖状の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

該直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0118】

R^{5 2}の芳香族炭化水素基としては、上記X¹における芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0119】

40

上記のなかでも、R^{5 2}は環状の炭化水素基であることが好ましく、環状の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、環状の飽和炭化水素基であることがさらに好ましい。

【0120】

R⁴は、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

前記直鎖状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R¹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～

50

10であることが最も好ましい。

前記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。

また、該フッ素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フッ素化アルキル基（パーフルオロアルキル基）が、酸の強度が強くなるので好ましい。

R^4 ”としては、直鎖状もしくは環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

また、 R^4 ”は置換基を有していてもよく、該置換基としては、上記 R^{1-4} ”についての説明において例示した置換基と同様のものが挙げられる。

10

【0121】

式（b-2）中、 R^5 ”～ 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 ”～ R^6 ”のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 R^5 ”～ R^6 ”のすべてがアリール基であることが好ましい。

R^5 ”～ 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 ”～ 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 ”～ R^6 ”は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

20

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；1-フェニルテトラヒドロチオフェ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；1-（4-メチルフェニル）テトラヒドロチオフェ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；1-（3, 5-ジ

30

40

50

メチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェ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；1-(4-メトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェ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；1-(4-エトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェ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；1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェ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；1-フェニルテトラヒドロチオピラ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；1-(4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオピラ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；1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオピラ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；1-(4-メチルフェニル) テトラヒドロチオピラ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等が挙げられる。

また、これらのオニウム塩のアニオン部を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、上記式(b1)～(b7)で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0123】

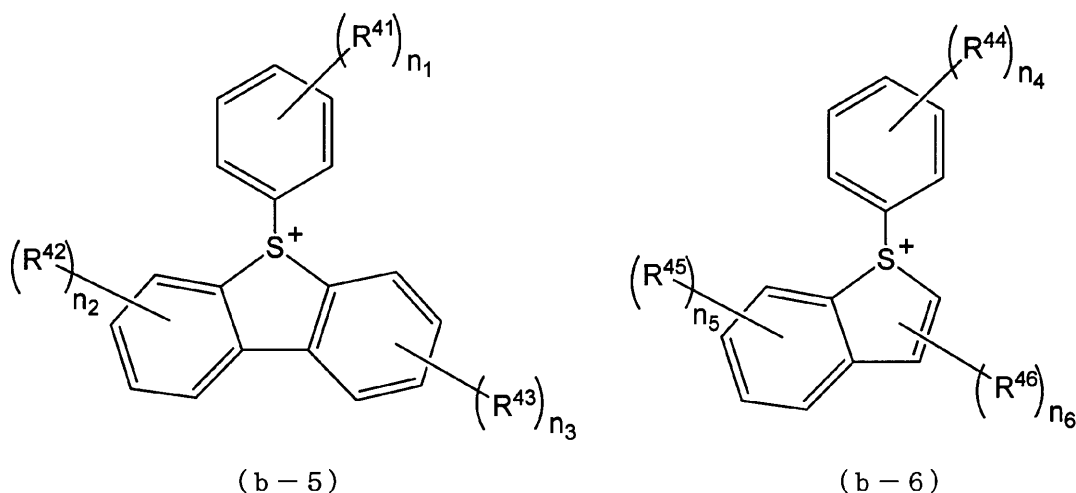
また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を上記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)におけるカチオン部と同様)。

【0124】

また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオンをカチオン部に有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

【0125】

【化22】



[式中、 $R^{41} \sim R^{46}$ 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； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数である。]

【0126】

$R^{41} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数1～5の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、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子が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。

$R^{4\ 1} \sim R^{4\ 6}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{4\ 1} \sim R^{4\ 6}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_1 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1であり、さらに好ましくは0である。

n_2 および n_3 は、好ましくはそれぞれ独立して0又は1であり、より好ましくは0である。

n_4 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

n_5 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_6 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

【0127】

式(b-5)または(b-6)で表されるカチオンをカチオン部に有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。

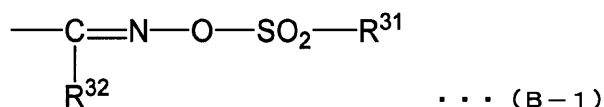
かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式(b-1)または(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部($R^{4\ }SO_3^-$)等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン等が挙げられる。これらの中でも、フッ素化アルキルスルホン酸イオンが好ましく、炭素数1～4のフッ素化アルキルスルホン酸イオンがより好ましく、炭素数1～4の直鎖状のパーフルオロアルキルスルホン酸イオンが特に好ましい。具体例としては、トリフルオロメチルスルホン酸イオン、ヘptaフルオロ-*n*-プロピルスルホン酸イオン、ノナフルオロ-*n*-ブチルスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0128】

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。

【0129】

【化23】



(式(B-1)中、 $R^{3\ 1}$ 、 $R^{3\ 2}$ はそれぞれ独立に有機基を表す。)

【0130】

$R^{3\ 1}$ 、 $R^{3\ 2}$ 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。

$R^{3\ 1}$ の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しく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よい。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、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

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 が特に好ましく、炭素数 1～4 が最も好ましい。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（以下、ハロゲン化アルキル基ということがある）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、水素原子の一部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。

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。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、水素原子の一部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。

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。

【0131】

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。

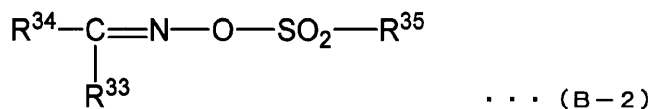
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1～8 のアルキル基、または炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0132】

