

(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2010-61018

(P2010-61018A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(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 7/039 601	4H006
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/004 501	
C07C 309/12 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C09K 3/00 (2006.01)	C07C 309/12 CSP	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 69 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-228619 (P2008-228619)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成20年9月5日 (2008.9.5)		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	羽田 英夫
			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	

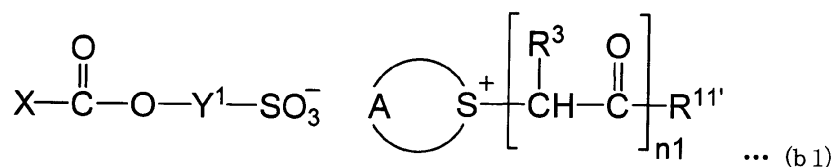
(54) 【発明の名称】 レジスト組成物、レジストパターン形成方法、化合物および酸発生剤

(57) 【要約】

【課題】露光量の変動した際のレジストパターン寸法の変化が小さい（ELマージンが大きく）レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、並びに、当該レジスト組成物用の酸発生剤および当該酸発生剤として有用である化合物の提供。

【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と、一般式（b1）で表される化合物からなる酸発生剤を含有するレジスト組成物。式（b1）中、 Y^1 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り、 X は置換基を有していてもよい炭素数3～30の脂肪族環式基であり、 $R^{11'}$ は置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^3 は水素原子またはアルキル基であり、 n_1 は0または1であり、 A は、当該Aが結合した硫黄原子とともに3～7員環構造の環を形成する2価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。

[化 1]



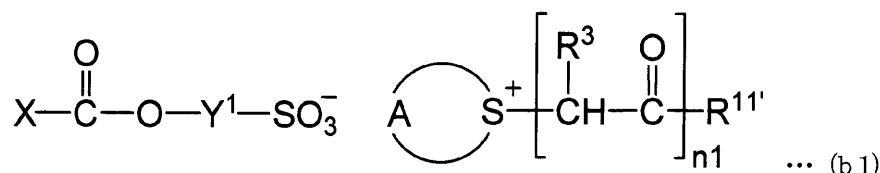
【特許請求の範囲】

【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（b1）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。

【化 1】



10

[式（b1）中、Y¹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り、Xは置換基を有していてもよい炭素数3～30の脂肪族環式基であり、R^{11'}は置換基を有していてもよいアシル基またはアルキル基であり、R³は水素原子またはアルキル基であり、n1は0または1であり、Aは、当該Aが結合した硫黄原子とともに3～7員環構造の環を形成する2価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。]

【請求項 2】

20

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樹脂成分（A1）を含有し、該樹脂成分（A1）が、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する請求項2記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記樹脂成分（A1）が、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a2）を有する請求項3記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

30

前記樹脂成分（A1）が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a3）を有する請求項3又は4記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

含窒素有機化合物成分（D）を含有する請求項1～5のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

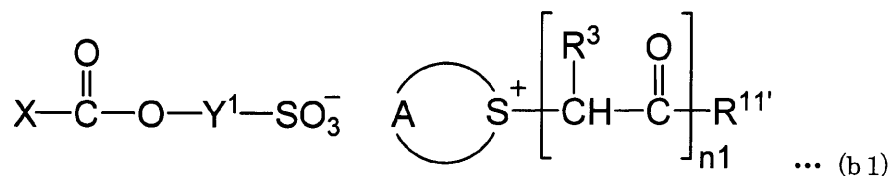
支持体上に、請求項1～6のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 8】

40

下記一般式（b1）で表される化合物。

【化 2】



[式（b1）中、Y¹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

50

であり、Xは置換基を有していてもよい炭素数3～30の脂肪族環式基であり、 R^{11} は置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^3 は水素原子またはアルキル基であり、 n_1 は0または1であり、Aは、当該Aが結合した硫黄原子とともに3～7員環構造の環を形成する2価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。]

【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化合物、および酸発生剤に関する。 10

【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。 20

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。 30

例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。

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ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）。 40

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 一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレート of 一方あるいは両方を意味する。

【0004】

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 50

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である（たとえば特許文献 2 参照）。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 4 1 3 8 5 号公報

10

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 3 7 8 8 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

近年、レジストパターンの微細化はますます進み、従来のレジスト組成物においては、より高解像性の実現とともに、種々のリソグラフィー特性の向上がこれまで以上に求められている。

たとえば、そのなかの一つとして、パターン形成の際のプロセスマージン等を向上させるため、露光量マージン（E L マージン）の向上が求められている。

「E L マージン」とは、露光量を変化させて露光した際に、ターゲット寸法に対するずれが所定の範囲内となる寸法でレジストパターンを形成できる露光量の範囲、すなわちマスクパターンに忠実なレジストパターンが得られる露光量の範囲のことであり、E L マージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さく、プロセスの余裕度が向上するため好ましい。

20

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、露光量の変動した際のレジストパターン寸法の変化が小さい（E L マージンが大きく）レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、並びに、当該レジスト組成物用の酸発生剤および当該酸発生剤として有用である化合物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】

【0 0 0 6】

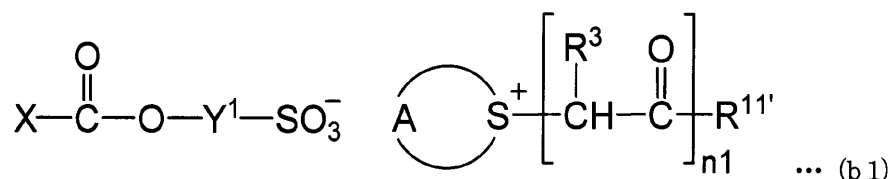
30

本発明者らは、前記課題を解決するために以下の手段を提案する。

すなわち、本発明の第一の態様は、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（b 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である。

【0 0 0 7】

【化 1】



40

〔式（b 1）中、Y¹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り、Xは置換基を有していてもよい炭素数 3～30 の脂肪族環式基であり、R^{11'}は置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、R³は水素原子またはアルキル基であり、n 1 は 0 または 1 であり、A は、当該 A が結合した硫黄原子とともに 3～7 員環構造の環を形成する 2 価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。〕

【0 0 0 8】

50

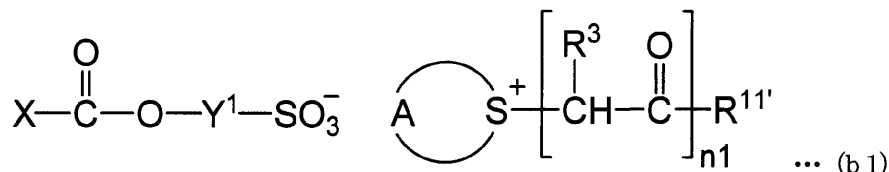
本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【 0 0 0 9 】

本発明の第三の態様は、下記一般式 (b 1) で表される化合物である。

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



10

[式 (b 1) 中、 Y^1 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り、 X は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 30 の脂肪族環式基であり、 $\text{R}^{11'}$ は置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、 R^3 は水素原子またはアルキル基であり、 $n1$ は 0 または 1 であり、 A は、当該 A が結合した硫黄原子とともに 3 ~ 7 員環構造の環を形成する 2 価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。]

【 0 0 1 1 】

20

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。

【 0 0 1 2 】

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。

「低級アルキル基」は、炭素数 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。

30

「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。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明により、良好な形状のレジストパターンを形成でき、E L マージンが向上したレジスト組成物およびレジストパターン形成方法、並びに、当該レジスト組成物用の酸発生剤および当該酸発生剤として有用である化合物を提供できる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

40

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。

50

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。

【0015】

< (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。

【0016】

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。

【0017】

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

10

20

30

40

50

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。

【0018】

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。

10

【0019】

[(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、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が好ましい。

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

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、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。

20

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、特にフッ素原子が好ましい。

30

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

【0020】

本発明のレジスト組成物においては、特に、(A1)成分が、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

40

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

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、または構成単位(a1)および(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

【0021】

・構成単位(a1)について

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

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、解離前は(A1)成分全体をアルカ

50

リ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの(A1)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

【0022】

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

10

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は、置換基を有していてもよい。

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

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

【0023】

ここで、本明細書において、「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。

20

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

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

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

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

【0024】

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

30

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

「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。

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

脂肪族環式基としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

40

【0025】

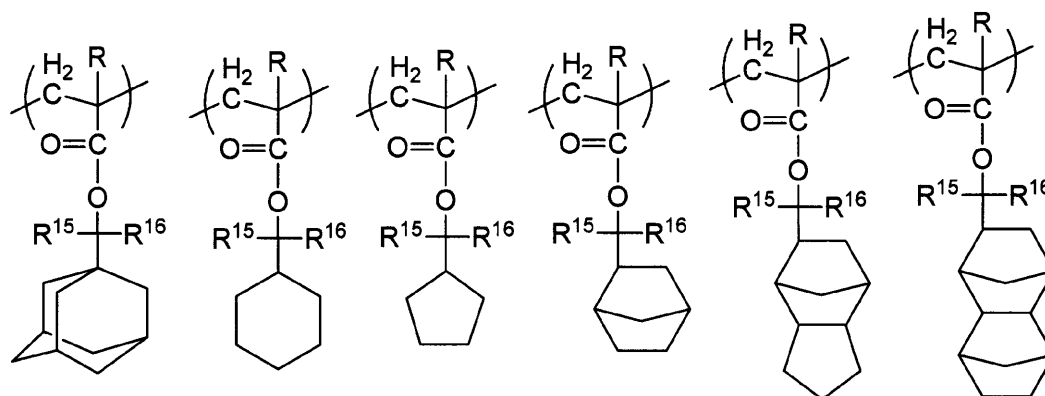
脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1"-1)～(a1"-6)で示す構成単位において、カルボニルオキシ基(-C(

50

○) - O -) の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】



(a1''-1) (a1''-2) (a1''-3) (a1''-4) (a1''-5) (a1''-6)

[式中、R 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を示し； R^{15} 、 R^{16} はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 5 である）を示す。]

【 0 0 2 7 】

一般式 (a1''-1) ~ (a1''-6) において、R の低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルの α 位に結合していてもよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

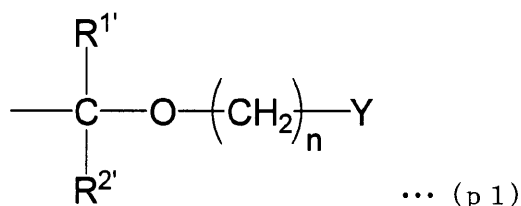
【 0 0 2 8 】

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

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

【 0 0 2 9 】

【 化 4 】



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

【 0 0 3 0 】

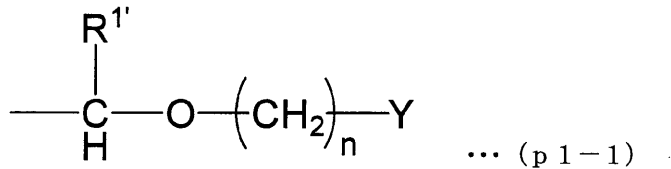
上記式中、 n は、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 が最も好ましい。

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

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

【0031】

【化5】



10

[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、Yは上記と同様である。]

【0032】

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

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

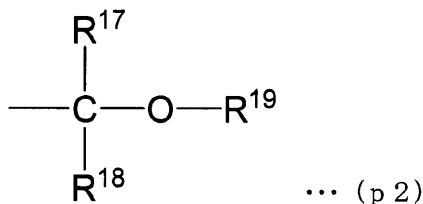
20

【0033】

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

【0034】

【化6】



30

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

【0035】

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

40

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

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

R^{19} が環状の場合は、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタ

50

ン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから１個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

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

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

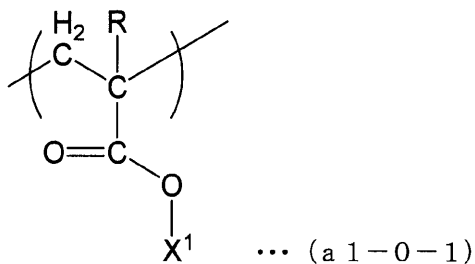
10

【００３６】

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

【００３７】

【化７】

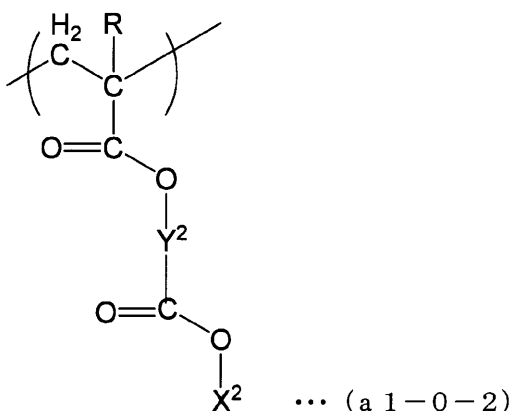


20

[式中、 R 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を示し； X^1 は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【００３８】

【化８】



40

[式中、 R 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を示し； X^2 は酸解離性溶解抑制基を示し； Y^2 は２価の連結基を示す。]

【００３９】

一般式（ $a1-0-1$ ）において、 R の低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルの α 位に結合していてもよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

50

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

【0040】

一般式 (a1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

X^2 は、式 (a1 - 0 - 1) 中の X^1 と同様である。

【0041】

Y^2 の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基若しくはヘテロ原子を含む2価の連結基、又はこれらの組合せが挙げられる。

該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられること以外は、前記「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。

Y^2 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であることがさらに好ましく、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。

Y^2 が2価の脂肪族環式基である場合、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が2個以上除かれた基であることが特に好ましい。

【0042】

Y^2 がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NR^{04}-$ (R^{04} はアルキル基、アシル基等)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-A-O$ (酸素原子) $-B-$ (ただし、AおよびBはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。) 等が挙げられる。

【0043】

Y^2 の $-NR^{04}-$ において、 R^{04} の炭素数としては、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1～5であることが特に好ましい。

Y^2 が $-A-O-B-$ である場合、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

【0044】

Aにおける炭化水素基は、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い。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

【0045】

Aにおける脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

Aにおける脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

【0046】

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8がより好ましく、2～5がさらに好ましく、2が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等が挙げられる。

$\text{CH}_3)_2$ - 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ - 等のアルキルエチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ - 等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ - 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、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。

【0047】

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 20 であることが好ましく、3 ~ 12 であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数 3 ~ 6 のモノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該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例示できる。多環式基としては、炭素数 7 ~ 12 のポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、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。

【0048】

A としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数 2 ~ 5 の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基又はエチレン基が最も好ましい。

【0049】

B における炭化水素基としては、前記 A で挙げたものと同様の 2 価の炭化水素基が挙げられる。

B としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。

アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0050】

Y^2 の 2 価の連結基としては、アルキレン基、2 価の脂肪族環式基、アルキレン基とヘテロ原子を含む 2 価の連結基がより好ましく、アルキレン基とヘテロ原子を含む 2 価の連結基が特に好ましい。

【0051】

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

【0052】

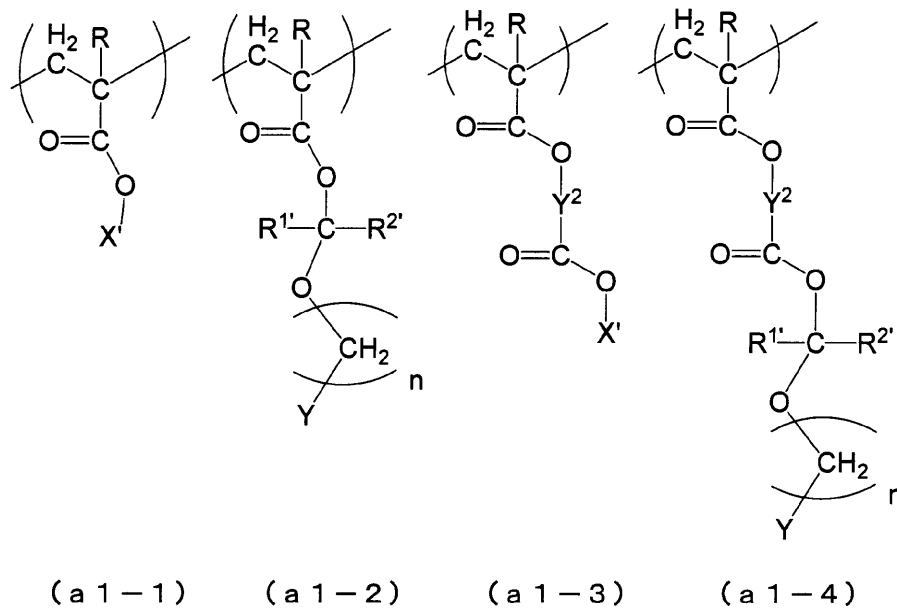
10

20

30

40

【化 9】



10

[式中、 X' は第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、 Y は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し； n は 0 ~ 3 の整数を表し； Y^2 は 2 価の連結基であり； R は前記と同じであり、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基を表す。]

20

【0053】

前記式中、 X' は、前記 X^1 において例示した第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式 (p 1) における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y と同様のものが挙げられる。

Y^2 としては、上記一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y^2 と同様のものが挙げられる。

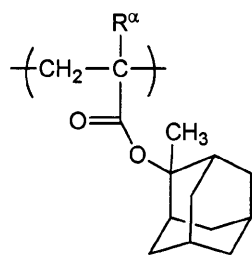
30

【0054】

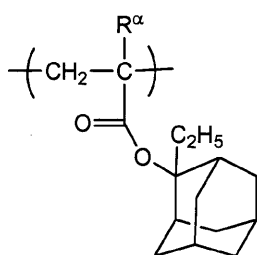
以下に、上記一般式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 4) で表される構成単位的具体例を示す。

【0055】

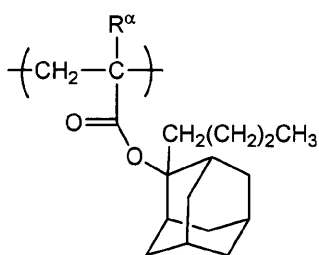
【化 1 0】



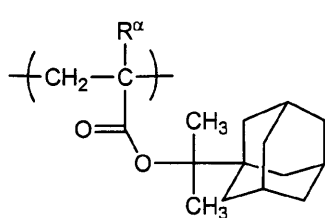
(a1-1-1)



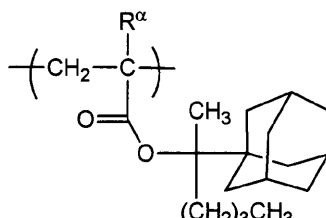
(a1-1-2)



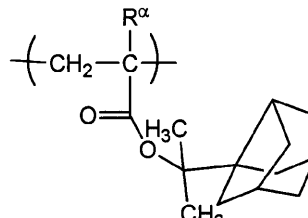
(a1-1-3)



