

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5216380号
(P5216380)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.	F I
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601
C07C 309/19 (2006.01)	C07C 309/19
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12

請求項の数 9 (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2008-64131 (P2008-64131)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-186952 (P2009-186952A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成21年8月20日 (2009.8.20)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成22年12月16日 (2010.12.16)		弁理士 棚井 澄雄
(31) 優先権主張番号	特願2007-237054 (P2007-237054)	(74) 代理人	100064908
(32) 優先日	平成19年9月12日 (2007.9.12)		弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100094400
(31) 優先権主張番号	特願2007-275655 (P2007-275655)		弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日	平成19年10月23日 (2007.10.23)	(74) 代理人	100106057
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 柳井 則子
(31) 優先権主張番号	特願2008-1423 (P2008-1423)	(72) 発明者	瀬下 武広
(32) 優先日	平成20年1月8日 (2008.1.8)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

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

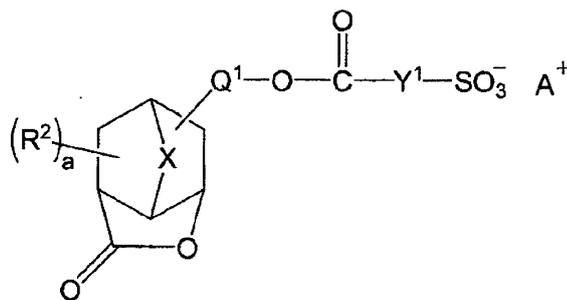
(57) 【特許請求の範囲】

【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)が、下記一般式(b1-1)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含むことを特徴とするレジスト組成物。

【化1】



[式中、Xは、-O-または-S-であり、R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基であり；R²は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、水酸基またはシアノ基であり；aは0~2の整数であり；Q¹は炭素数1~12のアルキレン基または単結合であり；Y¹は炭素数1~4のアルキレン基またはフッ素

化アルキレン基であり； A^+ は有機カチオンである。]

【請求項2】

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增大する基材成分である請求項1に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增大する樹脂成分(A1)を含有し、該樹脂成分(A1)が、位の炭素原子に置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸解離性溶解抑制基を含む構成単位(a1)を有する請求項2に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、位の炭素原子に置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位(a2)を有する請求項3に記載のレジスト組成物。

【請求項5】

前記樹脂成分(A1)が、さらに、位の炭素原子に置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)を有する請求項3または4に記載のレジスト組成物。

【請求項6】

含窒素有機化合物(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。

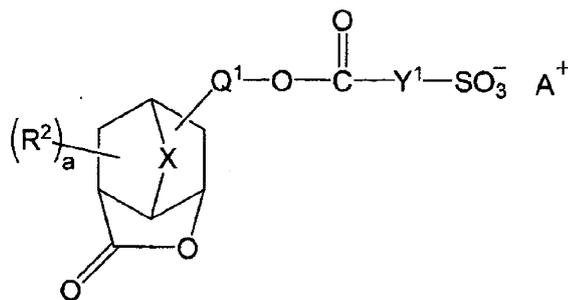
【請求項7】

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支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項8】

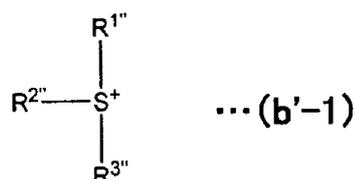
下記一般式(b1-1)で表される化合物。

【化2】



[式中、Xは、-O-または-S-であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であり； R^2 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、水酸基またはシアノ基であり；aは0～2の整数であり； Q^1 は炭素数1～12のアルキレン基または単結合であり； Y^1 は炭素数1～4のアルキレン基またはフッ素化アルキレン基であり； A^+ は下記一般式(b'-1)で表される有機カチオンである。]

【化3】



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ は、それぞれ独立に、アリール基を表し； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち

10

20

30

40

50

、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； R^1 ~ R^3 のうち少なくとも1つは置換アリール基（ただし、アリール基の水素原子がアルキル基のみで置換されている場合を除く）を表す。]