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。

【0133】

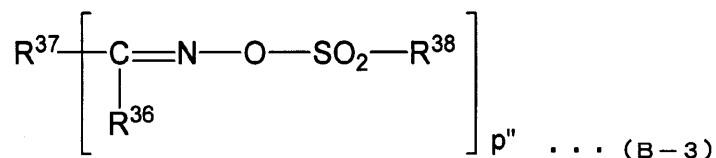
【化24】



〔式（B-2）中、 R^{33} 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。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} 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。〕

【0134】

【化25】



〔式（B-3）中、 R^{36} 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。 R^{37} は 2 または 3 価の芳香族炭化水素基である。 R^{38} 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。〕

【0135】

前記一般式（B-2）において、 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。

R^{33} 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^{33} 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%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

【0136】

R^{34} 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、アントリル(anthryl)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、及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、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。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。

【0137】

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。

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、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、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特に好ましい。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。

【0138】

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個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。

【0139】

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)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-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 -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニ

ルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-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ニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-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*-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*-メト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*-メト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romoフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

10

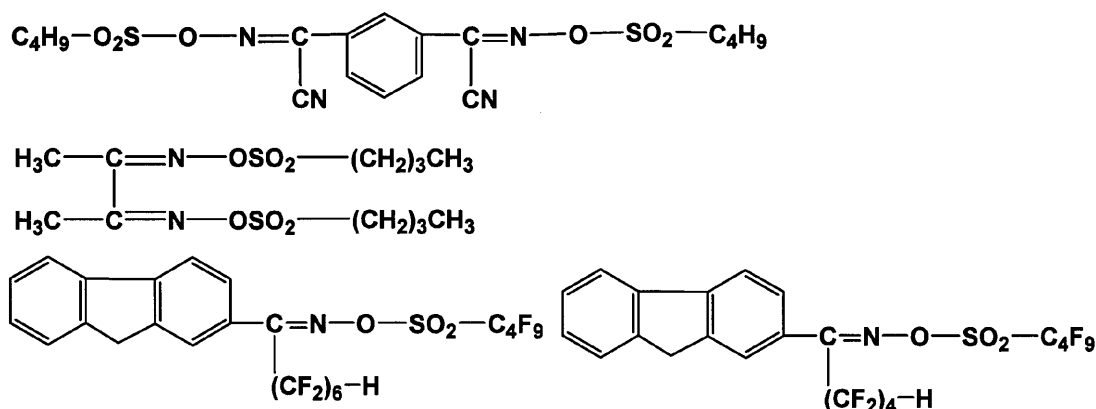
20

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、国際公開第04/074242号パンフレット（65～85頁目のExample 1～40）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。

【0140】

【化26】



30

40

【0141】

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

50

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 1 1－3 2 2 7 0 7 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。

10

【0142】

（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。

【0143】

本発明のレジスト組成物における（B）成分全体の総含有量は、（A）成分 100 質量部に対し、1～70 質量部が好ましく、5～60 質量部がより好ましく、10～50 質量部が最も好ましい。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。

【0144】

<（D）成分>

20

本発明のレジスト組成物は、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物成分（D）（以下「（D）成分」という。）を含有することが好ましい。

この（D）成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記（B）成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、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ればよく、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。脂肪族アミンとは、1 つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が 1～12 であることが好ましい。

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 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。

30

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 －ヘプチルアミン、トリ－ n －ペンチルアミン、トリ－ n －ヘキシルアミン、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、トリイソプロパノールアミン、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さらに好ましく、トリ－ n －オクチルアミンが最も好ましい。

40

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－ジアザビシクロ〔4．3．0〕－5－ノネン、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕－7－ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1，4－ジアザビシクロ〔2．2．2

50

」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用いてもよい。

本発明においては、中でも(D)成分として炭素数5～10のトリアルキルアミンを用いることが好ましい。

(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。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

【0145】

<任意成分>

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

【0146】

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。

【0147】

[(S)成分]

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下「(S)成分」という。)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*-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、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

10

20

30

40

50

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や、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、ペンチルベンゼン、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。

10

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）、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。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。

20

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。

（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。

【0148】

以上説明した、本発明のレジスト組成物は、従来知られていない新規なものである。

本発明のレジスト組成物によれば、EUV（極紫外線）等の露光光源に対する感度に優れており、高感度化を図ることができる。そのため、本発明のレジスト組成物は、特に、露光光源としてEUVを用いてレジスト膜を露光する工程に用いられるレジスト組成物として好適なものである。

30

【0149】

近年、レジストパターンの微細化が進むなか、たとえば電子線やEUVによるリソグラフィでは、レジスト材料に対して「高感度化」が最も求められる特性の一つに挙げられる。

上述したような従来のオニウム塩系酸発生剤を含有するレジスト組成物においては、EUV等の露光光源に対する感度が十分に高いとはいえず、また、高感度化が困難であり、しかも高感度化を図った場合には解像性やリソグラフィ特性が低下しやすい問題がある。

40

本発明のレジスト組成物は、前記一般式（b1-1）で表される化合物からなる酸発生剤（B1）を含む酸発生剤成分（B）を含有する。（B1）成分は、ベンゼン環を含む特定の構造をもち、当該ベンゼン環に、置換基として「フッ素原子を有する有機基」が置換した構造を有する。該置換基を有することにより、解像性やリソグラフィ特性を良好に保ったまま、レジスト組成物の高感度化を可能にすることができたと推測される。