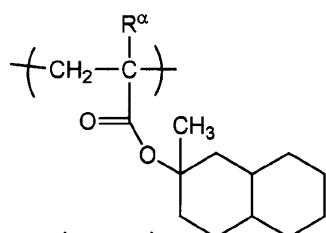
(a1-1-4)



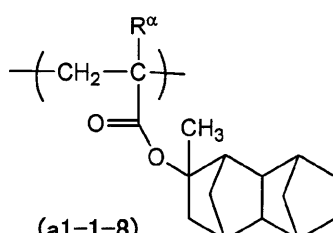
(a1-1-5)



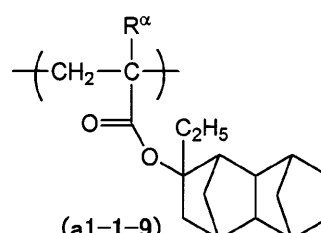
(a1-1-6)



(a1-1-7)



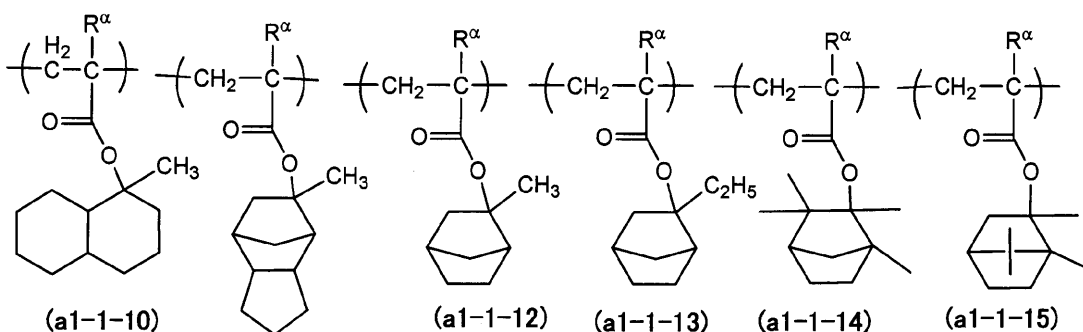
(a1-1-8)



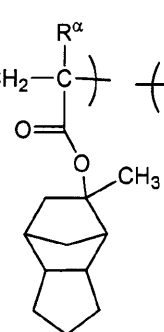
(a1-1-9)

【 0 0 5 6】

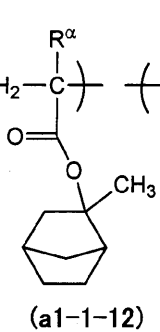
【化 1 1】



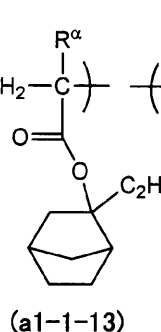
(a1-1-10)



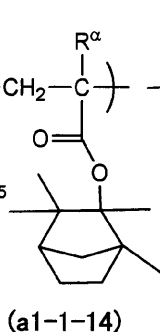
(a1-1-11)



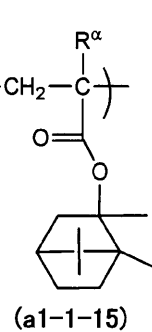
(a1-1-12)



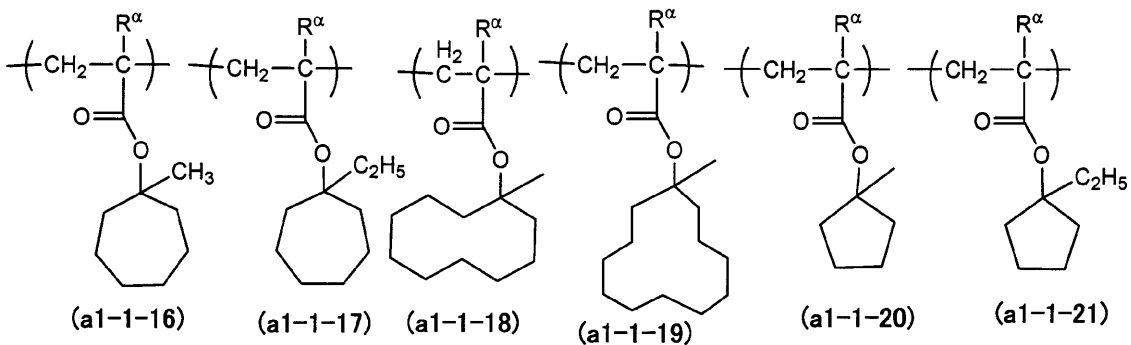
(a1-1-13)



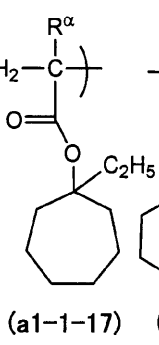
(a1-1-14)



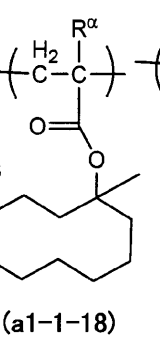
(a1-1-15)



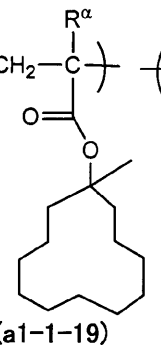
(a1-1-16)



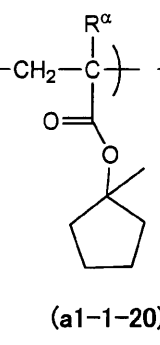
(a1-1-17)



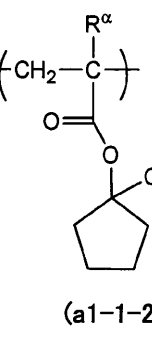
(a1-1-18)



(a1-1-19)



(a1-1-20)



(a1-1-21)