【請求項9】

請求項8に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、レジスト組成物用の酸発生剤として有用な新規な化合物、該化合物の前駆体として有用な化合物およびその製造方法、酸発生剤、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

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ベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と酸発生剤とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

30

【0004】

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー（248nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン（PHS）やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂（PHS系樹脂）が用いられてきた。しかし、PHS系樹脂は、ベンゼン環等の芳香環を有するため、248nmよりも短波長、たとえば193nmの光に対する透明性が充分ではない。そのため、PHS系樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、たとえば193nmの光を用いるプロセスでは解像性が低いなどの欠点がある。そのため、現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、一般的に（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）が用いられている。ポジ型の場合、かかる樹脂としては、脂肪族多環式基を含有する第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位、例えば2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート等から誘導される構成単位を有する樹脂が主に用いられている（たとえば特許文献1参照）。

40

なお、「（メタ）アクリル酸エステル」とは、位に水素原子が結合したアクリル酸エ

50

ステルと、 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とは、 位に水素原子が結合したアクリレートと、 位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。「(メタ)アクリル酸」とは、 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 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。

【0005】

化学増幅型レジストにおいて使用される酸発生剤としては、これまで多種多様のも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などが知られている。

【特許文献1】特開2003-241385号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のようなオニウム塩系酸発生剤のアニオン部としては、現在、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンが一般的に用いられている。かかるアニオンのパーフルオロアルキル鎖は、露光後の酸の拡散を抑制するためには長い方が好ましいと考えられる。ところが、炭素数6~10のパーフルオロアルキル鎖は難分解性であり、生体蓄積性を考慮した取り扱いの安全のために、ノナフルオロブタンスルホン酸イオン等が用いられている。そのため、レジスト組成物用の酸発生剤としてより好適な新規化合物に対する要求がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物用の酸発生剤として有用な新規な化合物、該化合物の前駆体として有用な化合物およびその製造方法、酸発生剤、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

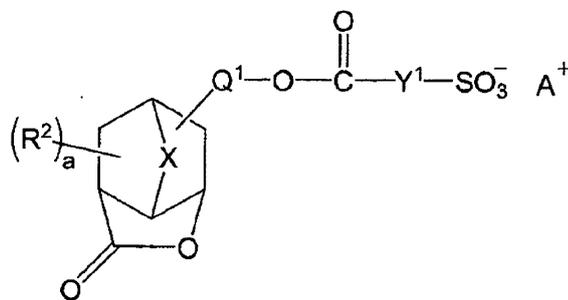
すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、

前記酸発生剤成分(B)が、下記一般式(b1-1)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)を含むことを特徴とするレジスト組成物である。

30

【0008】

【化1】



40

[式中、Xは、-O-または-S-であり、R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基であり；R²は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、水酸基またはシアノ基であり；aは0~2の整数であり；Q¹は炭素数1~12のアルキレン基または単結合であり；Y¹は炭素数1~4のアルキレン基またはフッ素化アルキレン基であり；A⁺は有機カチオンである。]

【0009】

本発明の第二の態様は、前記第一の態様のレジスト組成物を用いて支持体上に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。

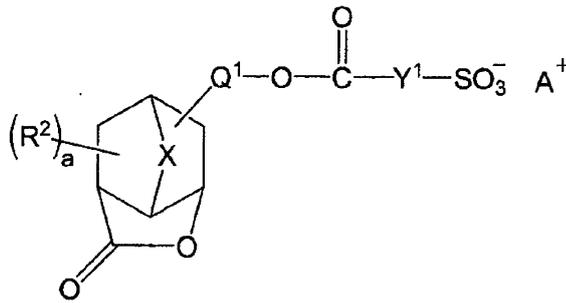
50

【 0 0 1 4 】

本発明の第三の態様は、下記一般式 (b 1 - 1) で表される化合物 (以下、化合物 (B 1) という。) である。

【 0 0 1 5 】

【化 2】

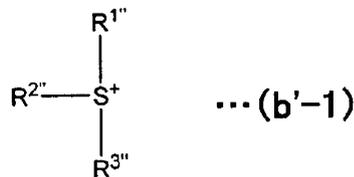


10

[式中、X は、- O - または - S - であり、R³ および R⁴ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり；R² は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基、水酸基またはシアノ基であり；a は 0 ~ 2 の整数であり；Q¹ は炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基または単結合であり；Y¹ は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基またはフッ素化アルキレン基であり；A⁺ は下記一般式 (b' - 1) で表される有機カチオンである。