【0150】

また、本発明のレジスト組成物においては、上述した、構成単位（a1）と構成単位（a2）とを有する（A1）成分と、酸発生剤（B1）とを組み合わせることで、露光光源に対して高い感度が得られやすい。したがって、かかる（A1）成分と酸発生

50

剤（B1）とを併用するレジスト組成物は、電子線やEUVによるリソグラフィー用として特に好適であり、そのなかでもEUVによるリソグラフィー用として好適である。

【0151】

《レジストパターン形成方法》

本発明の第二の態様であるレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明の第一の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベーク（ポストアプライベーク（PAB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えば電子線描画機などにより、電子線（EB）を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いてアルカリ現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記アルカリ現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

【0152】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）が挙げられる。

【0153】

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エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUVに対してより有効であり、EBまたはEUVに対して特に有効である。

【0154】

レジスト膜の露光は、空気や窒素等の不活性ガス中で行う通常の露光（ドライ露光）であってもよく、液浸露光であってもよい。

液浸露光では、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、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）で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト膜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、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）することによって実施できる。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ当該浸漬露光によって露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい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、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 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 $70 \sim 180^\circ C$ のものが好ましく、 $80 \sim 160^\circ C$ 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-テトラヒドロフラン) (沸点 $102^\circ C$)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 $174^\circ C$)を挙げることができる。

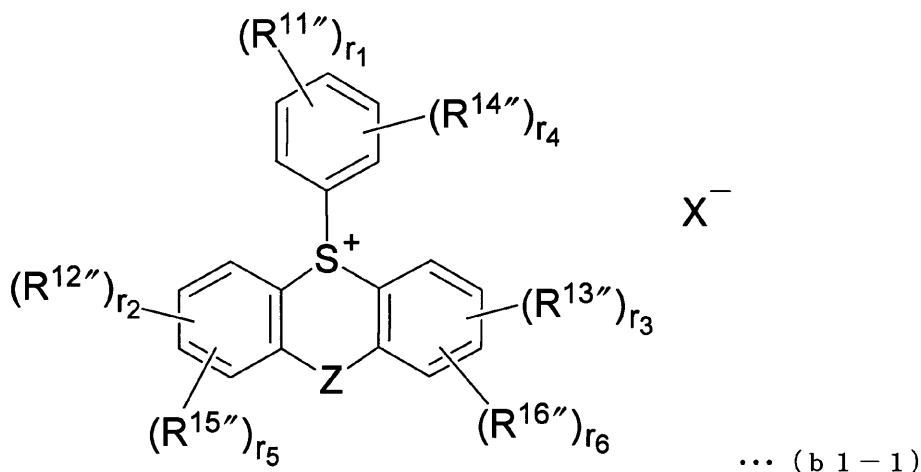
【0155】

《化合物》

本発明の第三の態様である化合物は、下記一般式(b1-1)で表される化合物であり、上述した本発明の第一の態様であるレジスト組成物の(B)成分に含有される(B1)成分と同じものである。

【0156】

【化27】



[式中、Zは単結合又は2価の連結基であり； $R^{11''} \sim R^{13''}$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基を表し、 $r_1 \sim r_3$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_2 + r_3$ は0とにならない。 $R^{14''} \sim R^{16''}$ 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、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $r_4 \sim r_6$ はそれぞれ独立して0～3の整数である。ただし、 $r_1 + r_4$ は5以下であり、 $r_2 + r_5$ および $r_3 + r_6$ はそれぞれ4以下である。 $R^{11''} \sim R^{16''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して環を形成してもよい。複数の $R^{11''} \sim R^{16''}$ が存在する場合、それぞれの $R^{11''} \sim R^{16''}$ は同じであっても異なってもよい。 X^- はアニオンである。]

【0157】

本発明の化合物についての説明は、上記(B1)成分についての説明と同じである。

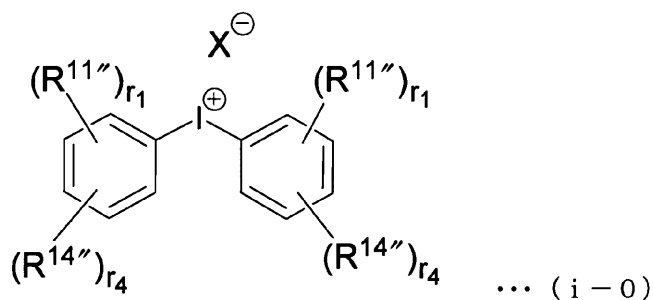
【0158】

(化合物の製造方法)

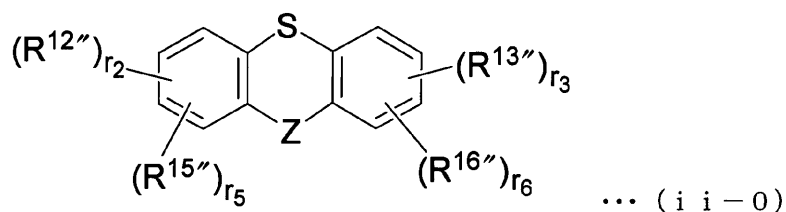
本発明の第三の態様である化合物は、たとえば、下記一般式(i-0)で表される化合物(i')と、下記一般式(ii-0)で表される化合物(ii')とを反応させることにより製造できる。

【 0 1 5 9 】

【 化 2 8 】



10



【 0 1 6 0 】

20

前記式 (i-0) 中、 $R^{11''}$ 、 $R^{14''}$ 、 r_1 、 r_4 及び X^- は、それぞれ、前記一般式 (b1-1) 中の $R^{11''}$ 、 $R^{14''}$ 、 r_1 、 r_4 及び X^- と同じである。