10

20

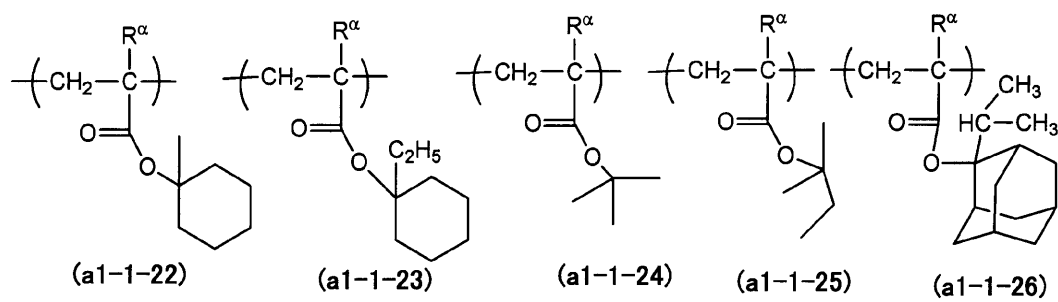
30

40

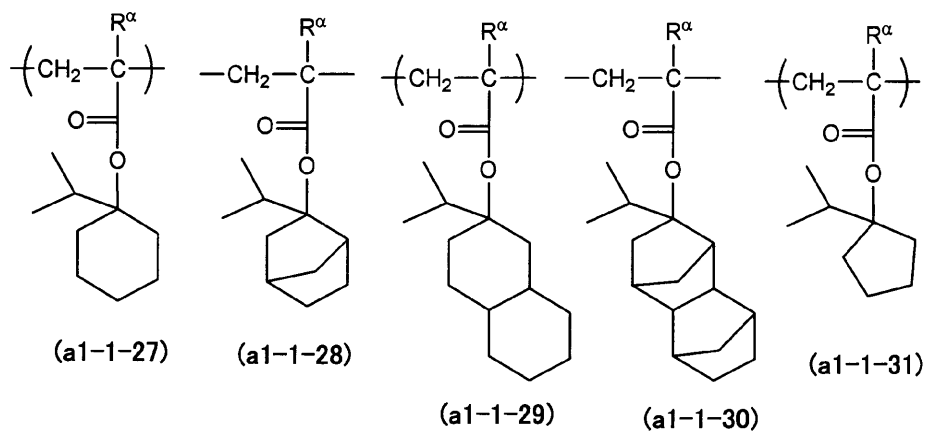
50

【 0 0 5 7 】

【 化 1 2 】



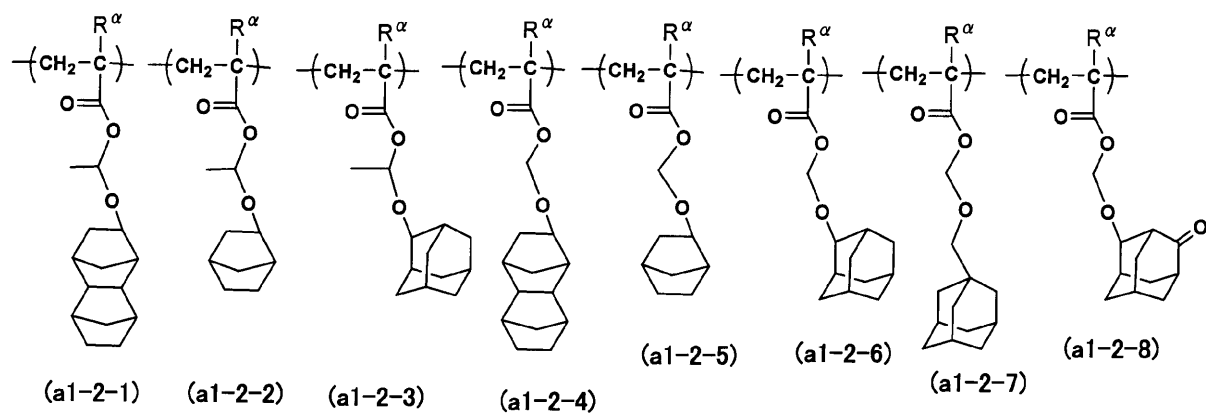
10



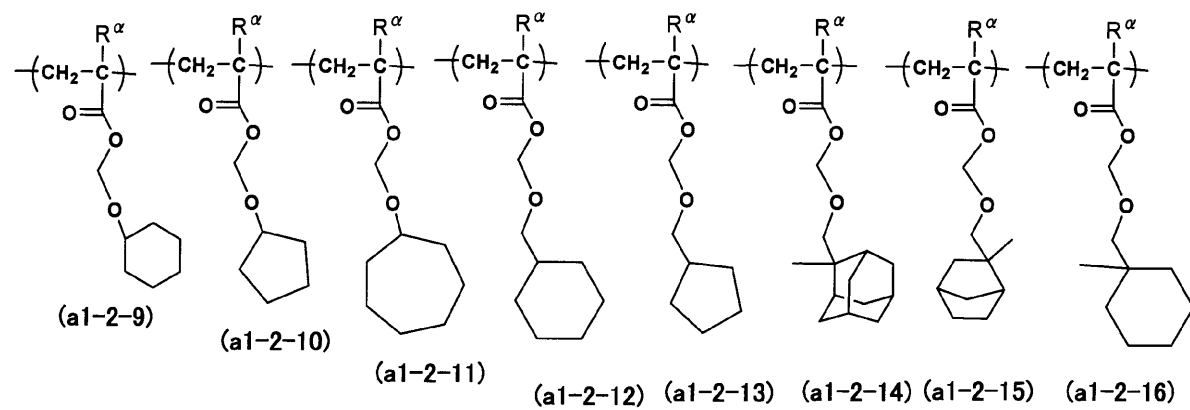
20

【 0 0 5 8 】

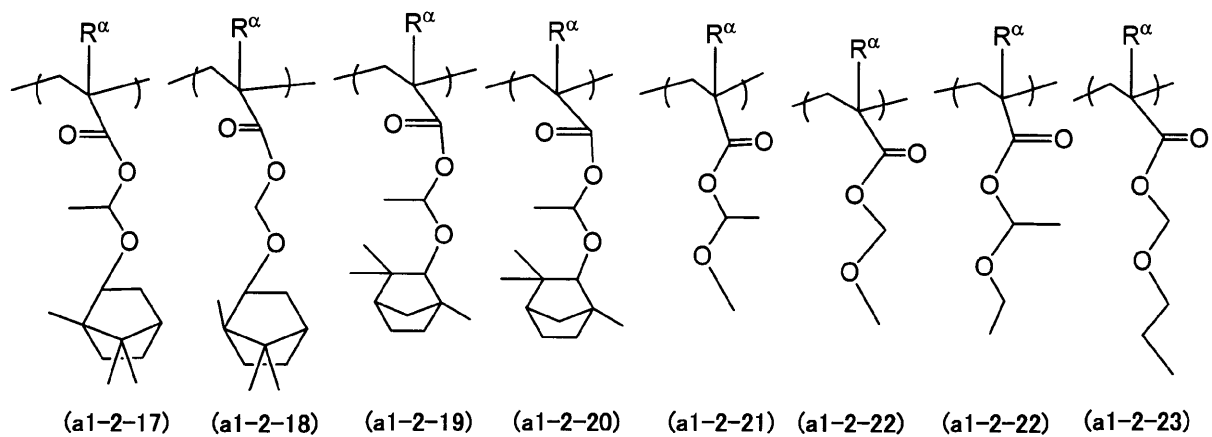
【化 1 3】



10



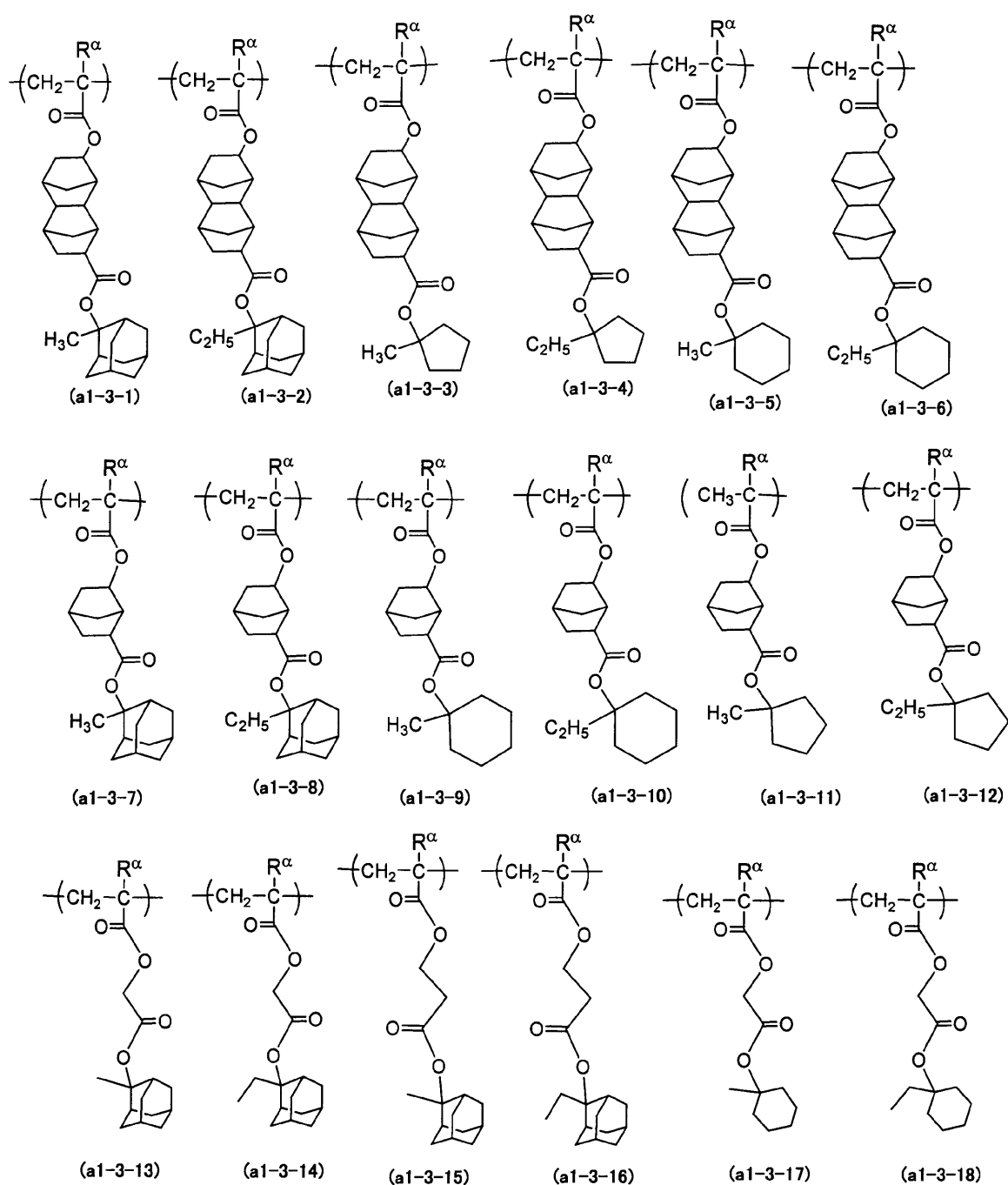
20



30

【 0 0 5 9】

【化 1 4】



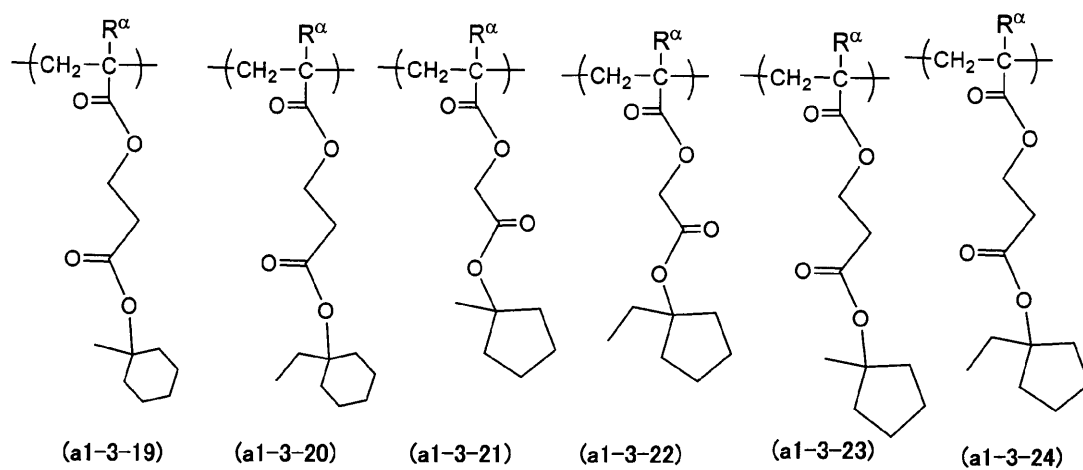
10

20

30

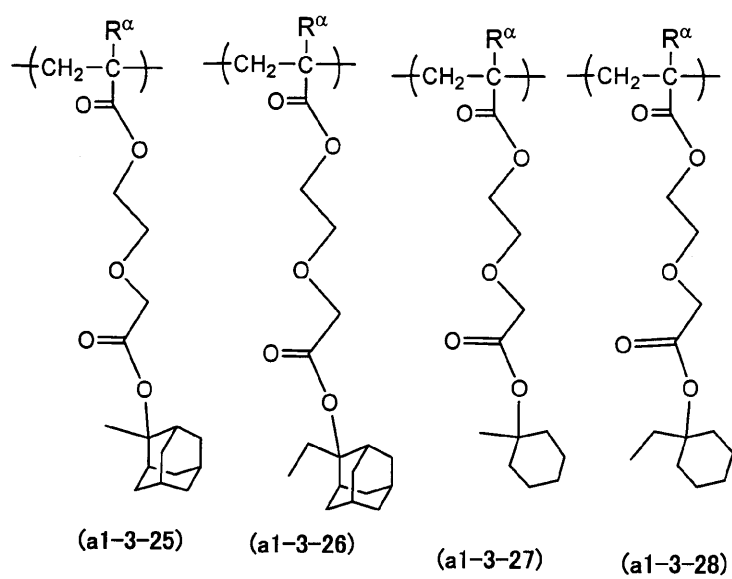
【 0 0 6 0】

【化 1 5】



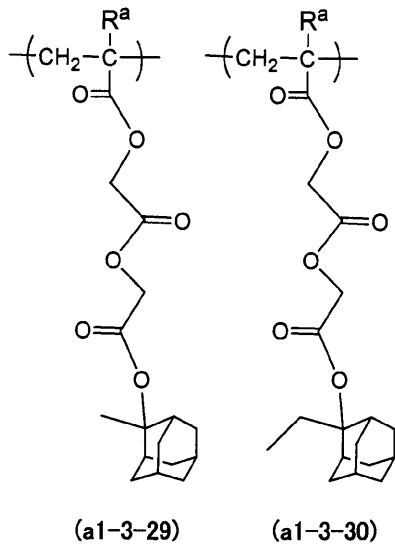
【 0 0 6 1】

【化 1 6】



【 0 0 6 2】

【化 1 7】

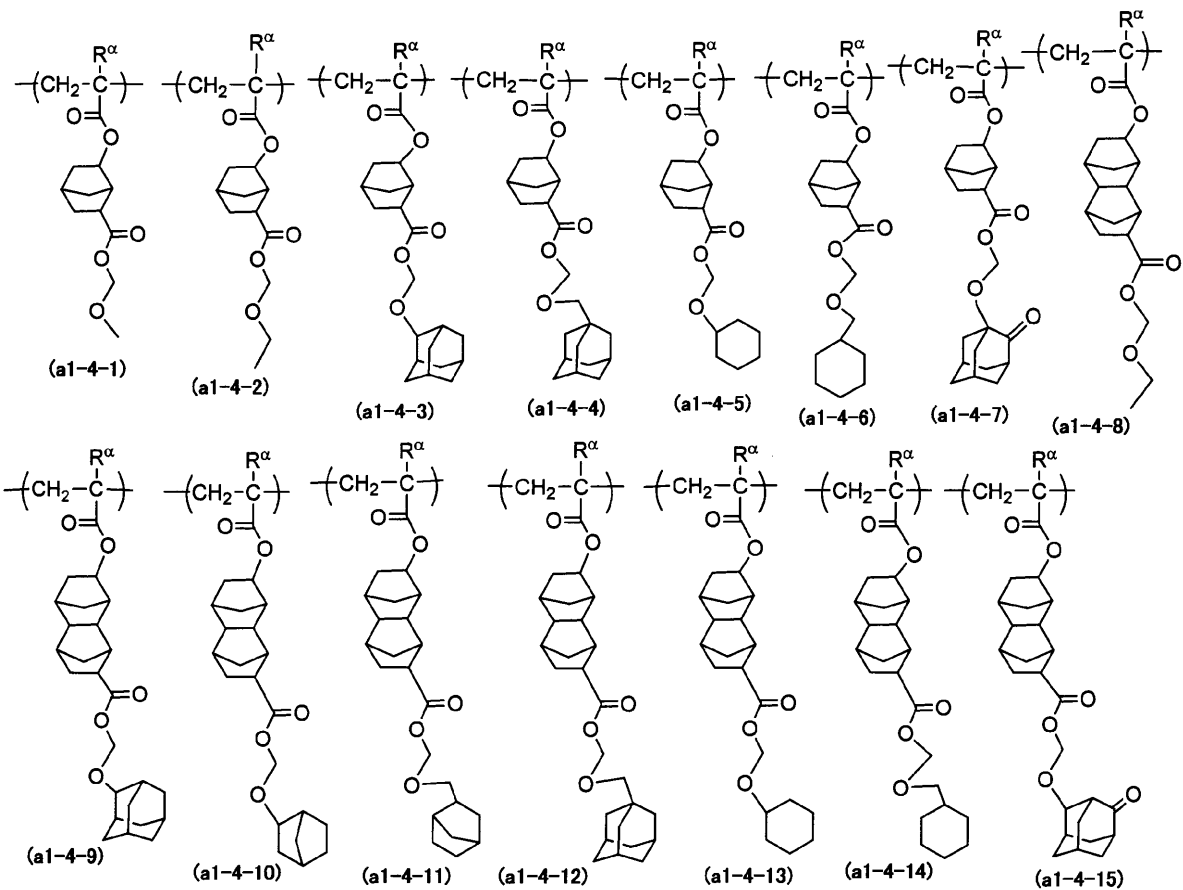


10

【 0 0 6 3 】

【化 1 8】

20



30

40

【 0 0 6 4 】

上記式中 R^a は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 6 5 】

構成単位 (a 1) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせで用い

50

てもよい。

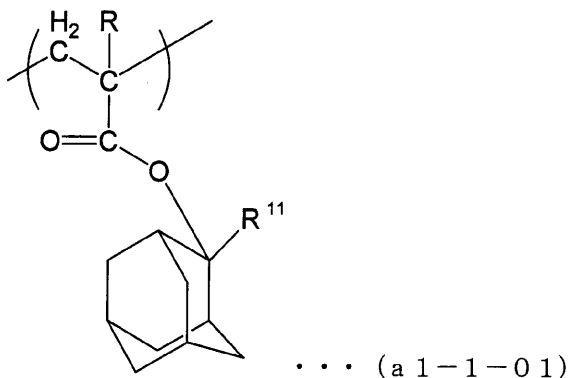
その中でも、一般式 (a 1 - 1) 又は (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 4)、(a 1 - 1 - 20) ~ (a 1 - 1 - 23)、(a 1 - 3 - 25) ~ (a 1 - 3 - 30) からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a 1) としては、特に式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 3) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 01) で表されるもの、式 (a 1 - 1 - 16) ~ (a 1 - 1 - 17) および式 (a 1 - 1 - 20) ~ (a 1 - 1 - 23) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 02) で表されるもの、式 (a 1 - 3 - 25) ~ (a 1 - 3 - 26) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 01) で表されるもの、式 (a 1 - 3 - 27) ~ (a 1 - 3 - 28) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 02) で表されるもの、又は式 (a 1 - 3 - 29) ~ (a 1 - 3 - 30) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 03) で表されるものも好ましい。

10

【0066】

【化19】



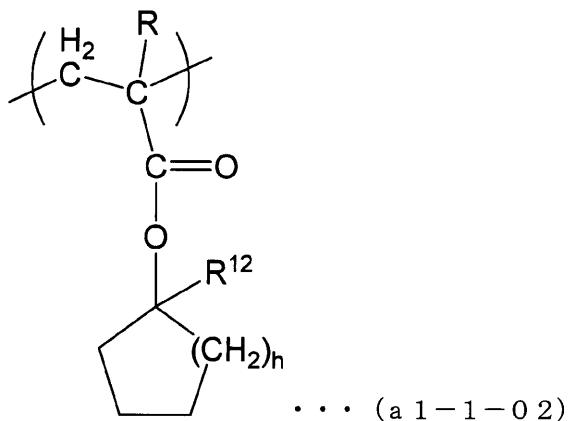
20

(式中、R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を示し、R¹¹は低級アルキル基を示す。)

30

【0067】

【化20】



40

(式中、R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を示し、R¹²は低級アルキル基を示す。hは1~6の整数を表す。)

【0068】

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

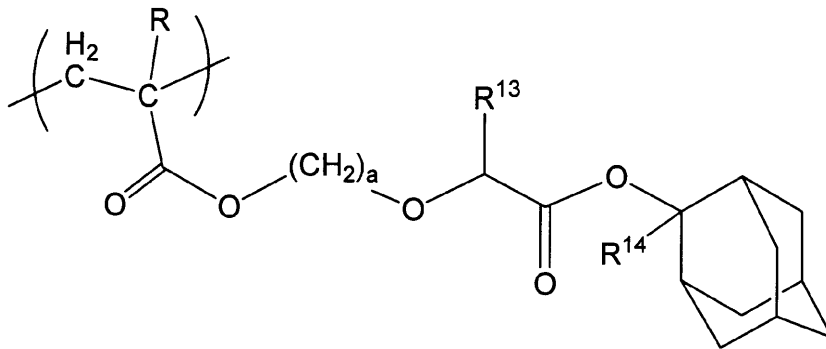
50

【 0 0 6 9 】

一般式 (a 1 - 1 - 0 2) において、R については上記と同様である。R^{1 2} の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。h は 1 又は 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

【 0 0 7 0 】

【 化 2 1 】



(a 1 - 3 - 0 1)

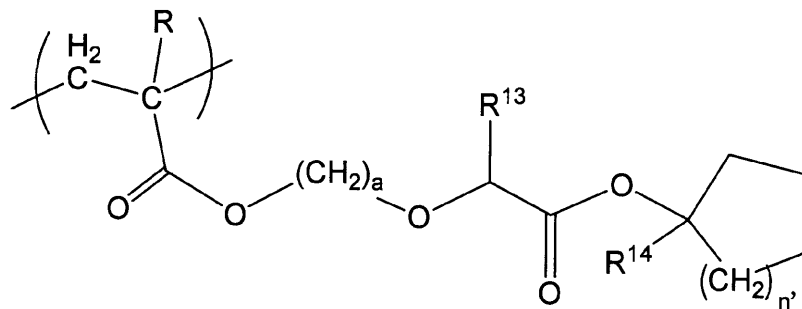
10

(式中、R 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を示し；R^{1 4} は低級アルキル基であり、R^{1 3} は水素原子またはメチル基であり、a は 1 ~ 1 0 の整数である。)

20

【 0 0 7 1 】

【 化 2 2 】



(a 1 - 3 - 0 2)

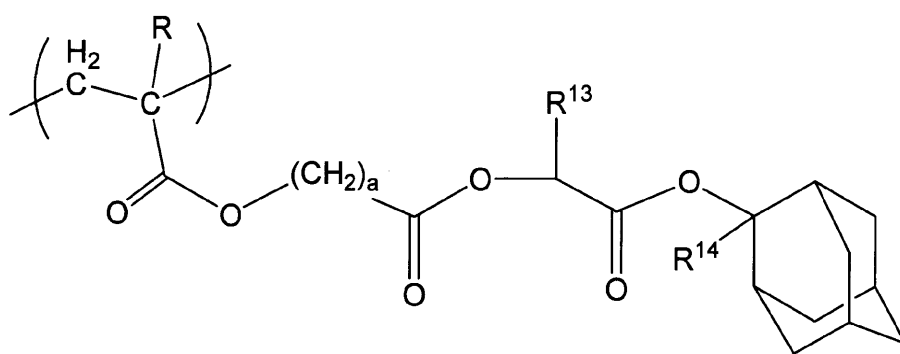
30

(式中、R 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を示し；R^{1 4} は低級アルキル基であり、R^{1 3} は水素原子またはメチル基であり、a は 1 ~ 1 0 の整数であり、n' は 1 ~ 6 の整数である。)

40

【 0 0 7 2 】

【化 2 3】



(a 1-3-0 3)

10

(式中、R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を示し；R^{1 4}は低級アルキル基であり、R^{1 3}は水素原子またはメチル基であり、aは1～10の整数である。)

【0073】

前記一般式(a 1-3-0 1)～(a 1-3-0 3)において、Rについては上記と同様である。

20

R^{1 3}は、水素原子が好ましい。

R^{1 4}の低級アルキル基は、Rにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

前記一般式(a 1-3-0 1)または(a 1-3-0 2)においてaは、1～8の整数が好ましく、2～5の整数が特に好ましく、2が最も好ましい。

前記一般式(a 1-3-0 3)においてaは、1～8の整数が好ましく、1～5の整数が特に好ましく、1が最も好ましい。

【0074】

共重合体(A 1)中、構成単位(a 1)の割合は、共重合体(A 1)を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【0075】

(A 1)成分中、一般式(a 1-1-0 1)又は一般式(a 1-1-0 2)で表される構成単位の割合は、(A 1)成分を構成する全構成単位の合計に対して10～80モル%が好ましく、15～70モル%がより好ましく、15～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

40

(A 1)成分中、一般式(a 1-3-0 1)～(a 1-3-0 3)で表される構成単位の割合は、(A 1)成分を構成する全構成単位の合計に対して5～50モル%が好ましく、5～30モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0076】

前記一般式(a 1-3-0 1)～(a 1-3-0 3)で表される構成単位を誘導するモノマー(以下、まとめて「モノマーW」という。)は、たとえば以下に示す製造方法により製造することができる。

【0077】

モノマーWの製造方法：

50

塩基の存在下、下記一般式 (X - 1) で表される化合物 (以下「化合物 (X - 1)」という。) が反応溶媒に溶解した溶液に、下記一般式 (X - 2) で表される化合物 (以下「化合物 (X - 2)」という。) を添加し、反応させることにより下記一般式 (X - 3) で表される化合物 (以下「化合物 (X - 3)」という。) を得た後、化合物 (X - 3) が溶解した溶液に、下記一般式 (X - 4) で表される化合物を、塩基の存在下で添加し、反応させることにより、モノマー W が得られる。

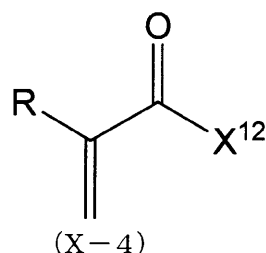
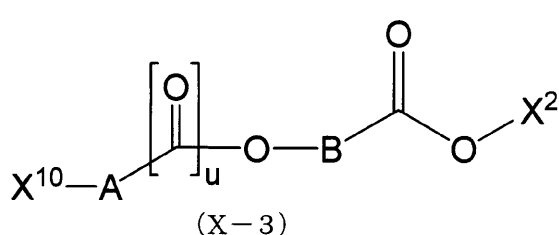
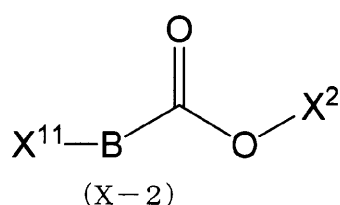
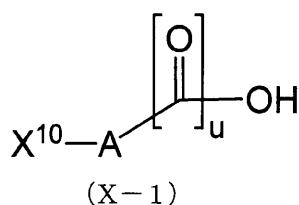
化合物 (X - 2) は、たとえば、 $X^{11}-B-C(=O)-OH$ と、 X^2-H とを反応させることにより得られる。また、化合物 (X - 2) の代わりに、 $X^{11}-B-C(=O)-OH$ と、 X^2-H とをそれぞれ別個に用いてもよい。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、 K_2CO_3 、 CS_2CO_3 等の無機塩基；トリエチルアミン、4 - ジメチルアミノピリジン (DMAPI)、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。

反応溶媒としては、原料である化合物 (X - 1) および化合物 (X - 2) を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン (THF)、アセトン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル等が挙げられる。

【0078】

【化24】



[式中、R 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り；A および B はそれぞれ独立して置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基であり、 X^2 は酸解離性溶解抑制基であり、 X^{10} および X^{12} はそれぞれ独立して水酸基またはハロゲン原子であって、 X^{10} および X^{12} のいずれか一方が水酸基であり、他方がハロゲン原子であり、 X^{11} はハロゲン原子である。u は 0 又は 1 である。]

【0079】

前記式中、R、 X^2 、A、B は、いずれも上記と同じである。

X^{10} 、 X^{11} および X^{12} におけるハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等が挙げられる。

X^{10} または X^{12} のハロゲン原子としては、反応性に優れることから、塩素原子、臭素原子が好ましい。

X^{11} としては、反応性に優れることから、臭素原子または塩素原子が好ましい。

上記モノマー W の製造方法は、 $u = 0$ の場合、前記一般式 (a1 - 3 - 01) 又は (a1 - 3 - 02) で表される構成単位を誘導する各モノマーの製造方法を示し、 $u = 1$ の場合、前記一般式 (a1 - 3 - 03) で表される構成単位を誘導する各モノマーの製造方法を示す。

【 0 0 8 0 】

・構成単位 (a 2) について

構成単位 (a 2) は、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である。

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

構成単位 (a 2) のラクトン環式基は、(A 1) 成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

10

【 0 0 8 1 】

構成単位 (a 2) としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトン、メバロニックラクトン等の単環ラクトンから水素原子 1 つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

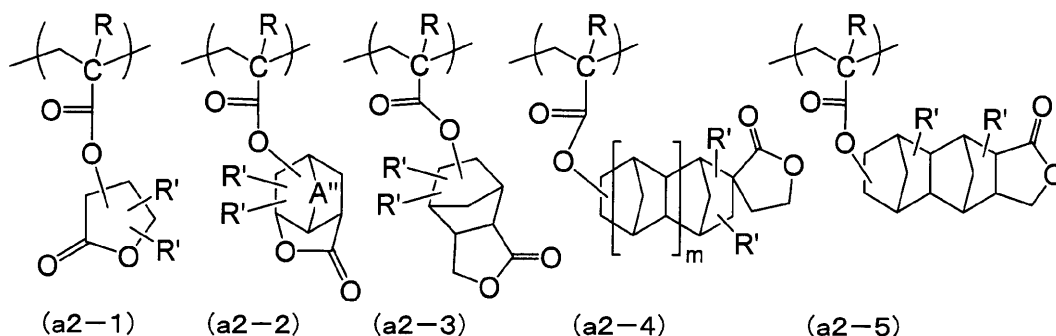
【 0 0 8 2 】

構成単位 (a 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

20

【 0 0 8 3 】

【 化 2 5 】



30

[式中、R 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り；R' は水素原子、低級アルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基または $-COOR''$ であり、前記 R'' は水素原子、または炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であり；m は 0 または 1 の整数であり；A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。]

【 0 0 8 4 】

一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) における R は、前記構成単位 (a 1) における R と同様である。