20

【化 3】



[式中、R¹'' ~ R³'' は、それぞれ独立に、アリール基を表し；R¹'' ~ R³'' 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；R¹'' ~ R³'' のうち少なくとも 1 つは置換アリール基 (ただし、アリール基の水素原子がアルキル基のみで置換されている場合を除く) を表す。]

30

【 0 0 1 6 】

本発明の第四の態様は、前記第三の態様の化合物 (B 1) からなる酸発生剤である。

【 0 0 1 7 】

本明細書および特許請求の範囲において、

「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。

「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。

「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。

40

「低級アルキル基」は、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。

「構成単位」とは、樹脂成分 (重合体) を構成するモノマー単位 (単量体単位) を意味する。

「露光」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 8 】

本発明によれば、レジスト組成物用の酸発生剤として有用な新規な化合物、該化合物の前駆体として有用な化合物およびその製造方法、酸発生剤、レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供できる。

50

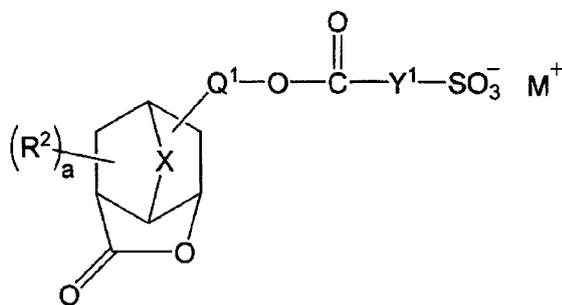
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

化合物 (I)

本発明の化合物は、下記一般式 (I) で表される化合物 (以下、化合物 (I) という) である。

【化4】



[式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^3-$ または $-S-R^4-$ であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であり； R^2 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、水酸基またはシアノ基であり；aは0～2の整数であり； Q^1 は炭素数1～12のアルキレン基または単結合であり； Y^1 は炭素数1～4のアルキレン基またはフッ素化アルキレン基であり； M^+ はアルカリ金属イオンである。]

式 (I) 中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^3-$ または $-S-R^4-$ である。

R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基である。該アルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましく、炭素数は1～3であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

Xとしては、 $-O-$ が最も好ましい。

【0020】

R^2 におけるアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。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、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^2 におけるアルコキシ基としては、前記で R^2 におけるアルキル基として挙げたアルキル基が酸素原子 ($-O-$) に結合した基が挙げられる。

R^2 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R^2 におけるハロゲン化アルキル基としては、前記で R^2 におけるアルキル基として挙げた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。該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

R^2 におけるヒドロキシアルキル基としては、前記で R^2 におけるアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

aは0～2のいずれであってもよく、0が最も好ましい。

aが2である場合、複数の R^2 はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0021】

Q^1 のアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。該アルキレン基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

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

10

20

30

40

50

ルキルメチレン基；エチレン基 [- CH₂CH₂-]；- CH(CH₃)CH₂-、- CH(CH₃)CH(CH₃)-、- C(CH₃)₂CH₂-、- CH(CH₂CH₃)CH₂-、- CH(CH₂CH₃)CH₂- 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) [- CH₂CH₂CH₂-]；- CH(CH₃)CH₂CH₂-、- CH₂CH(CH₃)CH₂- 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [- CH₂CH₂CH₂CH₂-]；- CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、- CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [- CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-] 等が挙げられる。

Q¹としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基または単結合が好ましく、特に単結合が好ましい。