前記式 (ii-0) 中、 $R^{12''}$ 、 $R^{13''}$ 、 $R^{15''}$ 、 $R^{16''}$ 、 r_2 、 r_3 、 r_5 及び r_6 は、それぞれ、前記一般式 (b1-1) 中の $R^{12''}$ 、 $R^{13''}$ 、 $R^{15''}$ 、 $R^{16''}$ 、 r_2 、 r_3 、 r_5 及び r_6 と同じである。

【 0 1 6 1 】

化合物 (i') と化合物 (ii') とは、たとえば、これらの化合物を、クロロベンゼン、ヨードベンゼン等の溶媒に溶解し、攪拌する等により反応させることができる。

反応温度は、80～130℃程度が好ましく、90～120℃程度がより好ましい。

反応時間は、化合物 (i') と化合物 (ii') との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、0.5～30時間が好ましく、1～20時間がより好ましい。

上記反応における化合物 (ii') の使用量は、通常、化合物 (i') 1モルに対して、0.5～2モル程度が好ましい。

化合物 (ii') は、たとえば市販品から適宜選択できる。

【 0 1 6 2 】

上記のようにして得られる本発明の化合物の構造は、 ^1H -核磁気共鳴 (NMR) スペクトル法、 ^{13}C -NMRスペクトル法、 ^{19}F -NMRスペクトル法、赤外線吸収 (IR) スペクトル法、質量分析 (MS) 法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

【 0 1 6 3 】

上述した本発明の化合物は、レジスト組成物用の酸発生剤として有用である新規な化合物であり、酸発生剤としてレジスト組成物に配合することができる。

【 0 1 6 4 】

≪ 酸発生剤 ≫

本発明の第四の態様である酸発生剤は、前記一般式 (b1-1) で表される化合物からなるものである。

当該酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤、たとえば上記本発明の第一の態様であるレジスト組成物の酸発生剤成分 (B) として有用である。

【 実施例 】

【 0 1 6 5 】

50

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0166】

<基材成分(A)>

実施例2～3、比較例1～6および参考例1において、それぞれ(A)成分として用いた樹脂(A1-11-1)は、下記合成例に示す方法により合成した。

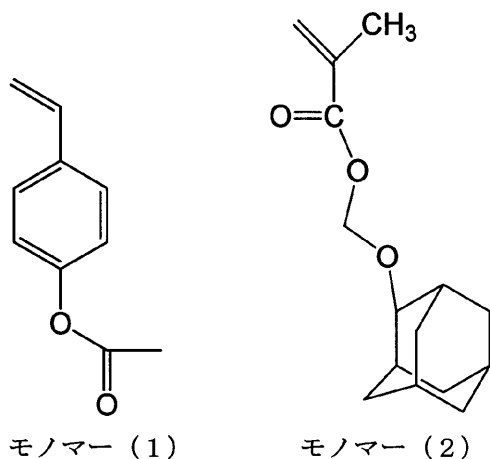
【0167】

[合成例1：樹脂(A1-11-1)の合成]

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、モノマー(1)/モノマー(2)=3/1(モル比)とを仕込んだ単量体PGMEA溶液を、滴下装置を用い、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、THFに溶解した後、該溶解液に80質量%ヒドラジン水溶液を滴下し、25℃で1時間攪拌した。反応終了後、大量の水中に滴下して析出物を得た。該析出物を濾別、洗浄、および減圧下、50℃で約40時間乾燥することにより、樹脂(A1-11-1)を得た。

【0168】

【化29】



【0169】

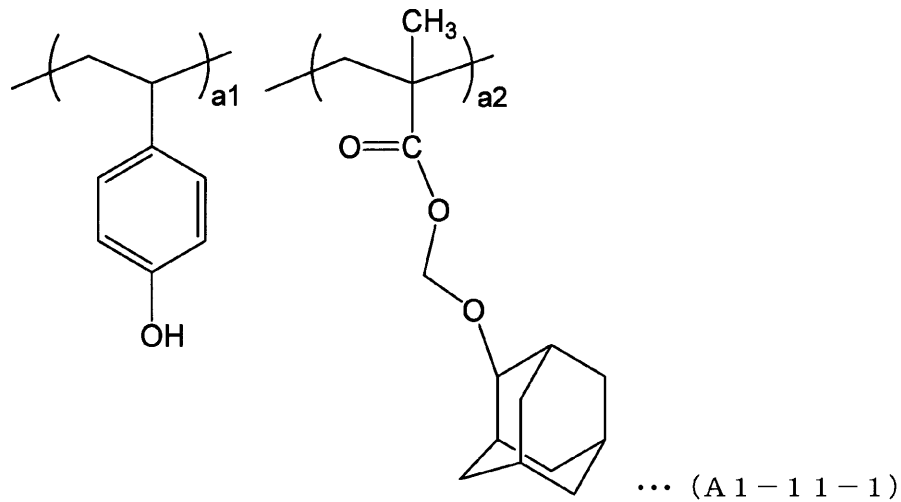
樹脂(A1-11-1)の構造を下記に示す。

なお、下記樹脂(A1-11-1)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符号は、共重合体中の各構成単位の割合(モル%)を示す。

【0170】

【化 3 0】



10

[a 1 / a 2 = 7 0 / 3 0 (モル比) ; Mw 1 0 0 0 0、Mw / Mn 1. 8]