40

R' の低級アルキル基としては、前記構成単位 (a 1) における R の低級アルキル基と同じである。

R'' が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましい。

R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シ

50

クロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

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

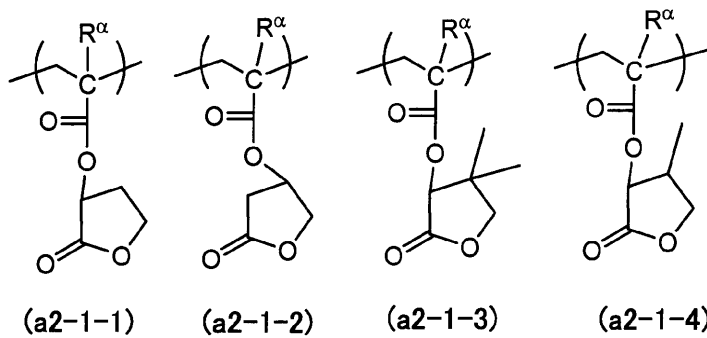
A"の酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。

以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

10

【0085】

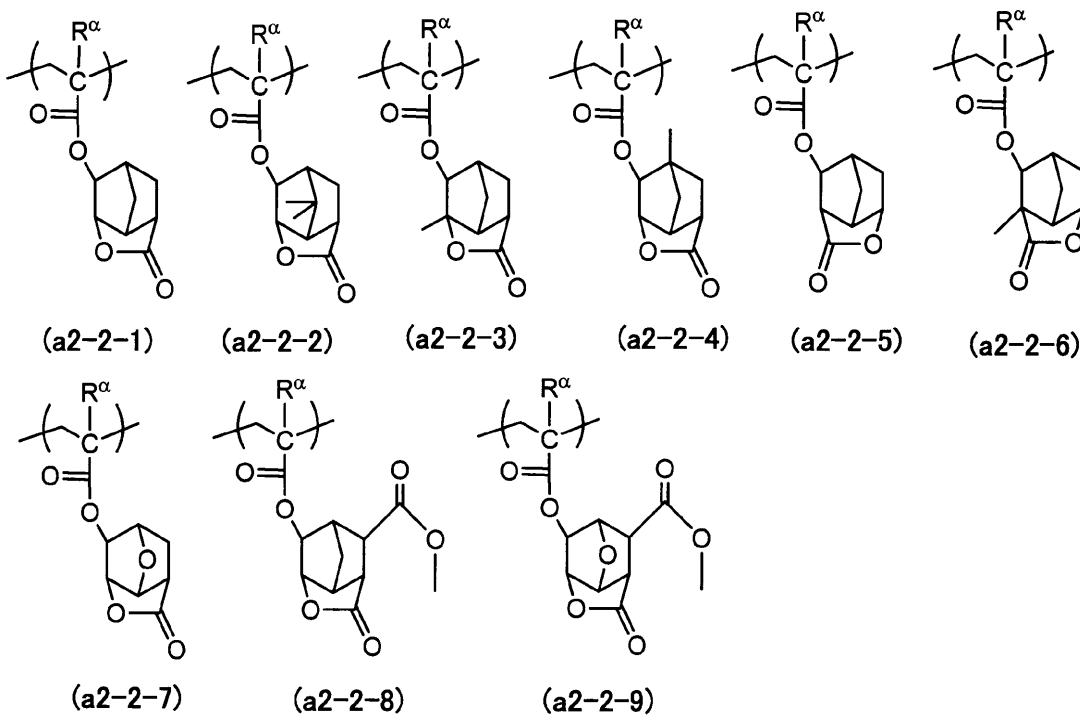
【化26】



20

【0086】

【化27】

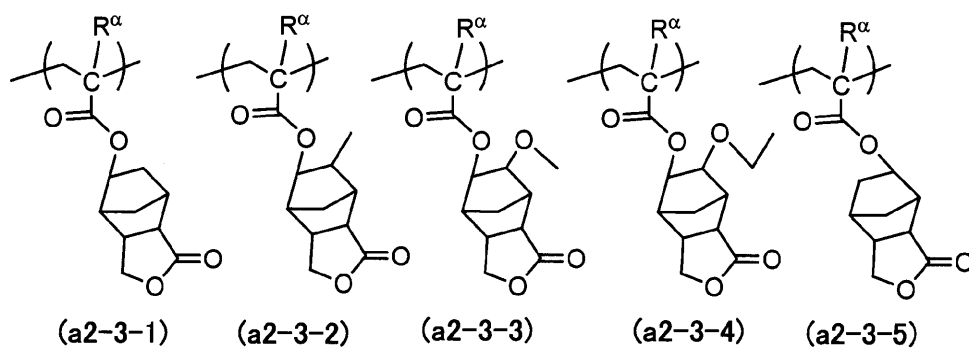


30

40

【0087】

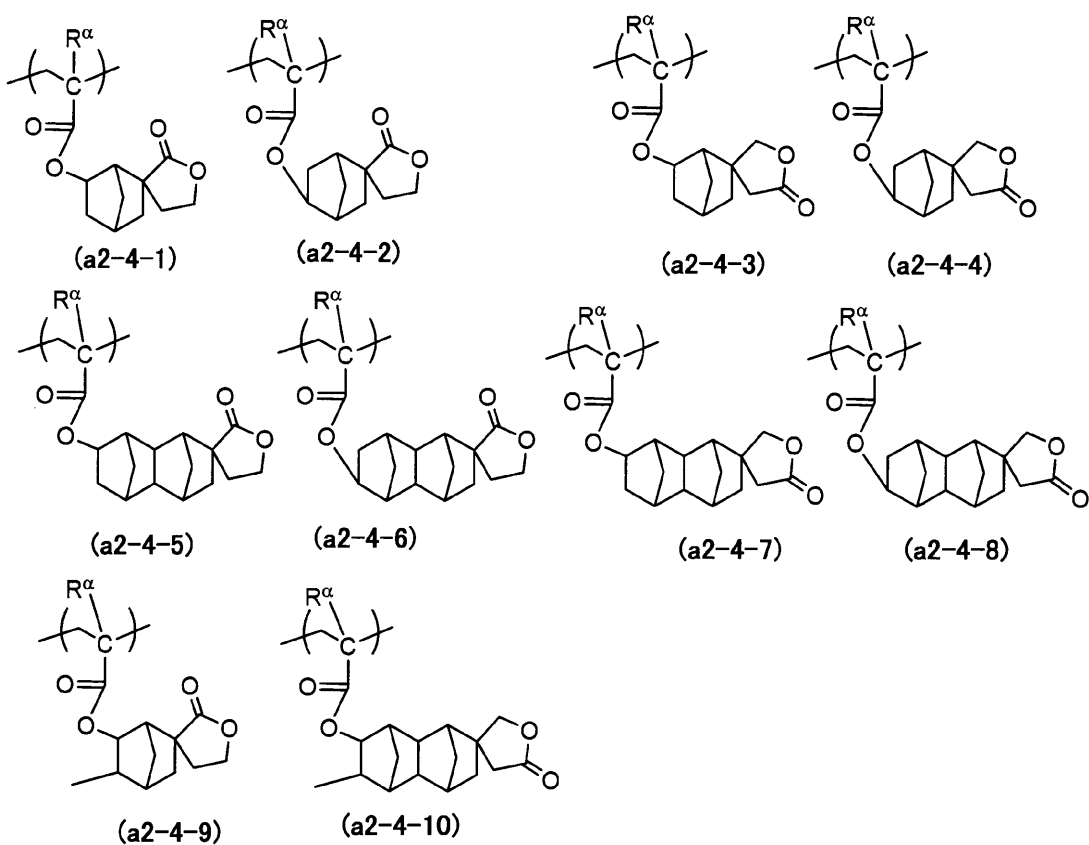
【化 2 8】



10

【 0 0 8 8 】

【化 2 9】

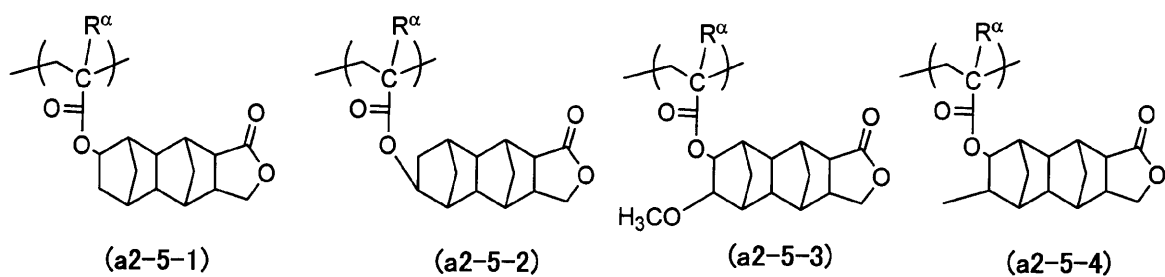


20

30

【 0 0 8 9 】

【化 3 0】



40

50

【 0 0 9 0 】

上記式中 R^a は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 9 1 】

共重合体 (A 1) において、構成単位 (a 2) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a 2) として、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましい。なかでも、化学式 (a 2 - 1 - 1)、(a 2 - 2 - 1)、(a 2 - 2 - 7)、(a 2 - 3 - 1) および (a 2 - 3 - 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

10

【 0 0 9 2 】

共重合体 (A 1) 中の構成単位 (a 2) の割合は、共重合体 (A 1) を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 60 モル % が好ましく、10 ~ 50 モル % がより好ましく、20 ~ 50 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【 0 0 9 3 】

・構成単位 (a 3) について

構成単位 (a 3) は、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である。

20

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等が挙げられ、水酸基が特に好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基 (好ましくはアルキレン基) や、多環式の脂肪族炭化水素基 (多環式基) が挙げられる。該多環式基としては、例えば Ar F エキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は 7 ~ 30 であることが好ましい。

30

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから 2 個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから 2 個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

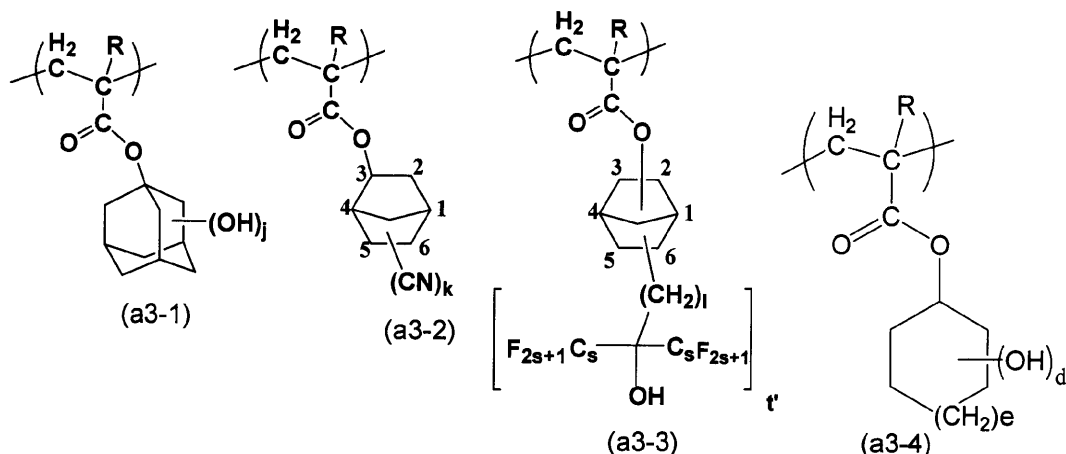
40

【 0 0 9 4 】

構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式 (a 3 - 1) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 2) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 3) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 4) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【 0 0 9 5 】

【化 3 1】



10

[式中、R は前記と同じであり、j は 1 ～ 3 の整数であり、k は 1 ～ 3 の整数であり、t' は 1 ～ 3 の整数であり、l は 1 ～ 5 の整数であり、s は 1 ～ 3 の整数であり、d は 1 ～ 3 の整数であり、e は 0 または 1 である。]

【 0 0 9 6 】

20

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

j は 1 であることが好ましく、水酸基がアダマンチル基の 3 位に結合しているものが特に好ましい。

【 0 0 9 7 】

式 (a 3 - 2) 中、k は 1 であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の 5 位または 6 位に結合していることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

30

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

【 0 0 9 9 】

式 (a 3 - 4) 中、d は、1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがさらに好ましい。水酸基の結合位置は、特に限定されず、d 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 2 位が好ましい。d 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。

【 0 1 0 0 】

40

構成単位 (a 3) 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。

共重合体 (A 1) 中、構成単位 (a 3) の割合は、当該共重合体 (A 1) を構成する全構成単位に対し、5 ～ 50 モル % であることが好ましく、5 ～ 40 モル % がより好ましく、5 ～ 25 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位 (a 3) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【 0 1 0 1 】

・ 構成単位 (a 4) について

(A 1) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ～ (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ～ (a 3) に分類されない他の構成単位

50

であれば特に限定されるものではなく、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。

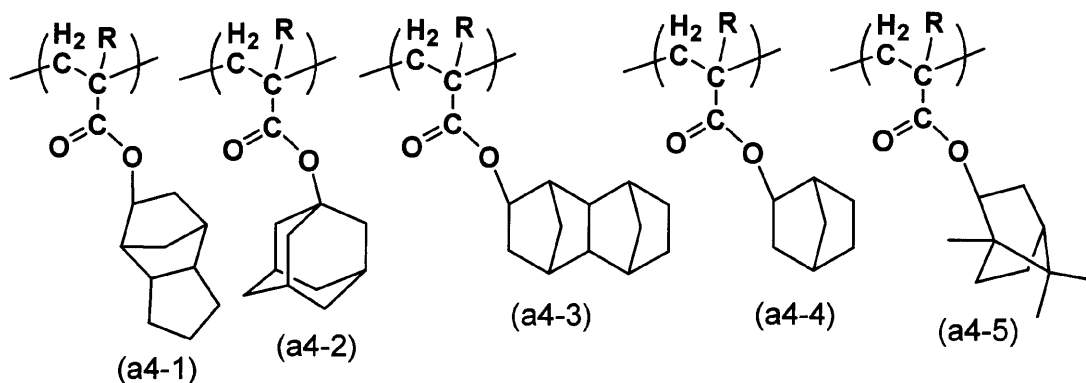
構成単位（a 4）としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位（a 1）の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r Fエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

構成単位（a 4）として、具体的には、下記一般式（a 4 - 1）～（a 4 - 5）の構造のものを例示することができる。

【0102】

【化32】



[式中、R は前記と同じである。]

【0103】

かかる構成単位（a 4）を（A 1）成分に含有させる際、構成単位（a 4）の割合は、（A 1）成分を構成する全構成単位の合計に対して1～30モル％が好ましく、10～20モル％がより好ましい。

【0104】

本発明において、共重合体（A 1）は、構成単位（a 1）、（a 2）および（a 3）を有する共重合体であり、かかる共重合体としては、たとえば、上記構成単位（a 1）、（a 2）および（a 3）からなる共重合体、上記構成単位（a 1）、（a 2）、（a 3）および（a 4）からなる共重合体等が例示できる。

【0105】

（A）成分中、共重合体（A 1）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

本発明においては、共重合体（A 1）としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

【0106】

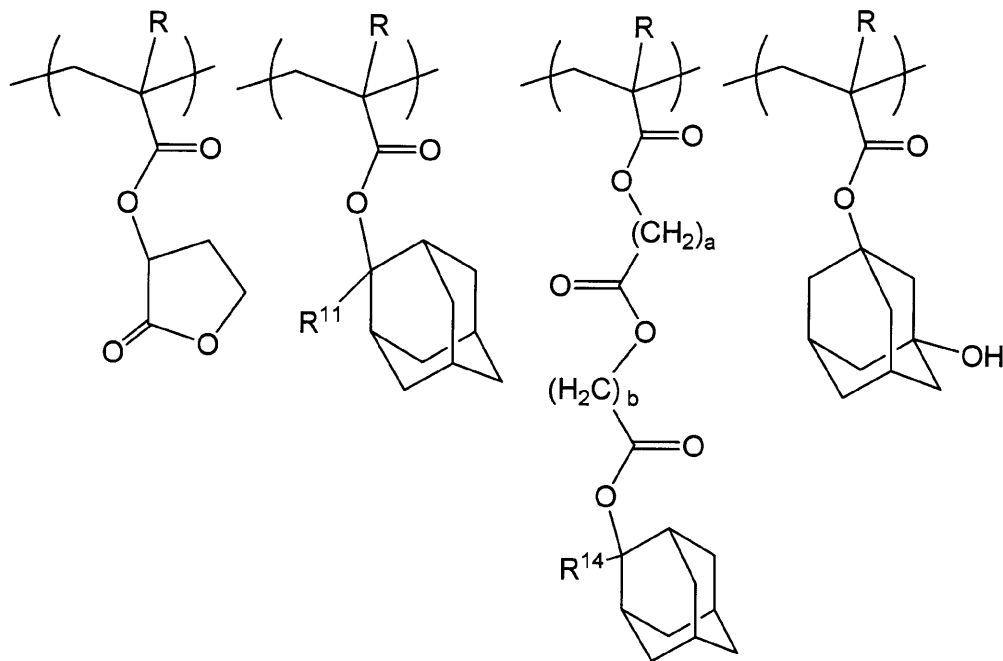
10

20

30

40

【化 3 3】



(A1-11)

【0107】

上記一般式 (A1-11) 中、R は前記と同じであり、複数の R はそれぞれ同じであってもよく異なってもよい。R¹¹、R¹⁴、a および b は、いずれも前記と同じである。

【0108】

前記式 (A1-11) 中、R¹¹ の低級アルキル基は、エチル基であることが最も好ましい。

R¹⁴ の低級アルキル基は、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

a は 1 ~ 10 の整数であり、1 または 2 が特に好ましく、1 が最も好ましい。

b は 1 ~ 10 の整数であり、1 または 2 が特に好ましく、1 が最も好ましい。

【0109】

(A1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソ酪酸ジメチル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り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 HS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-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 -C(CF₃)₂-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、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。

【0110】

(A1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定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、分散度 (Mw / Mn) は 1.0 ~ 5.0 が好ましく、1.0 ~ 3.0 がより好ましく、1.2 ~ 2.5 が最も好ましい。なお、Mn は数平均分子量を示す。

【 0 1 1 1 】

〔 (A 2) 成分 〕

(A 2) 成分としては、分子量が 5 0 0 以上 2 0 0 0 未満であって、上述の (A 1) 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。