10

【0022】

Y¹ は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基またはフッ素化アルキレン基である。

Y¹ としては、- CF₂-、- CF₂CF₂-、- CF₂CF₂CF₂-、- CF(CF₃)CF₂-、- CF(CF₂CF₃)-、- C(CF₃)₂-、- CF₂CF₂CF₂CF₂-、- CF(CF₃)CF₂CF₂-、- CF₂CF(CF₃)CF₂-、- CF(CF₃)CF(CF₃)-、- C(CF₃)₂CF₂-、- CF(CF₂CF₃)CF₂-、- CF(CF₂CF₂CF₃)-、- C(CF₃)(CF₂CF₃)-；- CHF-、- CH₂CF₂-、- CH₂CH₂CF₂-、- CH₂CF₂CF₂-、- CH(CF₃)CH₂-、- CH(CF₂CF₃)-、- C(CH₃)(CF₃)-、- CH₂CH₂CH₂CF₂-、- CH₂CH₂CF₂CF₂-、- CH(CF₃)CH₂CH₂-、- CH₂CH(CF₃)CH₂-、- CH(CF₃)CH(CF₃)-、- C(CF₃)₂CH₂-；- CH₂-、- CH₂CH₂-、- CH₂CH₂CH₂-、- CH(CH₃)CH₂-、- CH(CH₂CH₃)-、- C(CH₃)₂-、- CH₂CH₂CH₂CH₂-、- CH(CH₃)CH₂CH₂-、- CH₂CH(CH₃)CH₂-、- CH₂CH(CH₃)CH₂-、- CH(CH₃)CH(CH₃)-、- C(CH₃)₂CH₂-、- CH(CH₂CH₃)CH₂-、- CH(CH₂CH₂CH₃)-、- C(CH₃)(CH₂CH₃)- 等が挙げられる。

20

【0023】

Y¹ としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、- CF₂-、- CF₂CF₂-、- CF₂CF₂CF₂-、- CF(CF₃)CF₂-、- CF₂CF₂CF₂CF₂-、- CF(CF₃)CF₂CF₂-、- CF₂CF(CF₃)CF₂-、- CF(CF₃)CF(CF₃)-、- C(CF₃)₂CF₂-、- CF(CF₂CF₃)CF₂-；- CH₂CF₂-、- CH₂CH₂CF₂-、- CH₂CF₂CF₂-；- CH₂CH₂CH₂CF₂-、- CH₂CH₂CF₂CF₂-、- CH₂CF₂CF₂CF₂- 等を挙げることができる。

30

これらの中でも、- CF₂-、- CF₂CF₂-、- CF₂CF₂CF₂-、又は CH₂CF₂CF₂- が好ましく、- CF₂-、- CF₂CF₂- 又は - CF₂CF₂CF₂- がより好ましく、- CF₂- が特に好ましい。

【0024】

M⁺ 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。

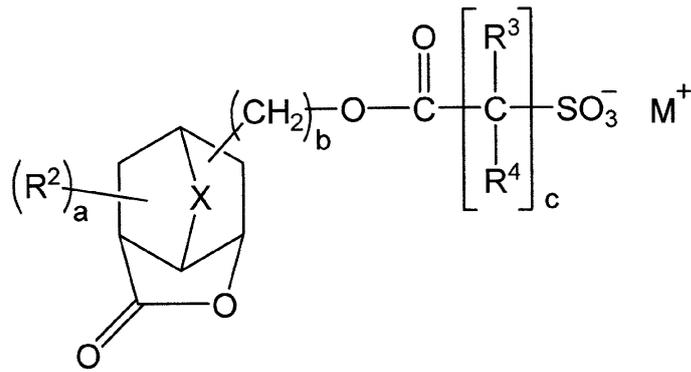
40

【0025】

本発明において、化合物 (I) としては、下記一般式 (I-11) で表される化合物が好ましい。

【0026】

【化5】



10

[式中、X、R²、a、M⁺はそれぞれ前記と同じであり、bは0～5の整数であり、cは1～3の整数であり、R³およびR⁴はそれぞれ独立にフッ素原子またはフッ素化アルキル基である。]