【 0 1 7 1 】

< 酸発生剤成分 (B) >

実施例 2 ～ 3 において、(B) 成分として用いた化合物 (b 1 - 1 - 1) からなる酸発生剤は、下記実施例 1 に示す方法により合成した。 20

また、実施例 3 および参考例 1 において、(B) 成分として用いた化合物 (X) からなる酸発生剤は、下記合成例 2 ～ 4 に示す方法により合成した。

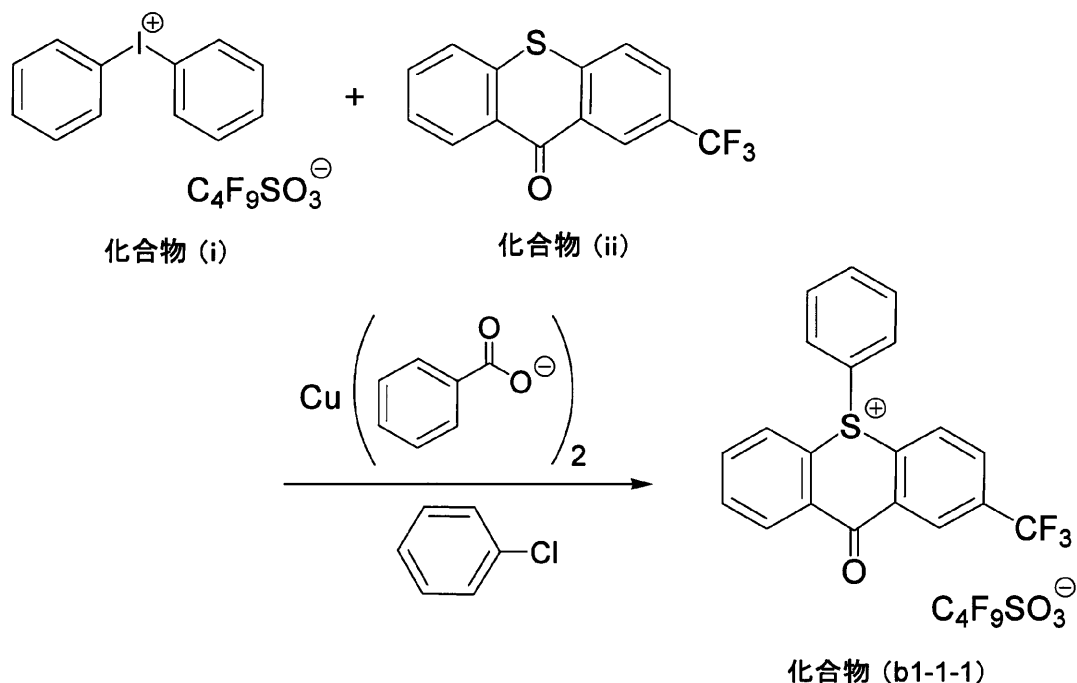
【 0 1 7 2 】

[実施例 1 : 化合物 (b 1 - 1 - 1) の合成]

Diphenyliodonium Perfluorobutanesulfonate (化合物 (i)) 6. 38 g と、2 - (トリフルオロメチル) チオキサンテン-9-オン (化合物 (ii)) 2. 80 g と、安息香酸銅 (II) 0. 087 g とを、クロロベンゼン 10 g に溶解し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、クロロベンゼンを減圧留去し、そこへジクロロメタン 19. 98 g を添加して溶解し、希アンモニア洗浄、水洗を行った。そのジクロロメタン溶液を n - ヘキサン 99. 13 g へ滴下し、析出した粉体をろ過・乾燥することによって目的物である化合物 (b 1 - 1 - 1) 2. 3 g を得た。 30

【 0 1 7 3 】

【化 3 1】



10

20

【0174】

得られた化合物 (b 1 - 1 - 1) について、 ^1H -NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

^1H -NMR (DMSO、400MHz) : δ (ppm) = 8.76 (s, 1H, ArH), 8.59-8.64 (m, 1H, ArH), 8.42 (t, 2H, ArH), 8.03-8.19 (m, 5H, ArH), 7.81 (t, 1H, ArH), 7.69 (t, 2H, ArH) .

^{19}F -NMR (DMSO、376MHz) : δ (ppm) = -62.1, -80.5, -114.9, -121.4, -125.7 .

上記分析の結果から、得られた化合物 (b 1 - 1 - 1) が、前記反応式において化合物 (b 1 - 1 - 1) を示す化学式の構造を有することが確認できた。

30

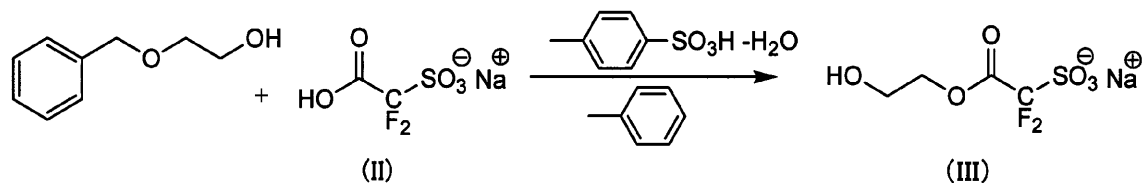
【0175】

[合成例 2 : 化合物 (III) の合成]

化合物 (II) 4.34 g (純度 : 94.1%) と、2-ベンジルオキシエタノール 3.14 g と、トルエン 43.4 g とを仕込み、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.47 g を添加し、105℃で20時間還流した。反応液を濾過し、濾物にヘキサン 20 g を添加し、攪拌した。再度濾過し、濾物を乾燥することにより化合物 (III) 1.41 g (収率 : 43.1%) を得た。