(A 2) 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。

【 0 1 1 2 】

(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。

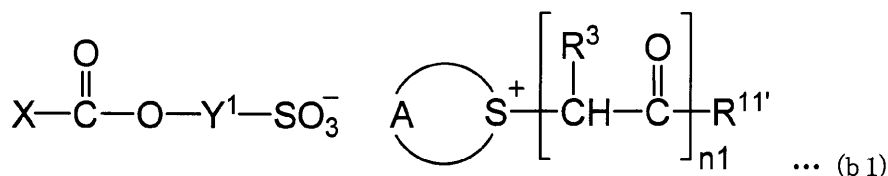
【 0 1 1 3 】

< (B) 成分 >

本発明において、(B) 成分は、下記一般式 (b 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。

【 0 1 1 4 】

【 化 3 4 】



[式 (b 1) 中、Y¹ 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り、X は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 30 の脂肪族環式基であり、R^{11'} は置換基を有していてもよいアリール基またはアルキル基であり、R³ は水素原子またはアルキル基であり、n1 は 0 または 1 であり、A は、当該 A が結合した硫黄原子とともに 3 ~ 7 員環構造の環を形成する 2 価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。]

(B)成分が、該(B1)成分を含むことにより、本発明のレジスト組成物を用いて、良好なレジストパターンを形成することができる。

【0115】

・(B1)成分のアニオン部について

前記式(b1)中、 Y^1 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。

Y^1 の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。

Y^1 として具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)(CF_2CF_3)-$ 、 $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CF_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 等が挙げられる。

【0116】

Y^1 としては、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特に好ましい。 Y^1 の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と、(B)成分から、露光により強い酸強度を有する酸が発生する。これにより、レジストパターン形状がより良好になり、また、リソグラフィ特性がより向上する。

このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 等を挙げることができる。

これらの中でも、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 又は $-CH_2CF_2CF_2-$ が好ましく、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、又は $-CH_2CF_2-$ がより好ましく、 $-CH_2CF_2-$ が特に好ましい。

【0117】

Y^1 におけるフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。

フッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該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。

当該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。

【0118】

前記式(b1)中、Xは、置換基を有していてもよい炭素数3~30の脂肪族環式基である。

Xにおいて、脂肪族環式基は、当該脂肪族環式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、当該脂肪族環式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。

X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。

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。これらの置換基は、環構造中に含まれていてもよい。

10

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 e r 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。

20

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 e r 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。

【 0 1 1 9 】

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 ~ 3 0 であり、5 ~ 3 0 であることが好ましく、5 ~ 2 0 がより好ましく、6 ~ 1 5 がさらに好ましく、6 ~ 1 2 が特に好ましい。

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。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。

30

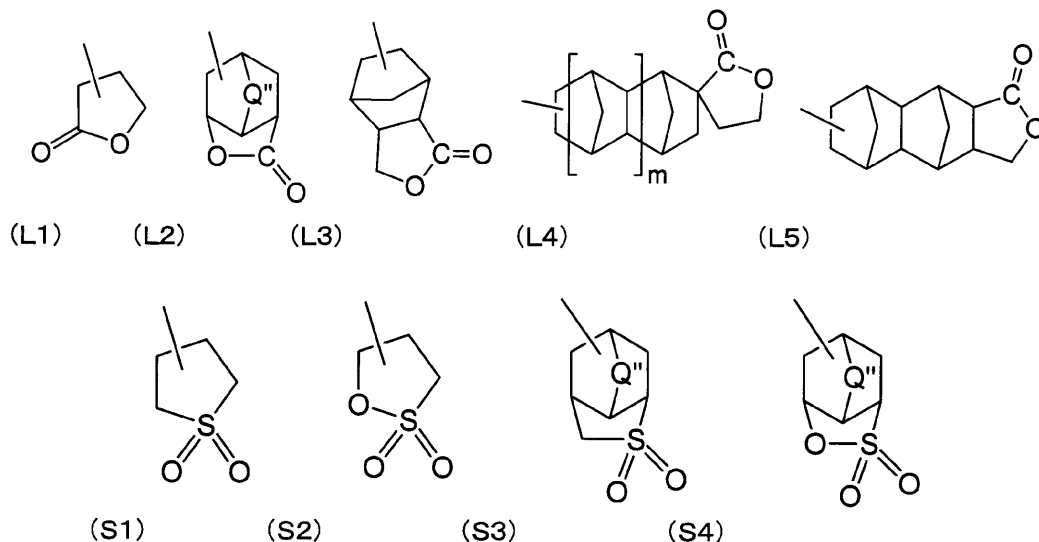
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

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、たとえば下記式 (L 1) ~ (L 5) 、(S 1) ~ (S 4) 等が挙げられる。

40

【 0 1 2 0 】

【化 3 5】



10

20

30

40

50

[式中、 Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ - または $-S-R^{95}$ - であり、 R^{94} および R^{95} 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。]

【 0 1 2 1 】

式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、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 ~ 5 であり、1 ~ 3 であることが好ましい。

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。

【 0 1 2 2 】

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。

【 0 1 2 3 】

本発明において、 X の、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。

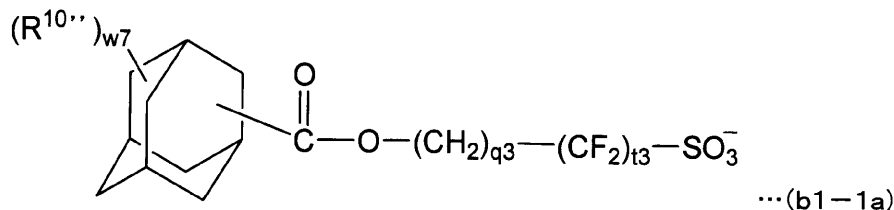
【 0 1 2 4 】

(B1) 成分において、アニオン部の好適なものとしては、特に、下記一般式 (b1 -

1 a) で表される化合物が挙げられる。

【0125】

【化36】



10

[式中、 t_3 は1～3の整数であり、 q_3 は1～12の整数であり、 w_7 は0～3の整数であり、 $R^{10''}$ は置換基である。]

【0126】

$R^{10''}$ の置換基としては、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)、シアノ基等が挙げられる。

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。

20

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、*tert*-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。

$R^{10''}$ に付された符号(w_7)が2以上の整数である場合、当該化合物における複数の $R^{10''}$ は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

t_3 は、1または2が好ましく、1であることが最も好ましい。

q_3 は、1～5であることが好ましく、1～3であることがさらに好ましく、1であることが最も好ましい。

30

w_7 は、0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。

【0127】

・(B1)成分のカチオン部について

前記式(b1)中、 $R^{11'}$ は、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基であり、 R^3 は水素原子またはアルキル基であり、 n_1 は0または1であり、Aは、当該Aが結合した硫黄原子とともに3～7員環構造の環を形成する2価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。

【0128】

$R^{11'}$ 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、例えば、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。このような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。

40

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より好ましく、メチル基または*tert*-ブチル基が特に好ましい。

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*-

50

プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基であることがより好ましい。

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。

【0129】

前記置換アリール基以外の R^{11} は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることが最も好ましい。

【0130】

R^{11} 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る。なかでも、より解像性に優れ、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。

該アルキル基は置換基を有していてもよい。ここで、アルキル基が置換基を有するとは、無置換のアルキル基の水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の基または原子）で置換されていることを意味する。

アルキル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、水酸基等が挙げられる。該アルコキシ基、ハロゲン原子としては、それぞれ、前記アリール基が有していてもよい置換基として挙げたアルコキシ基、ハロゲン原子と同様のものが挙げられる。

本発明において、 R^{11} は、置換基を有していてもよいアリール基であることが好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基がより好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基が最も好ましい。

【0131】

前記式 (b1) 中、 R^3 は水素原子またはアルキル基である。前記アルキル基としては、上記 R^{11} のアルキル基と同様のものが挙げられる。中でも炭素数 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より好ましい。

本発明において、前記 R^3 は水素原子またはメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0132】

前記式 (b1) 中、 n_1 は 0 または 1 である。

n_1 が 1 である場合、式中の R^{11} 及び R^3 は相互に結合して、当該 R^{11} が結合した炭素原子および R^3 が結合した炭素原子とともに 3 ~ 7 員環構造の環を形成してもよい。該環は、5 ~ 7 員環構造であることが好ましく、5 または 6 員環構造であることがより好ましい。

【0133】

前記式 (b1) 中、*A* は、当該 *A* が結合した硫黄原子とともに 3 ~ 7 員環構造の環を形成する 2 価の基であり、前記環は置換基を有していてもよい。前記硫黄原子とともに 3 ~ 7 員環構造の環を形成する 2 価の基としては、特に制限はなく、例えば、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が挙げられる。該 2 価の炭化水素基としては炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基が好ましい。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。

前記環は、5 ~ 7 員環構造であることが好ましく、5 または 6 員環構造であることがより好ましい。

前記 2 価の炭化水素基を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が置換基で置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。該置換基としては、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。

【0134】

10

20

30

40

50

(B1) 成分のカチオン部として、好ましい具体例を以下に挙げる。

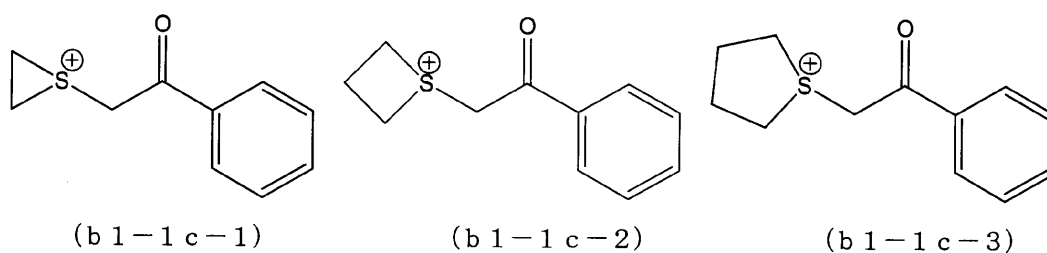
$n1 = 0$ の場合の具体例としては、1 - フェニルテトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - *tert* - ブチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - *n* - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム；1 - フェニルテトラヒドロチオピラニウム、1 - (4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、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、1 - (4 - メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1 - (4 - *tert* - ブチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウム等が挙げられる。

10

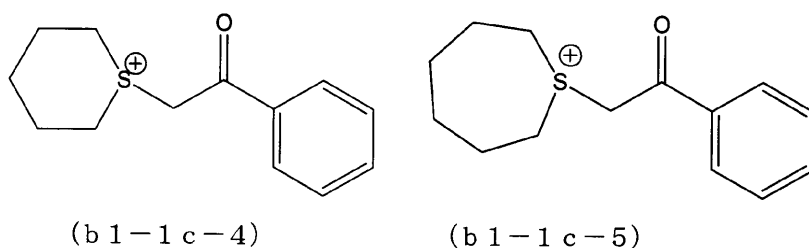
$n1 = 1$ の場合の具体例は以下に示す。

【0135】

【化37】



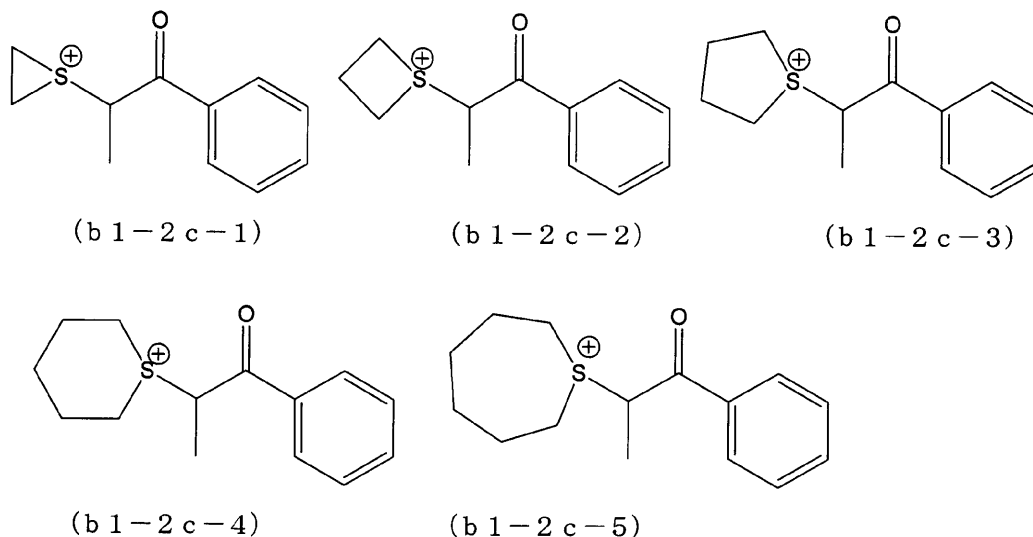
20



30

【0136】

【化38】



40

【0137】

(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用いて

50

もよい。

また、(B)成分中、(B1)成分以外の酸発生剤(下記(B2)成分)を含んでいてもよいが、(B1)成分の割合が、100質量%であると、本発明の効果に優れる。

(B)成分中、(B2)成分を含有すると感度が向上しリソグラフィ特性のバランスが良好になる。(B2)成分を含有する場合の、(B1)成分の(B)成分全体に対する割合は、5～80質量%が好ましく、10～75質量%がより好ましく、15～70質量%がさらに好ましい。

【0138】

[(B2)成分]

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

(B2)成分としては、前記(B1)成分以外であれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。または、前記式(b1-1a)で示されるアニオンに、下記式(b-1)、(b-2)のカチオン部を組み合わせた酸発生剤を用いてもよい。

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。

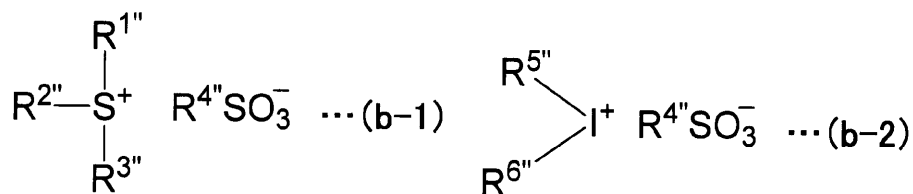
(B2)成分としては、上述の前記式(b1-1a)で示されるアニオンに、下記式(b-1)、(b-2)のカチオン部を組み合わせた酸発生剤が好ましい。

【0139】

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。

【0140】

【化39】



[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、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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。]

【0141】

式(b-1)中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、前記一般式(b1)中の $\text{R}^{1'}$ と同様のものが挙げられる。

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。

また、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、置換基として(- O - C(=O) - $\text{R}^{5'2}$)、(- O - $\text{R}^{9'4}$ - C(=O) - $\text{R}^{5'2}$)、(- O - $\text{R}^{9'5}$ - C(=O) - O - $\text{R}^{5'2}$)を有していることが好ましい。 $\text{R}^{9'4}$ および $\text{R}^{9'5}$ は上記と同様のものが挙げられる。 $\text{R}^{5'2}$ は、炭化水素基であり、下記 X^0 と同様のものが挙げられる他、上記「脂肪族環式基を含有する酸解

10

20

30

40

50

離性溶解抑制基」が挙げられる。

【0142】

R^4 は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

R^4 におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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、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。

R^4 におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の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、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合（ハロゲン化率（％））が、10 ~ 100 % であることが好ましく、50 ~ 100 % であることが好ましく、100 % が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるので好ましい。

前記 R^4 におけるアリール基は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。

前記 R^4 におけるアルケニル基は、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基であることが好ましい。

前記 R^4 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、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていてもよいことを意味する。

R^4 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。

【0143】

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： $X^0 - Q^1$ - [式中、 Q^1 は酸素原子を含む 2 価の連結基であり、 X^0 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^4 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。

【0144】

$X^0 - Q^1$ - 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 [$-CH_2-$]； $-CH(C$

10

20

30

40

50

$\text{H}_3)$ -、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 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) $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ 等が挙げられる。

10

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、 $-\text{R}^{91}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{92}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{93}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ が好ましい。

【0145】

X^0-Q^1 で表される基において、 X^0 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。

20

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 (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 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。

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。

30

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 ($=\text{O}$) 等が挙げられる。

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、 $t e r t$ -ブチル基であることが最も好ましい。

40

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、 $i s o$ -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 $t e r t$ -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。

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。

【0146】

X^0 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

50

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。

X⁰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。

X⁰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。

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 e r 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 e r 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。

【 0 1 4 7 】

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 ~ 2 0 であることが好ましく、1 ~ 1 5 であることがより好ましく、1 ~ 1 0 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。

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 ~ 2 0 であることが好ましく、3 ~ 1 5 であることがより好ましく、3 ~ 1 0 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。

【 0 1 4 8 】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が 2 ~ 1 0 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、プロペニル基 (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 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【 0 1 4 9 】

X^0 の脂肪族環式基としては、上記一般式 (b 1) における X の脂肪族環式基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 0 】

本発明において、 X^0 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。

10

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 (L 2) ~ (L 5)、(S 3) ~ (S 4) 等が好ましい。

【 0 1 5 1 】

本発明において、 R^4 は、置換基として $X^0 - Q^1$ を有することが好ましい。この場合、 R^4 としては、 $X^0 - Q^1 - Y^0$ - [式中、 Q^1 および X^0 は前記と同じであり、 Y^0 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。

【 0 1 5 2 】

20

$X^0 - Q^1 - Y^0$ で表される基において、 Y^0 のアルキレン基としては、前記 Q^1 で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。

また、 Y^0 のフッ素化アルキレン基としては、上記一般式 (b 1) における Y^1 のフッ素化アルキレン基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 3 】

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。

30

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。

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。

【 0 1 5 4 】

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 - t e r t - 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