【0027】

bは0または1が好ましく、0が最も好ましい。

cは1が最も好ましい。

20

R³およびR⁴のフッ素化アルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。また、該フッ素化アルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。該フッ素化アルキル基の炭素数は1～5が好ましく、1が最も好ましい。

R³、R⁴は、それぞれ、フッ素原子であることが最も好ましい。

【0028】

化合物(I)は、新規な化合物である。

化合物(I)は、後述する化合物(B1)の製造における前駆体として有用である。

【0029】

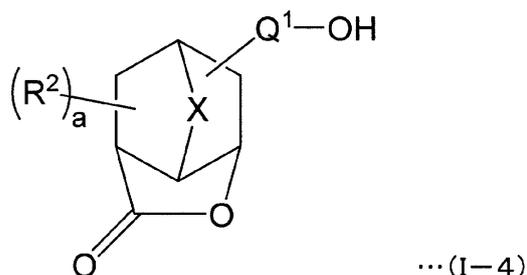
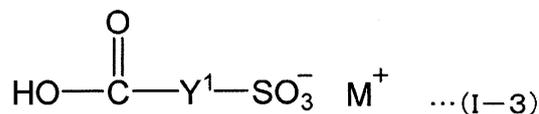
<化合物(I)の製造方法>

本発明の化合物(I)の製造方法としては、特に限定されないが、下記一般式(I-3)で表される化合物(I-3)と、下記一般式(I-4)で表される化合物(I-4)とを脱水縮合させることにより化合物(I)を得る工程を含む方法が好ましく用いられる。

30

【0030】

【化6】



40

【0031】

式(I-3)、(I-4)中のR²、a、Q¹、Y¹、M⁺は、それぞれ、前記式(I

50

) 中の R^2 、 a 、 Q^1 、 Y^1 、 M^+ と同じである。

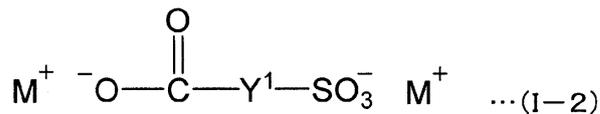
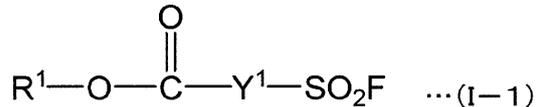
化合物 (I - 3)、化合物 (I - 4) としては、それぞれ、市販のものを用いてもよく、合成してもよい。

たとえば化合物 (I - 3) は、特に限定されないが、下記一般式 (I - 1) で表される化合物 (I - 1) をアルカリ処理することにより下記一般式 (I - 2) で表される化合物 (I - 2) を得る工程 (以下、工程 (i) という。)、および前記化合物 (I - 2) を、酸の存在下で加熱することにより化合物 (I - 3) を得る工程 (以下、工程 (ii) という。) により合成できる。

【 0 0 3 2 】

【 化 7 】

10



20

[式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり ; Y^1 、 M^+ は前記と同じである。]

【 0 0 3 3 】

工程 (i) において、化合物 (I - 1) としては、市販のものを利用できる。

工程 (i) において、アルカリ処理は、たとえば、化合物 (I - 1) を、アルカリの存在下で加熱することにより実施でき、具体例としては、化合物 (I - 1) を、水、テトラヒドロフラン等の溶媒に溶解し、該溶液にアルカリを添加し、加熱することにより実施できる。

アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。

30

アルカリの使用量は、化合物 (I - 1) 1 モルに対し、1 ~ 5 モルが好ましく、2 ~ 4 モルがより好ましい。

加熱温度は、20 ~ 120 程度が好ましく、50 ~ 100 程度がより好ましい。加熱時間は、加熱温度等によっても異なるが、通常、0.5 ~ 1.2 時間が好ましく、1 ~ 5 時間がより好ましい。