【0176】

【化 3 2】



40

【0177】

得られた化合物 (III) について、NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

^1H -NMR (DMSO-d₆、400MHz) : δ (ppm) = 4.74-4.83

50

(t, 1H, OH)、4.18–4.22 (t, 2H, H^a)、3.59–3.64 (q, 2H, H^b)。

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, 376 MHz) : δ (ppm) = -106.6。

上記分析の結果から、得られた化合物 (III) が、前記反応式において化合物 (II) を示す化学式の構造を有することが確認できた。

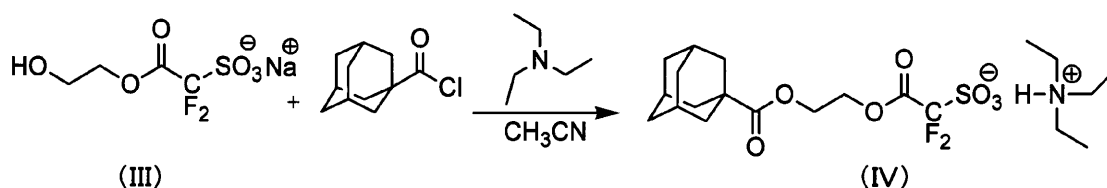
【0178】

[合成例3：化合物 (IV) の合成]

化合物 (III) 1.00 g およびアセトニトリル 3.00 g に対し、1-アダマンタンカルボニルクロライド 0.82 g およびトリエチルアミン 0.397 g を氷冷下滴下した。滴下終了後、室温で20時間攪拌し、濾過した。ろ液を濃縮乾固し、ジクロロメタン 30 g に溶解させ水洗を3回行った。有機層を濃縮乾燥することにより化合物 (IV) 0.82 g (収率：41%) を得た。

【0179】

【化33】



【0180】

得られた化合物 (IV) について、NMRによる分析を行った。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) : δ (ppm) = 8.81 (s, 1H, H^c)、4.37–4.44 (t, 2H, H^d)、4.17–4.26 (t, 2H, H^e)、3.03–3.15 (q, 6H, H^b)、1.61–1.98 (m, 15H, Adamantane)、1.10–1.24 (t, 9H, H^a)。

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, 376 MHz) : δ (ppm) = -106.61。

上記分析の結果から、得られた化合物 (IV) が、前記反応式において化合物 (IV) を示す化学式の構造を有することが確認できた。

【0181】

[合成例4-1：化合物 (V) の合成]

20℃以下で制御したメタンスルホン酸 60.75 g に対し、酸化リン 8.53 g と、2,5-ジメチルフェノール 8.81 g と、ジフェニルスルホキシド 12.2 g とを少量ずつ添加した。温度を15～20℃で制御しながら30分間熟成した後、40℃まで昇温し、2時間熟成した。その後、15℃以下に冷却した純水 109.35 g に反応液を滴下した。滴下終了後、ジクロロメタン 54.68 g を加え、攪拌後、ジクロロメタン層を回収した。別容器に20～25℃のヘキサン 386.86 g を仕込み、ジクロロメタン層を滴下した。滴下終了後、20～25℃で30分間熟成した後、ろ過することによって目的とする化合物 (V) 17.14 g (収率70.9%) を得た。

【0182】

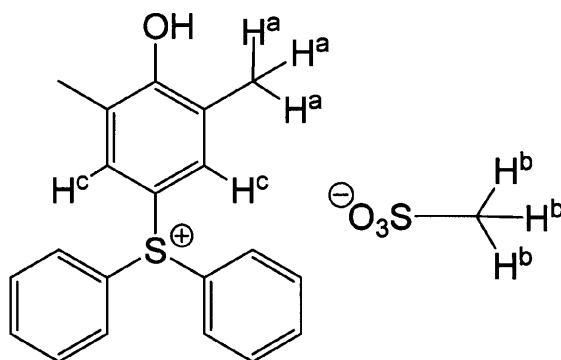
得られた化合物 (V) について、NMRによる分析を行った。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz) : δ (ppm) = 7.61–7.72 (m, 10H, phenyl)、7.14 (s, 2H, H^c)、3.12 (s, 3H, H^b)、2.22 (s, 6H, H^a)。

上記分析の結果から、得られた化合物 (V) が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0183】

【化 3 4】



10

【0184】

[合成例 4-2：化合物 (VI) の合成]

化合物 (V) 4 g をジクロロメタン 79.8 g に溶解させた。溶解を確認した後、炭酸カリウム 6.87 g を添加し、プロモ酢酸メチルアダマンタン 3.42 g を添加した。還流下、24 時間反応後、ろ過、水洗浄を行い、ヘキサンで晶析した。得られた粉体を減圧乾燥することによって目的とする化合物 (VI) 3.98 g (収率 66%) を得た。