40

50

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。

10

20

30

【0155】

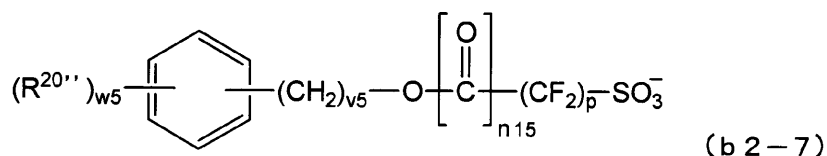
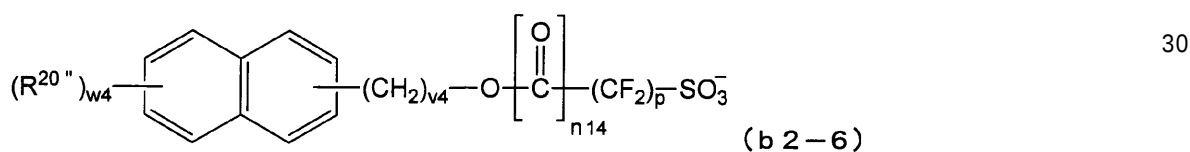
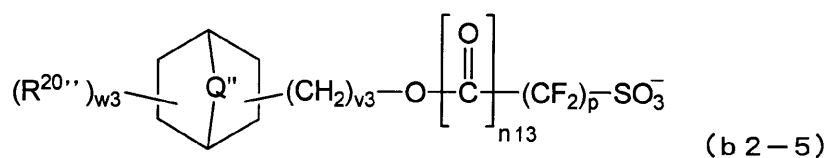
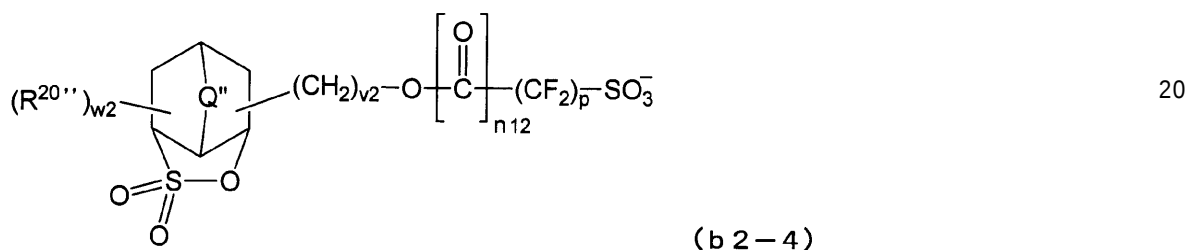
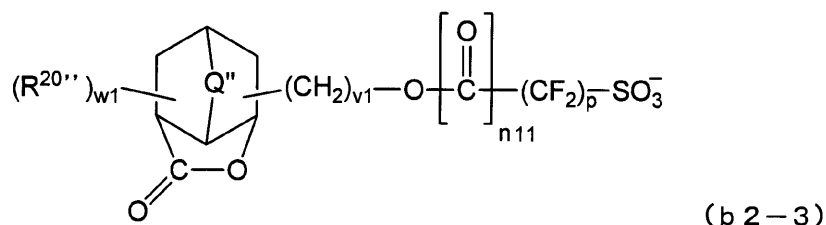
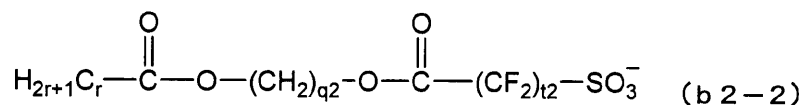
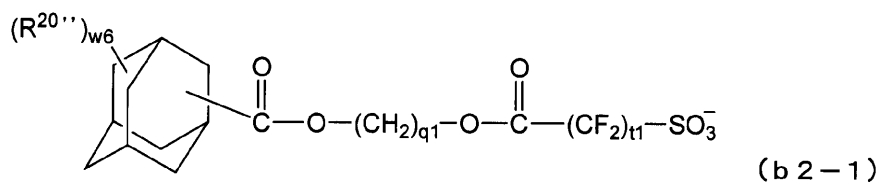
また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0156】

また、これらのオニウム塩のアニオン部を下記式(b2-1)~(b2-7)のいずれかで表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0157】

10



40

【 0 1 5 8 】

R²⁰の置換基としては、前記X⁰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。

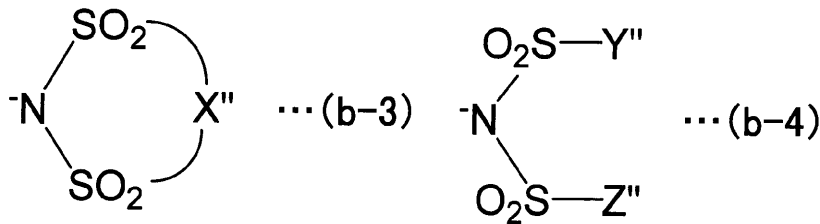
R^{20} に付された符号 ($w_1 \sim w_6$) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^{20} は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

50

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) におけるアニオン部を、下記一般式 (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) と同様)。

【 0 1 6 0 】

【 化 4 1 】



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。]

【 0 1 6 1 】

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また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 2 ~ 6 であり、好ましくは炭素数 3 ~ 5、最も好ましくは炭素数 3 である。

20

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また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 1 ~ 10 であり、好ましくは炭素数 1 ~ 7、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。

X'' のアルキレン基の炭素数または 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'' のアルキレン基または 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 200 nm 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。

30

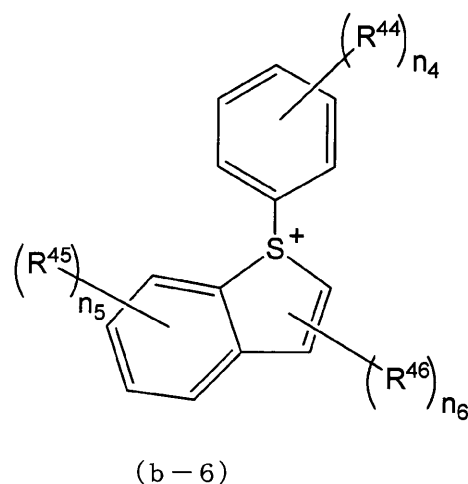
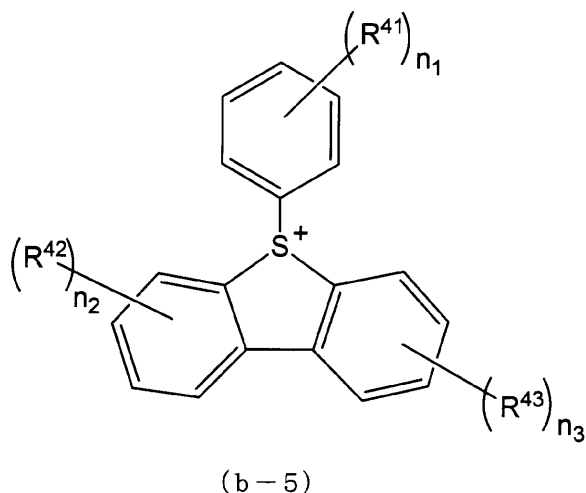
該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは 70 ~ 100 %、さらに好ましくは 90 ~ 100 % であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【 0 1 6 2 】

また、下記一般式 (b - 5) または (b - 6) で表されるカチオン部を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。

【 0 1 6 3 】

【化 4 2】



10

[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。]

【 0 1 6 4 】

$R^{41} \sim R^{46}$ 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 *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。

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。

$R^{41} \sim R^{46}$ 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 $R^{41} \sim R^{46}$ 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。

【 0 1 6 5 】

前記式 (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 ($R^4 \text{ } ^-\text{SO}_3$) 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、ヘプタフルオロ-*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。

20

30

40

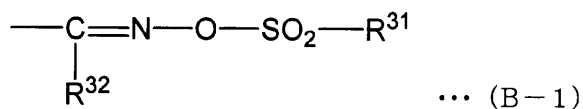
50

【 0 1 6 6 】

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。

【 0 1 6 7 】

【 化 4 3 】



10

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

【 0 1 6 8 】

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

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状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、アルキル基若しく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。

20

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。

30

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。

【 0 1 6 9 】

R^{32} 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、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。

40

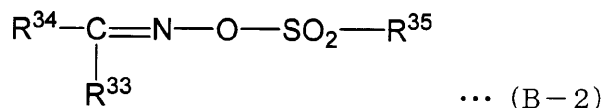
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【 0 1 7 0 】

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。

【 0 1 7 1 】

【化 4 4】

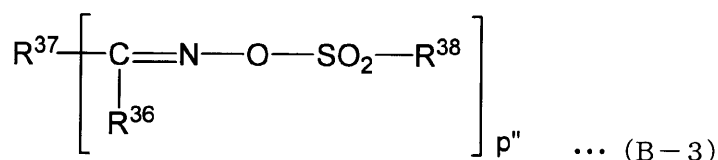


[式 (B - 2) 中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【 0 1 7 2 】

10

【化 4 5】



[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。]

20

【 0 1 7 3 】

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。

【 0 1 7 4 】

30

R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を 1 つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{34} のアリール基は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、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。

40

【 0 1 7 5 】

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。

【 0 1 7 6 】

50

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

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

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^5 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。

【0177】

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 - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、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

10

20

30

40

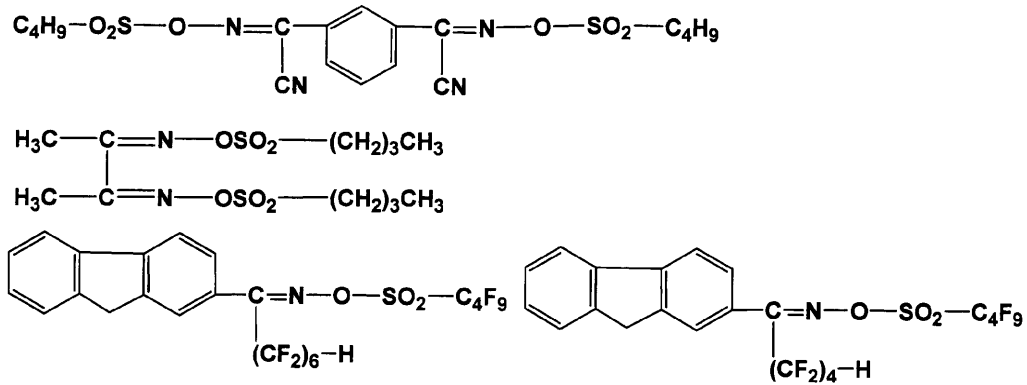
50

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。

【 0 1 7 8 】

【 化 4 6 】



10

【 0 1 7 9 】

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。

20

また、特開平 1 1 - 0 3 5 5 5 1 号公報、特開平 1 1 - 0 3 5 5 5 2 号公報、特開平 1 1 - 0 3 5 5 7 3 号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類としては、例えば、特開平 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。

30

【 0 1 8 0 】

（B 2）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。

【 0 1 8 1 】

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 1 0 0 質量部に対し、0.5 ~ 6 0 質量部であることが好ましく、1 ~ 4 0 質量部であることがより好ましい。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。

40

【 0 1 8 2 】

〔（D）成分〕

本発明のレジスト組成物は、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などが向上することから、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、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。ここで、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

50

肪族基は炭素数が 1 ~ 20 であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも 1 つを、炭素数 20 以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n - ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - ノニルアミン、n - デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - ヘプチルアミン、ジ - n - オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ - n - デカニルアミン、トリ - n - ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ - n - オクタノールアミン、トリ - n - オクタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、ステアリルジエ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や、アルキルアルコールアミンが好ましく、トリ - n - ペンチルアミン、ジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミンが特に好ましい。

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が 6 ~ 10 のものが好ましく、具体的には、1, 5 - ジアザビシクロ [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] オクタン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミンなどが挙げられる。

その他の脂肪族アミンとしては、トリス（2 - メトキシメトキシエチル）アミン、トリス { 2 - （2 - メトキシエトキシ）エチル } アミン、トリス { 2 - （2 - メトキシエトキシメトキシ）エチル } アミン、トリス { 2 - （1 - メトキシエトキシ）エチル } アミン、トリス { 2 - （1 - エトキシエトキシ）エチル } アミン、トリス { 2 - （1 - エトキシプロポキシ）エチル } アミン、トリス [2 - { 2 - （2 - ヒドロキシエトキシ）エトキシ } エチルアミン等が挙げられる。

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。

（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。

【0183】

< 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、リトコール酸などが好適である。

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

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

炭素数 6 ~ 15 のアリール基等が挙げられる。

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

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

ホスフィン酸の誘導体としては、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸エステルなどが挙げられる。

(E) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(E) 成分として、有機カルボン酸が好ましく、特にリトコール酸が好ましい。

(E) 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。

【0184】

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。

【0185】

〔(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」ということがある。）に溶解させて製造することができる。

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

例えば、 γ - ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル - n - 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。

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

10

20

30

40

50

として P G M E を配合する場合は、P G M E A : P G M E の質量比は、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2、さらに好ましくは 3 : 7 ~ 7 : 3 である。

また、(S) 成分として、その他には、P G M E A 及び E L 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されず、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。

【 0 1 8 6 】

以上説明した、本発明のレジスト組成物によれば、良好な形状のレジストパターンを形成できる。たとえばホールパターンのレジストパターン形成において、前記 E L マージン (露光余裕度) 値が向上し、狭いピッチでホール形状の良好なレジストパターンを形成できる。かかる効果が得られる理由としては、定かではないが以下のように推測される。

本発明のレジスト組成物は、上記一般式 (b 1) で表される化合物からなる酸発生剤 (B 1) を含有する。

当該 (B 1) 成分は、エステル結合 (- C (= O) - O -) と脂肪族環式基とを含む置換基をアニオン部に有しており、ノナフルオロブタンスルホネート等の従来の酸発生剤のアニオン部に比べて、極性が高く、立体的に嵩高いバルキーな構造を有している。これによって、(B 1) 成分は、露光により発生する酸 (アニオン部) のレジスト膜内での拡散が化学的にも物理的にも抑制され、また、従来に比べて拡散長が短いため、露光域で発生した酸の未露光域への拡散が適度に抑制される。

また、当該 (B 1) 成分のカチオン部は、193 nm に対する透明性が高いので、このような (B 1) 成分を用いることにより、かかる効果が得られると推測される。

また、(B 1) 成分と (B 2) 成分を組み合わせた場合は、E L マージンの向上に加えてさらに、感度を向上させることができる。(B 1) 成分を単独で用いた場合でも、たとえば P E B 温度を高くすることで感度 (最適露光量) を向上させることは可能だが、微細パターン形成においては P E B 温度上昇による酸の拡散も抑制した方が、形状を改善する点では、より効果的である。よって、(B 1) 成分以外の (B 2) 成分を組み合わせることは、結果的に他のリソグラフィー特性の改善につながり、E L マージンも含め全体のリソグラフィー特性のバランスが良好になる。特に、(B 2) 成分におけるアニオン部が (B 1) と同様のものが、酸の拡散長が短くなるので好ましく、その他の上記式 (b 2 - 1) ~ (b 2 - 7) で表されるものも、(B 1) のアニオン部と同様に極性が高く、立体的に嵩高いバルキーな構造を有しているので、好適に使用できる。

【 0 1 8 7 】

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 (P A B)) を 40 ~ 120 秒間、好ましくは 60 ~ 90 秒間施し、これに例えば A r F 露光装置などにより、A r F エキシマレーザー光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、P E B (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 (T M A H) 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。

【0188】

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。

【0189】

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に対して有効であり、ArFエキシマレーザーに対して特に有効である。

【0190】

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、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフル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）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174）を挙げることができる。

【0191】

液浸露光工程を含むレジストパターン形成方法において、本発明の第一の態様であるレジスト組成物は、液浸露光用レジスト組成物として好適に用いることができ、良好なリソグラフィ特性が得られる。また、3層レジスト積層体を形成する工程を含むレジストパターン形成方法において、本発明のレジスト組成物は、上層レジスト膜形成用ポジ型レジスト組成物として好適に用いることができ、良好なリソグラフィ特性が得られる。

10

20

30

40

50

さらに、二重露光法やダブルパターニング法においても、本発明のレジスト組成物は、適用可能である。

【 0 1 9 2 】

化合物

本発明の第三の態様である化合物は、上記一般式 (b 1) で表される化合物である。

本発明の化合物についての説明は、上記本発明の第一の態様であるレジスト組成物の (B) 成分に含有される酸発生剤 (B 1) についての説明と同じである。

【 0 1 9 3 】

(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、以下のようにして製造できる。

10

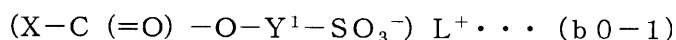
< 化合物 (B 1) の製造方法 >

本発明の化合物 (B 1) の製造方法としては、たとえば、以下のようにして製造できる。

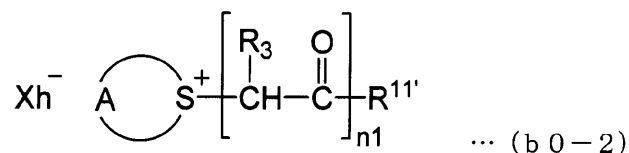
下記一般式 (b 0 - 1) で表される所望のアニオン (b 0 - 1) と、下記一般式 (b 0 - 2) で表される化合物 (b 0 - 2) とを反応させることにより化合物 (B 1) を得ることができる。

【 0 1 9 4 】

【 化 4 7 】



20



[式中、X、Y¹、A、R³、n 1、R^{11'} はそれぞれ式 (b 1) 中の X、Y¹、A、R³、n 1、R^{11'} と同じである。L⁺ はアルカリ金属イオンであり、Xh⁻ はハロゲンイオンである。]

30

【 0 1 9 5 】

上記 L⁺ のアルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオンまたはリチウムイオンが好ましい。

Xh⁻ のハロゲンイオンとしては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等が挙げられ、塩素イオンまたは臭素イオンが好ましい。

化合物 (b 0 - 2) とは、たとえば、これらの化合物を、水、ジクロロメタン等の溶媒中にて接触させることにより反応させることができる。

【 0 1 9 6 】

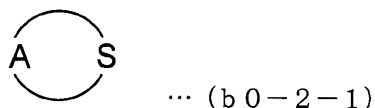
化合物 (b 0 - 2) の製造方法は特に限定されないが、たとえば、下記一般式 (b 0 - 2 - 1) で表される化合物の硫黄原子に、公知の手法により、- [CH (R³) - CO]_{n 1} - R¹ で表される基を導入することにより得ることができる。

40

具体例としては、たとえば n 1 が 0 である場合を例に挙げると、下記一般式 (b 0 - 2 - 1) で表される化合物を酸化して該化合物中の - S - 部分を - S (= O) - とし、これに、塩化アルミニウム等の触媒の存在下にて、ベンゼン等の芳香族炭化水素、またはメタン等のアルカンを反応させることにより、前記一般式 (b 0 - 2) における n 1 が 0 である化合物が得られる。

【 0 1 9 7 】

【化 4 8】



[式中、A は前記と同じである。]

【 0 1 9 8 】

n 1 が 0 である場合の好適な製造方法として、以下の例も挙げることができる。

下記一般式 (I) で表される化合物 (以下、化合物 (I) という。) と、下記一般式 (I I) で表される化合物 (以下、化合物 (I I) という。) と、銅触媒とを反応させて下記一般式 (I I I) で表される化合物を得る工程 (以下、工程 (I I I) という。) を含み、その後、上記 (b 0 - 1) と反応させることにより、n 1 が 0 の場合の化合物 (B 1) を得ることができる。