【0185】

得られた化合物 (VI) について、NMR による分析を行った。

20

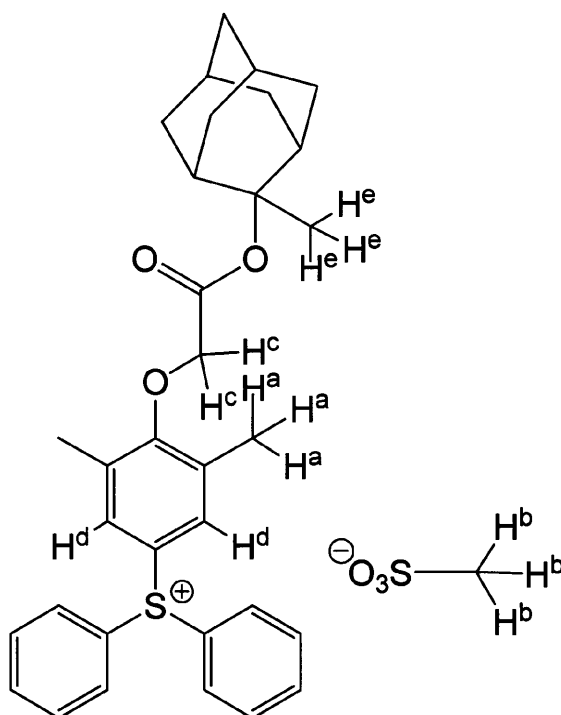
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) = 7.83–7.86 (m, 4H, Phenyl), 7.69–7.78 (m, 6H, Phenyl), 7.51 (s, 2H, H^d), 4.46 (s, 2H, H^c), 2.39 (s, 6H, H^a), 2.33 (s, 2H, Adamantan), 2.17 (s, 2H, Adamantane), 1.71–1.98 (m, 11H, Adamantane), 1.68 (s, 3H, H^b), 1.57–1.61 (m, 2H, Adamantane)。

上記分析の結果から、得られた化合物 (VI) が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0186】

【化 3 5】

30



40

50

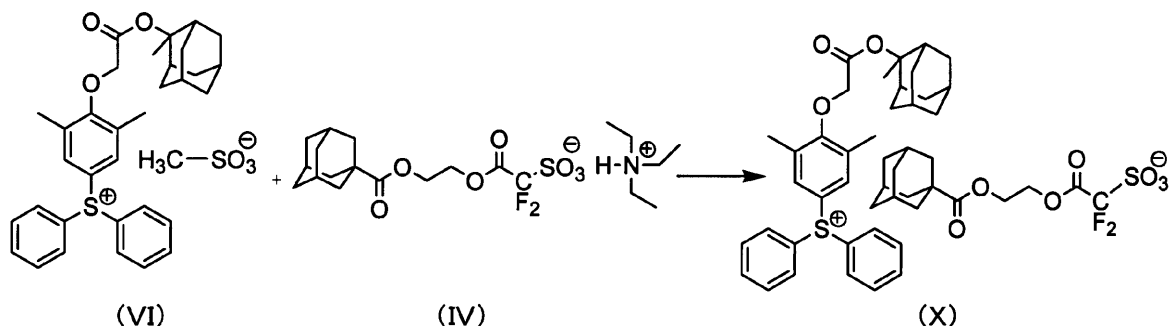
【0187】

[合成例4-3：化合物(X)の合成]

化合物(VI) 4.77 gを、ジクロロメタン23.83 gと水23.83 gに溶解した後、化合物(IV) 3.22 gを添加した。1時間攪拌後、分液処理にて有機層を回収し、水3.84 gで水洗浄を3回行った。得られた有機層を濃縮乾固することにより化合物(X) 4.98 g(収率87%)を得た。

【0188】

【化36】



10

【0189】

得られた化合物(X)について、NMRによる分析を行った。

20

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) : δ (ppm) = 7.76–7.88 (m, 10H, Phenyl), 7.62 (s, 2H, Phenyl), 4.64 (s, 2H, H^b), 4.43–4.44 (t, 2H, H^e), 4.22–4.23 (t, 2H, H^d), 1.51–2.36 (m, 38H, Adamantane + H^a + H^c)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6 , 376 MHz) : δ (ppm) = -106.7。

上記分析の結果から、得られた化合物(X)が、前記反応式において化合物(X)を示す化学式の構造を有することが確認できた。

【0190】

<レジスト組成物の調製>

(実施例2～3、比較例1～6、参考例1)

30

表1に示す各成分を混合し、溶解してポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0191】

【表 1】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(S)成分
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [27.3]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
比較例2	(A)-1 [100]	(B)-2 [28.2]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
比較例3	(A)-1 [100]	(B)-3 [27.3]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
比較例4	(A)-1 [100]	(B)-4 [28.1]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
比較例5	(A)-1 [100]	(B)-5 [30.6]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
比較例6	(A)-1 [100]	(B)-6 [28.0]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
実施例2	(A)-1 [100]	(B)-7 [31.9]	-	(D)-1 [2.0]	(S)-1 [5000]
実施例3	(A)-1 [100]	(B)-7 [2.5]	(B)-8 [30.8]	(D)-1 [1.6]	(S)-1 [5000]
参考例1	(A)-1 [100]	-	(B)-8 [34.2]	(D)-1 [1.6]	(S)-1 [5000]

10

20

【0192】

表1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。

(A)-1：前記樹脂（A1-11-1）。

(B)-1：下記化学式（b2-1-1）で表される化合物。

(B)-2：下記化学式（b2-1-2）で表される化合物。

(B)-3：下記化学式（b2-5-1）で表される化合物。

(B)-4：下記化学式（b2-5-2）で表される化合物。

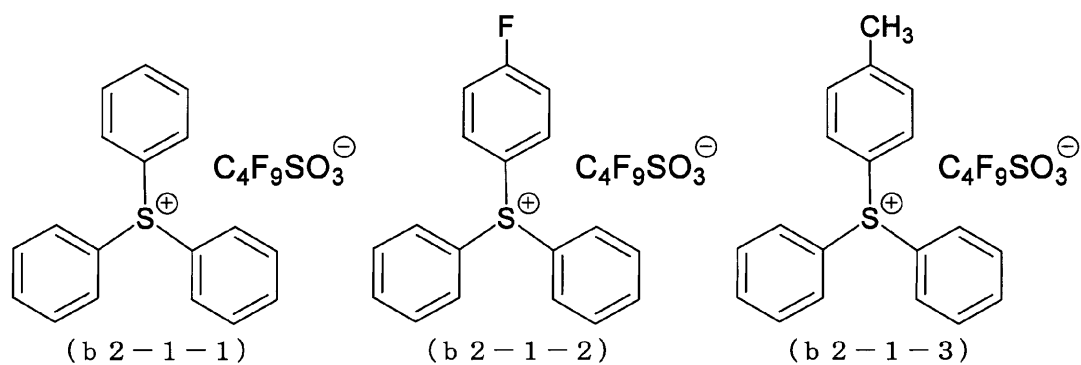
(B)-5：下記化学式（b2-2-1）で表される化合物。

(B)-6：下記化学式（b2-1-3）で表される化合物。

30

【0193】

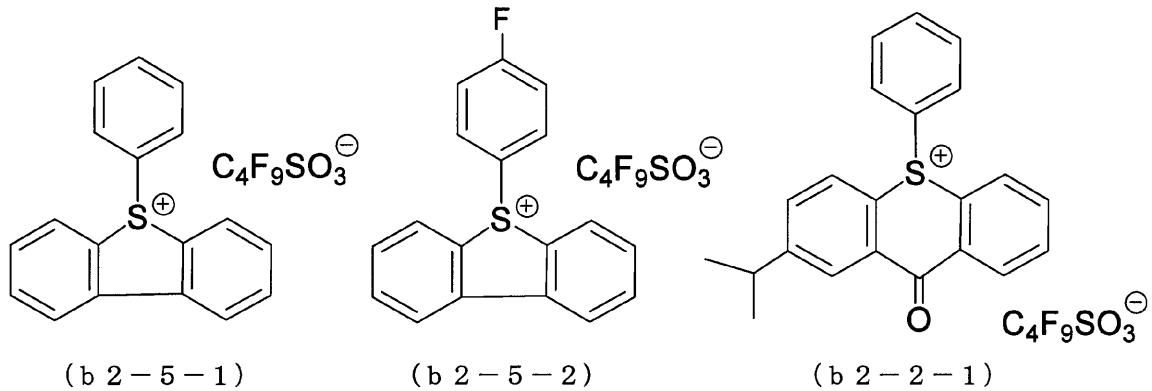
【化37】



40

【0194】

【化 3 8】



10

【0 1 9 5】

(B) - 7 : 前記化合物 (b 1 - 1 - 1)。

(B) - 8 : 前記化合物 (X)。

(D) - 1 : トリ-*n*-オクチルアミン。

(S) - 1 : P G M E A / P G M E = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

【0 1 9 6】

<レジストパターンの形成>

20

[感度・解像性]

得られたポジ型のレジスト組成物を用いて解像性の評価を行った。

各例のポジ型レジスト組成物を、90℃にて30秒間のヘキサメチルジシラザン (H M D S) 処理を施した8インチシリコン基板上に、スピンナーを用いて均一にそれぞれ塗布し、表2に示す温度にて60秒間のバーク処理 (P A B) を行ってレジスト膜 (膜厚60 nm) を成膜した。

該レジスト膜に対し、電子線描画機 H L - 8 0 0 D (V S B) (H i t a c h i 社製) を用い、加速電圧70 keVにて描画 (露光) を行い、表2に示す温度にて60秒間のバーク処理 (P E B) を行い、さらに23℃にてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) の2.38質量%水溶液 (商品名: N M D - 3、東京応化工業 (株) 製) を用

30

いて30秒間の現像を行った後、純水にて15秒間リンスして、ラインアンドスペース (L / S) パターンを形成した。

このとき、100 nmのL / Sパターンが1 : 1に形成される露光量 (E o p ; $\mu C / c m ^ 2$) を求めた。結果を表2に示す。

【0 1 9 7】

【表 2】

	PAB (°C)	PEB (°C)	Eop ($\mu C / c m ^ 2$)
比較例1	110	100	33.3
比較例2	110	100	30.8
比較例3	110	100	38.7
比較例4	110	100	37.4
比較例5	110	100	≫60
比較例6	110	100	32.5
実施例2	110	100	13.6
実施例3	120	100	44.0
参考例1	120	100	52.0

40

50

【0198】

表2の結果から、本発明に係る実施例2のレジスト組成物は、比較例1～6のレジスト組成物に比べてE o p値が低く高感度であり、感度に優れていることが確認できた。

したがって、実施例2のレジスト組成物は、露光光源としてEUV（極紫外線）を用いてレジスト膜を露光する工程に用いられるレジスト組成物として好適であることが確認できた。

また、実施例3および参考例1の結果からも、本発明に係る酸発生剤を含有する実施例3のレジスト組成物は高感度であり、感度に優れていることが確認できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 7 D 335/16 (2006.01) C 0 8 F 220/28
C 0 7 D 335/16

(72)発明者 入江 真樹子
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
Fターム(参考) 2H025 AA01 AB14 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02
BF15 BG00 CC20
4J100 AB07P AL08Q BA02Q BA03P BA11Q BA15Q BC02Q BC03Q BC04Q BC07Q
BC08Q BC09Q CA04 JA38

【要約の続き】

【選択図】 なし