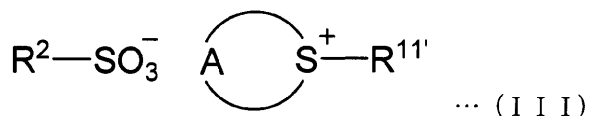
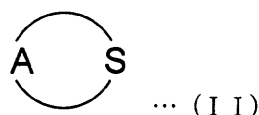
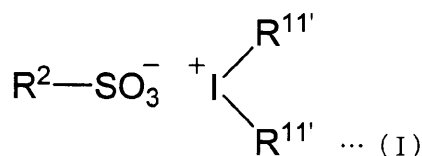
10

上記工程 (I I I) を行うことにより、化合物 (I I) の硫黄原子に化合物 (I) 中の $R^{1'}$ が導入されてスルホニウムイオンが形成され、該スルホニウムイオンと、化合物 (I) のアニオン部とが塩を形成して化合物 (I I I) が得られる。

【 0 1 9 9 】

【化 4 9】

20



30

[式中、A および $R^{1'}$ は上記と同様であり、 R^2 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基である。]

【 0 2 0 0 】

式中、 R^2 の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基は、上記式 (b - 2) における $R^{4'}$ のそれと同様である。

40

【 0 2 0 1 】

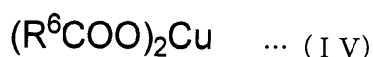
化合物 (I) および (I I) としては、市販のものを用いてもよく、合成してもよい。

【 0 2 0 2 】

銅触媒としては、二価の銅触媒であることが好ましく、具体的には、下記一般式 (I V) で表される化合物 (以下、化合物 (I V) という。) が挙げられる。

【 0 2 0 3 】

【化 5 0】



[式中、 R^6 は置換基を有していてもよいアリール基である。]

【 0 2 0 4 】

式中、 R^6 の置換基を有していてもよいアリール基としては、前記 R^{11} の置換基を有していてもよいアリール基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

化合物 (IV) として、具体的には、安息香酸銅 (II) 等が挙げられる。

10

化合物 (IV) としては、市販のものを用いることができる。

【 0 2 0 5 】

化合物 (I) と、化合物 (II) と、銅触媒とを反応させる方法としては、特に限定されないが、たとえば、化合物 (I) と、化合物 (II) と、銅触媒とを反応溶媒中で反応させる方法が挙げられる。

反応溶媒としては、原料を溶解できるものであればよく、具体的には、クロロベンゼン、トルエン等が挙げられる。反応温度は、 $50 \sim 150$ が好ましく、 $90 \sim 120$ がより好ましい。反応時間は、化合物 (I) および化合物 (II) の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、 $10 \sim 180$ 分間が好ましく、 $30 \sim 90$ 分間がより好ましい。化合物 (II) の使用量は、化合物 (I) の使用量に対し、およそ $0.5 \sim 3$ モル当量が好ましく、 $0.9 \sim 1.5$ モル当量がより好ましい。

20

銅触媒の使用量は、化合物 (I) に対し、およそ $0.01 \sim 0.5$ モル当量が好ましく、 $0.02 \sim 0.1$ モル当量がより好ましい。

【 0 2 0 6 】

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) 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。

30

【実施例】

【 0 2 0 7 】

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。

【 0 2 0 8 】

[合成例 1] (2 - (2 - (2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 2 - オキシエタノール の合成)

温度計、冷却管及び攪拌装置を備えた 2 L の三口フラスコに、グリコール酸 37.6 g (494 mmol)、DMF 700 mL 、炭酸カリウム 86.5 g (626 mmol)、ヨウ化カリウム 28.3 g (170 mmol) を入れ、室温で 30 分間攪拌した。その後、クロロ酢酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル 100 g (412 mmol) のジメチルホルムアミド 300 mL 溶液をゆっくりと加えた。 40 に昇温し、4 時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテル 2000 mL を加えてろ過し、得られた溶液を蒸留水 500 mL で 3 回洗浄した。トルエン (300 mL) ・ヘプタン (200 mL) の混合溶液を用いて晶析を行い、目的物を無色固体として 78 g (収率 67% 、GC 純度 99%) 得た。

40

【 0 2 0 9 】

得られた化合物の機器分析結果は、以下の通りであった。

^1H - NMR : 1.59 (d, 2H, $J = 12.5 \text{ Hz}$) , 1.64 (s, 3H) , $1.71 \sim 1.99$ (m, 10H) , 2.29 (m, 2H) , 2.63 (t, 1H, $J = 5.2 \text{ Hz}$) , 4.29 (d, 2H, $J = 5.2 \text{ Hz}$) , 4.67 (s, 2H) 。

^{13}C - NMR : 22.35 , 26.56 , 27.26 , 32.97 , 34.54 , 3

50

6.29, 38.05, 60.54, 61.50, 89.87, 165.97, 172.81。

GC-MS: 282 (M⁺, 0.02%), 165 (0.09%), 149 (40%), 148 (100%), 133 (22%), 117 (2.57%), 89 (0.40%)。

上記の結果より、得られた化合物が2-(2-(2-メチル-2-アダマンチルオキシ)-2-オキソエトキシ)-2-オキソエタノールであることが確認された。

【0210】

[合成例2] (2-(2-(2-メチル-2-アダマンチルオキシ)-2-オキソエトキシ)-2-オキソエチル メタクリレート (化合物3) の合成)

温度計、冷却管及び攪拌装置を備えた2Lの三口フラスコに、2-(2-(2-メチル-2-アダマンチルオキシ)-2-オキソエトキシ)-2-オキソエタノール165g (584 mmol)、THF 2000 mL、トリエチルアミン105 mL (754 mmol)、p-メトキシフェノール0.165g (1000 ppm)を入れ溶解させた。溶解後、氷浴下で塩化メタクリロイル62.7 mL (648 mmol)をゆっくりと加え、室温に昇温し、3時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテル1000 mLを加え、蒸留水200 mLで5回洗浄した。抽出液を濃縮し、目的物を無色液体として198g (収率97%、GC純度99%)得た。

【0211】

得られた[化合物3]の機器分析結果は、以下の通りであった。

¹H-NMR: 1.58 (d, J = 12.5 Hz, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.71 ~ 1.89 (m, 8H), 1.98 (s, 3H), 2.00 (m, 2H), 2.30 (m, 2H), 4.62 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 5.66 (m, 1H), 6.23 (m, 1H)。

¹³C-NMR: 18.04, 22.15, 26.42, 27.14, 32.82, 34.38, 36.11, 37.92, 60.44, 61.28, 89.42, 126.79, 135.18, 165.61, 166.30, 167.20。

GC-MS: 350 (M⁺, 1.4%), 206 (0.13%), 149 (47%), 148 (100%), 133 (20%), 69 (37%)。

【0212】

[製造例1 (高分子化合物(1)の合成)]

500 mL ビーカーに、9.83g (57.80 mmol)の下記[化合物1]、18.00g (72.59 mmol)の下記[化合物2]、4.70g (13.44 mmol)の下記[化合物3]、2.22g (9.41 mmol)の下記[化合物4]を入れ、52.13gのメチルエチルケトンに溶解させた。この溶液に重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を3.8 mmol加え、溶解させた。この反応液を窒素雰囲気下、6時間かけてセパラブルフラスコ内にて75℃に加熱したメチルエチルケトン28.95gに滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を減圧濃縮後、大量のメタノール/水混合溶液に滴下し、反応生成物(共重合体)を析出させる操作を行い、沈殿した反応生成物をろ別、洗浄、乾燥して、目的の高分子化合物(1)を20g得た。

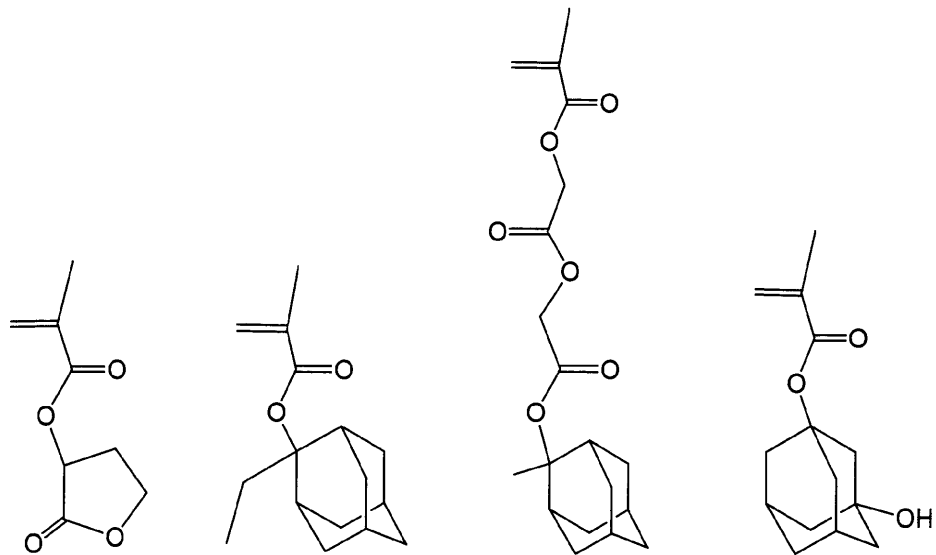
【0213】

この高分子化合物(1)について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)は9200であり、分散度(M_w/M_n)は2.09であった。

また、600 MHzでのカーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz ¹³C-NMR)により求められた共重合組成比(上記構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m/n/o = 52.3/26.3/11.3/10.1であった。

【0214】

【化 5 1】



[化合物1]

[化合物2]

[化合物3]

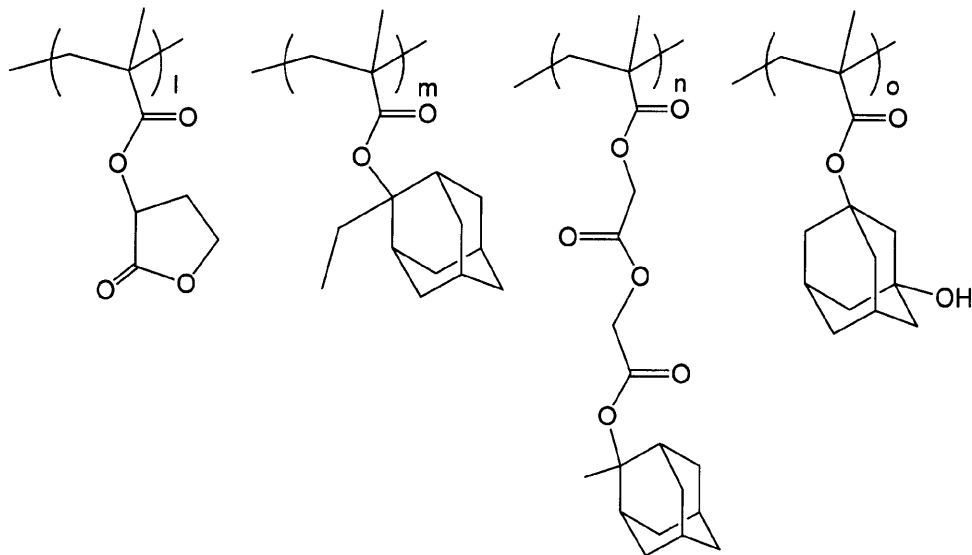
[化合物4]

10

20

【 0 2 1 5】

【化 5 2】



30

高分子化合物(1)

40

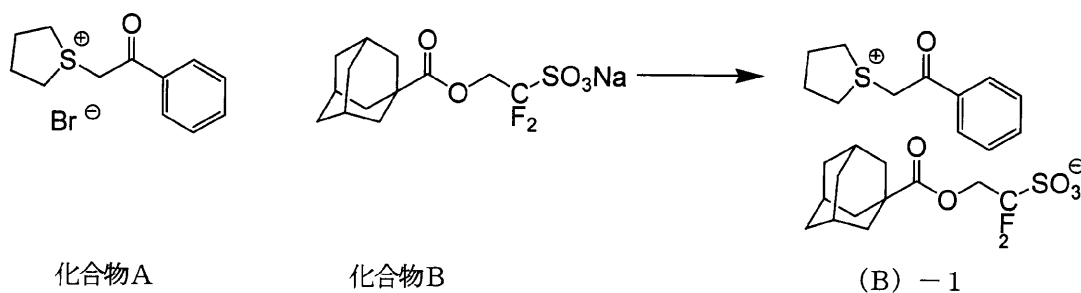
【 0 2 1 6】

[合成例 5 (化合物 (B) - 1 の合成)]

化合物 A である 1 - (2 - オキソ - 2 - フェニルエチル) テトラヒドロチオフェニウム
 ブロミド (6 . 0 1 7 g)、ジクロロメタン (6 0 . 1 g) 及び純水 (3 0 . 0 5 g)
 をビーカーに添加し、そこへ化合物 B を (8 . 7 g) 添加し、室温で 1 時間攪拌した。そ
 の後、反応液を分液し、さらに有機相を希塩酸洗浄、水洗を行った。得られた有機相を n
 - ヘキサン (5 8 0 g) に滴下することによって化合物 (B) - 1 を白色粉体として 9 .
 7 8 g 得た。

【 0 2 1 7】

【化 5 3】



10

【0 2 1 8】

この化合物 (B) - 1 について NMR による分析を行った。

^1H -NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 1.62 - 2.17 (m, 15H, Ad), 2.18 - 2.49 (m, 4H, CH₂S), 3.49 - 3.62 (m, 4H, SCH₂CH₂), 4.50 - 4.58 (t, 2H, CF₂CH₂), 5.31 (s, 2H, SCH₂C=O), 7.58 - 7.61 (t, 2H, Ar), 7.73 - 7.76 (t, 2H, Ar), 7.99 - 8.01 (d, 2H, Ar)。

^{19}F -NMR (DMSO-d₆, 376 MHz): δ (ppm) = -111.47 - -111.56 (t, 2F, CF₂)。

20

上記の結果から、化合物 (B) - 1 が前記化学式 (B) - 1 に示す構造を有することが確認できた。

【0 2 1 9】

[合成例 5 (化合物 (B) - 2 の合成)]

【0 2 2 0】

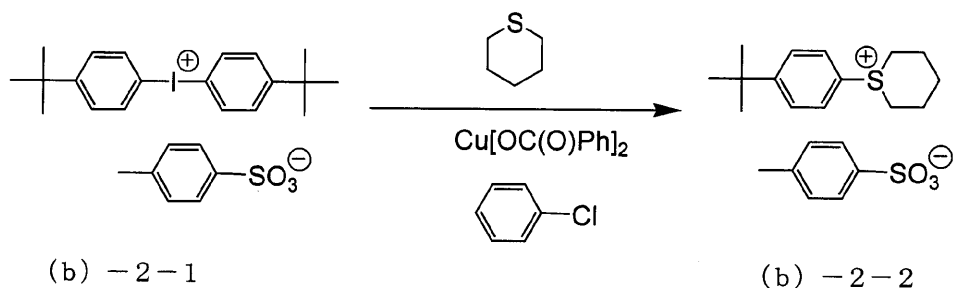
(1) 化合物 (b) - 2 - 2 の合成

反応容器に上記化合物 (b) - 2 - 1 (34.10 g) とクロロベンゼン (51.00 g)、ペンタメチレンスルフィド (6.18 g)、安息香酸銅 (II) (0.463 g) を入れ 100 にて 1 時間攪拌した後、反応液を 50 まで冷却し、*t*-ブチルメチルエーテルを 123 g 滴下した。得られた固体をジクロロメタン (164 g) にて再溶解し 1% N H₃ aq (16.5 g) にて洗浄を行い、さらに純水 (16.5 g) にて水洗を 4 回行った後、*t*-ブチルメチルエーテル (200 g) へ滴下することによって目的化合物 (b) - 2 - 2 を 11.5 g 得た。

30

【0 2 2 1】

【化 5 4】



40

化合物について NMR による分析を行った。

^1H -NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 8.07 (d, 2H, Ph-H), 7.81 (d, 2H, Ph-H), 7.43 (d, 2H, PTS), 7.12 (d, 2H, PTS), 4.10 (t, 2H, CH₂), 3.59 (d, 2H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.20 (d, 2H, CH₂), 2.19 - 1.71 (m, 4H,

50

CH_2), 1.23 (s, 9H, t-Bu)。

上記の結果から、化合物(b)-2-2が前記化学式(b)-2-2に示す構造を有することが確認できた。

【0222】

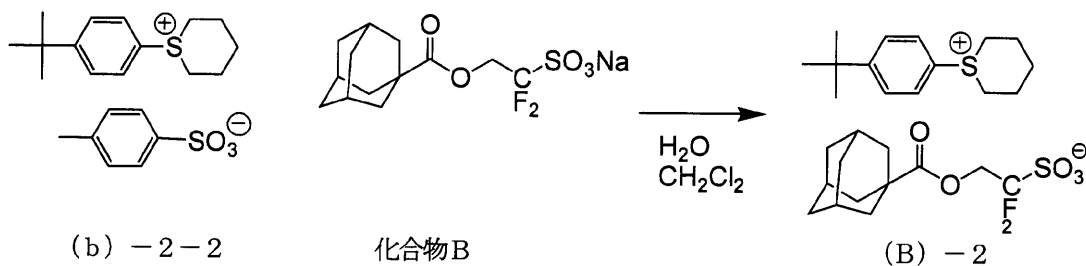
(2) 化合物(B)-2の合成

反応容器に化合物(b)-2-2(7.66g)と純水(23.00g)を入れ攪拌する。そこへ化合物B(7.83g)を添加し、ジクロロメタン(76.6g)を入れ24時間攪拌した後、反応液を分液し1%塩酸水溶液(23.0g)にて洗浄を2回行った後、純水(23.0g)にて洗浄を4回行った。有機相を分液し、減圧によりジクロロメタンを除去することにより化合物(B)-2を6.32g得た。

10

【0223】

【化55】



20

【0224】

化合物についてNMRによる分析を行った。

^1H -NMR(DMSO-d₆, 400MHz): δ (ppm) = 8.07(d, 2H, Ph-H), 7.81(d, 2H, Ph-H), 4.55(t, 2H, CF_2CH_2), 4.10(t, 2H, CH_2), 3.59(d, 2H, CH_2), 2.20(d, 2H, CH_2), 2.19-1.71(m, 13H, Ad+ CH_2), 1.64(m, 6H, Ad), 1.23(s, 9H, t-Bu)。

^{19}F -NMR(DMSO-d₆, 376MHz): δ (ppm) = -111.2。

上記の結果から、化合物(B)-2が前記化学式(B)-2に示す構造を有することが確認できた。

30

【0225】

[合成例6(化合物(B)-3の合成)]

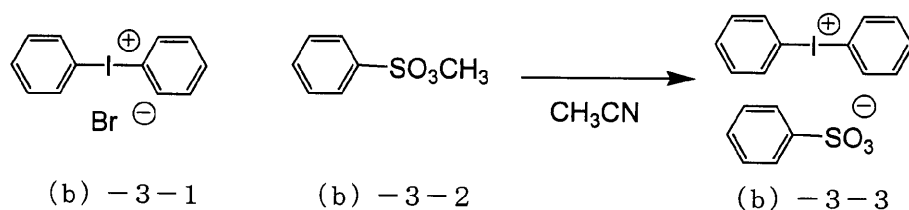
【0226】

(1) (b)-3-3の合成

反応容器に化合物(b)-3-1(35.81g)、化合物(b)-3-2(18.56g)、アセトニトリル(161.13g)を入れ還流下6時間攪拌する。反応液を冷却し、ヘキサン(107.41g)を添加した。反応液をろ過し、ろ物を乾燥させることで化合物(b)-3-3を38.94g得た。

【0227】

【化56】



40

【0228】

50

化合物についてNMRによる分析を行った。

^1H -NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 8.20 - 8.30 (m, 4H, Ph), 7.48 - 7.70 (m, 8H, Ph), 7.26 - 7.31 (m, 3H, Ph)。

上記の結果から、化合物 (b) - 3 - 3 が前記化学式 (b) - 3 - 3 に示す構造を有することが確認できた。

【0229】

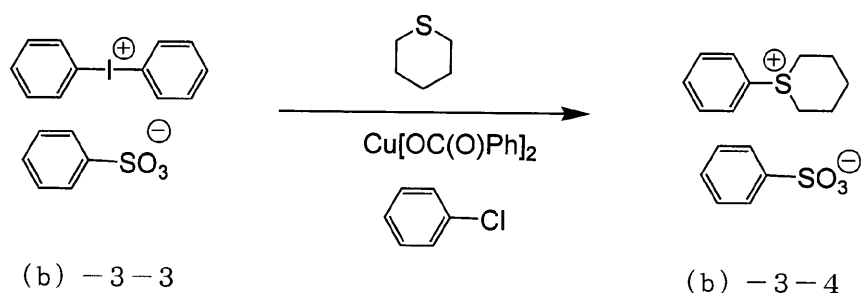
(2) (b) - 3 - 4 の合成

反応容器に化合物 (b) - 3 - 3 (35.0 g)、クロロベンゼン (52.5 g)、ペンタメチレンスルフィド (8.15 g)、安息香酸銅 (II) (0.61 g) を入れ 100 で 2 時間攪拌する。反応液を冷却し、ヘキサン (105.00 g) と水 (134.96 g) を添加し攪拌した。混合液を分液させ、水層をヘキサンで洗浄した。得られた水層をロータリエバポレータで乾燥させることで化合物 (b) - 3 - 4 を 18.89 g 得た。

10

【0230】

【化57】



20

【0231】

化合物についてNMRによる分析を行った。

^1H -NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 8.00 - 8.09 (m, 2H, Ph), 7.61 - 7.79 (m, 5H, Ph), 7.31 - 7.32 (m, 3H, Ph), 3.76 - 3.86 (m, 4H, SCH₂), 2.09 - 2.12 (m, 2H, CH₂), 1.84 - 1.93 (m, 2H, CH₂), 1.61 - 1.7 (m, 2H, CH₂)。

30

上記の結果から、化合物 (b) - 3 - 4 が前記化学式 (b) - 3 - 4 に示す構造を有することが確認できた。

【0232】

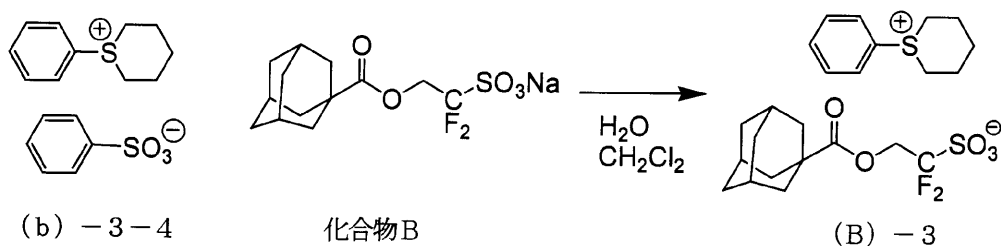
(3) (B) - 3 の合成

反応容器に上記化合物 (b) - 3 - 4 (10.00 g) と純水 (30.00 g) を入れ攪拌する。そこへ化合物 B (10.22 g) を添加し、ジクロロメタン (100.0 g) を入れ 24 時間攪拌した後、反応液を分液し 1% 塩酸水溶液 (30.0 g) にて洗浄を 2 回行った後、純水 (30.0 g) にて洗浄を 4 回行った。有機相を分液し、減圧によりジクロロメタンを除去することにより化合物 (B) - 3 を 10.99 g 得た。

【0233】

40

【化 5 8】



10

【 0 2 3 4 】

化合物についてNMRによる分析を行った。

^1H -NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) : δ (ppm) = 8.02 - 8.05 (m, 2H, Ph), 7.61 - 7.73 (m, 3H, Ph), 4.55 (t, 2H, CF₂CH₂), 3.76 - 3.86 (m, 4H, SCH₂), 2.09 - 2.12 (m, 2H, CH₂), 1.84 - 1.93 (m, 5H, Ad + CH₂), 1.82 (m, 6H, Ad), 1.61 - 1.7 (m, 8H, Ad + CH₂)。

^{19}F -NMR (DMSO-d₆, 376 MHz) : δ (ppm) = -111.2。

上記の結果から、化合物 (b) - 3 - 4 が前記化学式 (b) - 3 - 4 に示す構造を有することが確認できた。

20

【 0 2 3 5 】

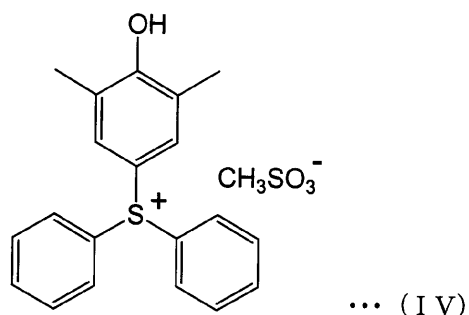
[合成例 7 (化合物 (IV) の合成)]

20 以下で制御したメタンスルホン酸 (60.75 g) に、酸化リン (8.53 g) と、2,6-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化合物 (IV) を得た (収率 70.9%)。

30

【 0 2 3 6 】

【化 5 9】



40

【 0 2 3 7 】

[合成例 8 (化合物 (V) の合成)]

三口フラスコに、前記化合物 (IV) 8.05 g と、ジクロロメタン 56.4 g とを添加し攪拌した。そこへ、トリエチルアミン (2.63 g) とジクロロメタン (8.05 g) との混合溶液を滴下し、10 に冷却した。その後、1-アダマンタンカルボニルクロリド (4.77 g) とジクロロメタン (16.10 g) との混合溶液を滴下し、室温にて 3 時間攪拌した後、1 質量% 塩酸水溶液および純水にて有機相を洗浄し、ジクロロメタン

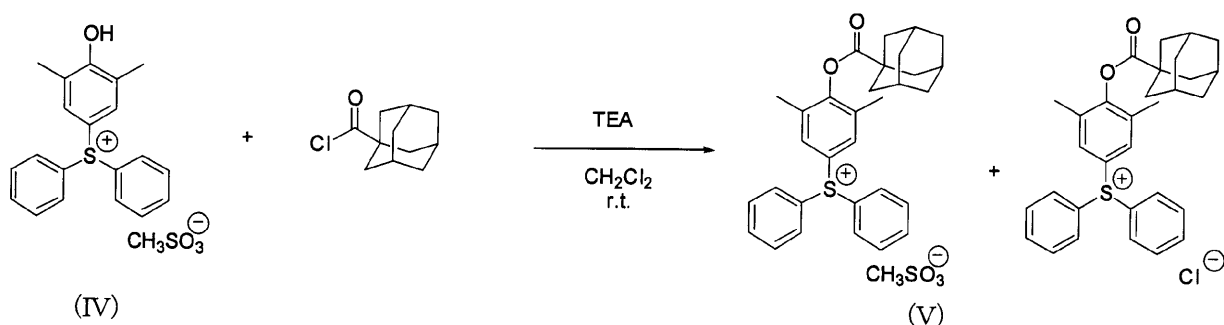
50

相を濃縮・乾燥することによって目的化合物(V) 11.0 gを得た。

なお、得られた化合物(V)のカウンターアニオンは、メタンスルホネート体とクロライド体との混合物であった。組成比をイオンクロマトグラフィーにて分析した結果、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^- / \text{Cl}^- = 64.4 / 35.6$ (wt%)であった。

【0238】

【化60】



10

【0239】

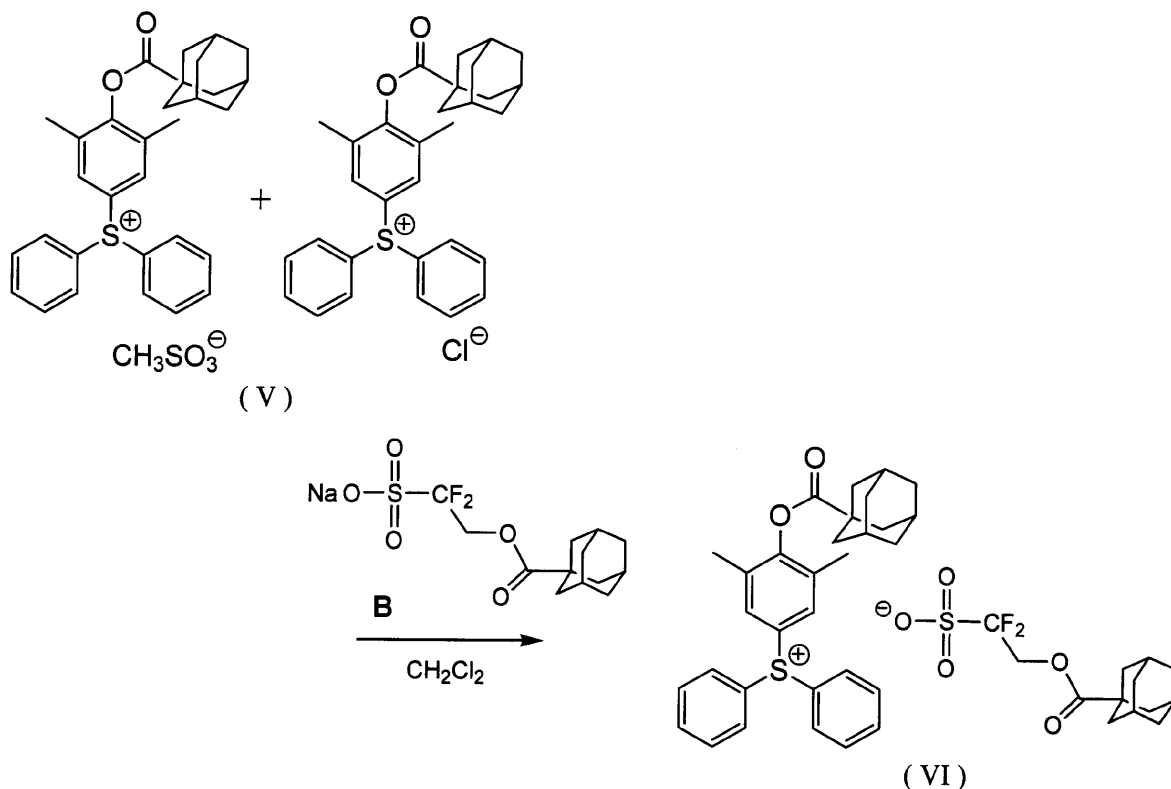
[合成例9(化合物(VI)の合成)]

化合物(V) 21.0 gを純水129.0 gに溶解させ、そこへジクロロメタン(160.1 g)及び前記化合物B(16.8 g)をそれぞれ添加し、室温にて1時間攪拌した。その後、ジクロロメタン層を分液した後、希塩酸洗、水洗を行い、ジクロロメタン層を濃縮乾固することにより白色固体として目的の化合物(VI)(29.3 g)を得た。

20

【0240】

【化61】



30

40

【0241】

この化合物(VI)についてNMRによる分析を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO、400 MHz) : δ (ppm) = 7.75 - 7.86 (m ,

50

10H, Ar), 7.68 (s, 2H, Ar), 4.55 (t, 2H, CF₂CH₂), 2.13 (s, 6H, CH₃), 1.62 - 2.03 (m, 30H, Adamantane)。

¹⁹F-NMR (DMSO, 376 MHz): δ (ppm) = -111.4。

上記分析の結果から、化合物(VI)が前記化学式(VI)に示す構造を有することが確認できた。

【0242】

[参考例1～2、実施例1～9、比較例1]

表1に示す各成分を混合、溶解してポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0243】

10

【表1】

	組成 [質量部]						PAB/ PEB (°C)	ターゲット サイズ* (nm) (ホール 直径 /ピッチ)	感度 (mJ/cm ²)	ELマージン (%)
	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	(S)成分				
参考例 1	(A)-1 [100]	(B)-4 [11.9]	-	(D)-1 [0.48]	(E)-1 [5.0]	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	33	6.5
参考例 2	(A)-1 [100]	(B)-4 [11.9]	-	(D)-1 [0.48]	(E)-1 [10.0]	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	39	6.3
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-4 [7.8]	(B)-1 [3.3]	(D)-1 [0.48]	(E)-1 [5.0]	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	40	7.0
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-4 [3.9]	(B)-1 [6.6]	(D)-1 [0.48]	(E)-1 [5.0]	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	60	6.5
実施例 3	(A)-1 [100]	(B)-4 [7.8]	(B)-1 [6.6]	(D)-1 [0.48]	(E)-1 [5.0]	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	35	7.2
実施例 4	(A)-1 [100]	(B)-4 [3.9]	(B)-1 [6.6]	(D)-1 [0.20]	-	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	37	7.4
実施例 5	(A)-1 [100]	(B)-4 [3.9]	(B)-1 [6.6]	(D)-1 [0.10]	(E)-1 [5.0]	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	48	6.8
実施例 6	(A)-1 [100]	-	(B)-1 [9.9]	(D)-1 [0.10]	-	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	73	8.2
実施例 7	(A)-1 [100]	-	(B)-1 [9.9]	(D)-1 [0.10]	-	(S)-1 [2400]	100/95	85/130	40	7.6
実施例 8	(A)-1 [100]	(B)-4 [3.9]	(B)-2 [6.9]	(D)-1 [0.20]	-	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	38	7.0
実施例 9	(A)-1 [100]	(B)-4 [3.9]	(B)-3 [6.3]	(D)-1 [0.20]	-	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	40	7.1
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-5 [11.0]	-	(D)-1 [1.0]	-	(S)-1 [2400]	100/90	85/130	30	6.0

20

30

40

【0244】

表1中、[]内の数値は配合量(質量部)を示す。また、表1中の記号はそれぞれ以下のものを示す。

(A)-1: 前記高分子化合物(1)。

(B)-1: 前記化合物(B)-1。

(B)-2: 前記化合物(B)-2。

(B)-3: 前記化合物(B)-3。

50

(B) - 4 : 前記化合物 (VI)。

(B) - 5 : ジ (1 - ナフチル) フェニルスルホニウム ノナフルオロブタン スルホネート。

(D) - 1 : ステアリルジエタノールアミン。

(E) - 1 : リトコール酸。

(S) - 1 : PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

【0245】

得られたレジスト組成物を用い、以下の手順でレジストパターンを形成し、リソグラフィ特性を評価した。

[解像性・感度]

10

12 インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、上記で得られた参考例1~2、実施例1~9、および比較例1のレジスト組成物を、それぞれ、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で100、60秒間の条件のプレベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TSRC-002」(商品名、東京応化工業株式会社製)を、スピナーを用いて塗布し、90で60秒間加熱することにより、膜厚28nmのトップコートを形成した。

20

次いで、トップコートが形成された前記レジスト膜に対し、液浸用ArF露光装置NSR-S609B(ニコン社製; NA(開口数)=1.07、2/3輪帯照明、縮小倍率1/4倍、液浸媒体:水)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、ホール直径85nm/ピッチ130nmのコンタクトホールパターン(以下、CHパターンという。)をターゲットとするマスクパターン(6%ハーフトーン)を介して選択的に照射した。

次に、保護膜除去液「TS-Remover-S」(商品名、東京応化工業株式会社製)を用いてトップコートを取り除き、その後、表1に記載の温度で60秒間のPEB処理を行い、さらに23にて2.38質量%のTMAH水溶液NMD-W(商品名、東京応化工業株式会社製)で30秒間の条件でアルカリ現像し、その後25秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

30

その結果、いずれの例のレジスト組成物においても、ホール直径85nm、ピッチ130nmのコンタクトホールパターン(以下、Dense CHパターンという。)が形成できた。このとき、前記Dense CHパターンが形成される最適露光量Eop(mJ/cm²)を求めた。その結果を表1に示す。

【0246】

[ELマージン(露光余裕度)の評価]

直径85nmのDense CHパターンがターゲット寸法(ホール直径85nm)の±5%(80.8nm、89.3nm)で形成される際の露光量を求め、次式によりELマージン(単位:%)を求めた。その結果を表1に示す。

40

$$ELマージン(\%) = (|E1 - E2| / Eop) \times 100$$

[式中、E1は、ホール直径80.8nmのCHパターンが形成された際の露光量(mJ/cm²)を示し、E2は、ホール直径89.3nmのCHパターンを形成された際の露光量(mJ/cm²)を示す。]

ELマージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さく、プロセスの余裕度が高いことを示す。

[ホールの真円性の評価]

得られたCHパターンについて、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて上空より観察した結果、比較例1に比べて、参考例1、2および実施例1~9はいずれの場合もホール周囲の凹凸が少なく真円性が良好であった。

50

【 0 2 4 7 】

上記の結果より、本発明のレジスト組成物を用いることにより、ホール直径 85 nm、ピッチ 130 nm のコンタクトホールパターンという狭ピッチで、かつ、100 nm 以下の微細パターンを、良好な形状で形成できることが確認された。

また、表 1 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 9 のポジ型レジスト組成物は、比較例 1 のポジ型レジスト組成物に比べて、EL マージンの値が大きいことから、露光量の変動した際のレジストパターン寸法の変化が小さい (EL マージンが大きい) ことが確認できた。

従って、本発明に係る化合物を酸発生剤として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るレジストパターン形成方法によれば、露光量の変動した際のレジストパターン寸法の変化が小さい (EL マージンが大きい)、良好な形状のレジストパターンを形成でき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 333/46 (2006.01) C 0 9 K 3/00 K
C 0 7 D 333/46

(72)発明者 内海 義之
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

(72)発明者 瀬下 武広
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 AA02 AA04 AB14 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07
BF02 BG00 CC20 DA03 DA34 FA12 FA17 FA29
4H006 AA01 AA03 AB80

【要約の続き】

【選択図】なし