前記アルカリ処理後、さらに中和を行ってもよい。中和は、前記アルカリ処理後の反応液に塩酸、硫酸、p - トルエン sulfonic 酸等の酸を添加することにより実施できる。このとき、中和は、酸添加後の反応液の pH が 6 ~ 8 となるように実施することが好ましい。

反応終了後、反応液中の化合物 (I - 2) を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【 0 0 3 4 】

工程 (ii) は、たとえば化合物 (I - 2) をアセトニトリル、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解し、酸を添加して加熱することにより実施できる。

工程 (ii) において、酸としては、化合物 (I - 3) よりも酸強度の高い酸を使用する。かかる酸としては、p - トルエン sulfonic 酸、硫酸、塩酸などが挙げられる。

酸の使用量は、化合物 (I - 2) 1 モルに対し、0.5 ~ 3 モルが好ましく、1 ~ 2 モルがより好ましい。

加熱温度は、20 ~ 150 程度が好ましく、50 ~ 120 程度がより好ましい。加

50

熱時間は、加熱温度等によっても異なるが、通常、0.5～12時間が好ましく、1～5時間がより好ましい。

反応終了後、反応液中の化合物(I-3)を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】

化合物(I-3)と化合物(I-4)との脱水縮合反応は、たとえば、化合物(I-3)および化合物(I-4)を、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性の有機溶剤に溶解し、加熱することにより実施できる。

10

上記脱水縮合反応において、有機溶剤としては、特に、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系の有機溶剤を用いることが、得られる化合物(I)の収率、純度等が向上するため好ましい。

脱水縮合反応の反応温度は、20～200程度が好ましく、50～150程度がより好ましい。反応時間は、化合物(I-3)および化合物(I-4)の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、1～30時間が好ましく、3～30時間がより好ましい。

【0036】

脱水縮合反応における化合物(I-3)の使用量は、特に限定されないが、通常、化合物(I-4)1モルに対して、0.2～3モル程度が好ましく、0.5～2モル程度がより好ましく、0.75～1.5モル程度が最も好ましい。

20

【0037】

上記脱水縮合反応は、酸性触媒の存在下で行ってもよい。

酸性触媒としては、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、硫酸、塩酸等の無機酸などが挙げられ、これらはいずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

脱水縮合反応における酸性触媒の使用量は、触媒量であってもよく、溶媒に相当する量であってもよく、通常、化合物(I-4)1モルに対して、0.001～5モル程度である。

【0038】

脱水縮合反応は、ディーンスターク装置を用いる等により脱水しながら実施してもよい。これにより反応時間を短縮できる。

30

また、脱水縮合反応に際して、1,1'-カルボニルジイミダゾール、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水剤を併用してもよい。

脱水剤を使用する場合、その使用量は、通常、化合物(I-4)1モルに対して、0.2～5モル程度が好ましく、0.5～3モル程度がより好ましい。

【0039】

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

40

【0040】

化合物(B1)

本発明の化合物(B1)は、前記一般式(b1-1)で表される。

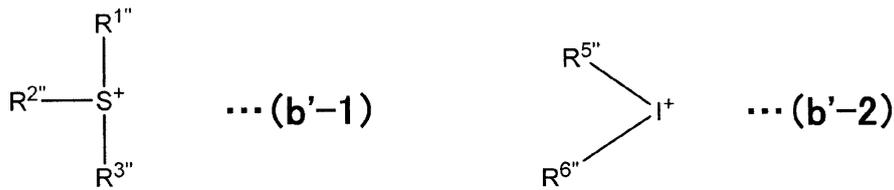
式(b1-1)中、X、R²、a、Q¹、Y¹は、それぞれ前記一般式(I)中のX、R²、a、Q¹、Y¹と同じである。

A⁺の有機カチオンとしては、特に制限されず、従来、オニウム塩系酸発生剤のカチオン部として知られているものを適宜用いることができる。具体的には、下記一般式(b'-1)、(b'-2)、(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を好適に用いることができる。

【0041】

50

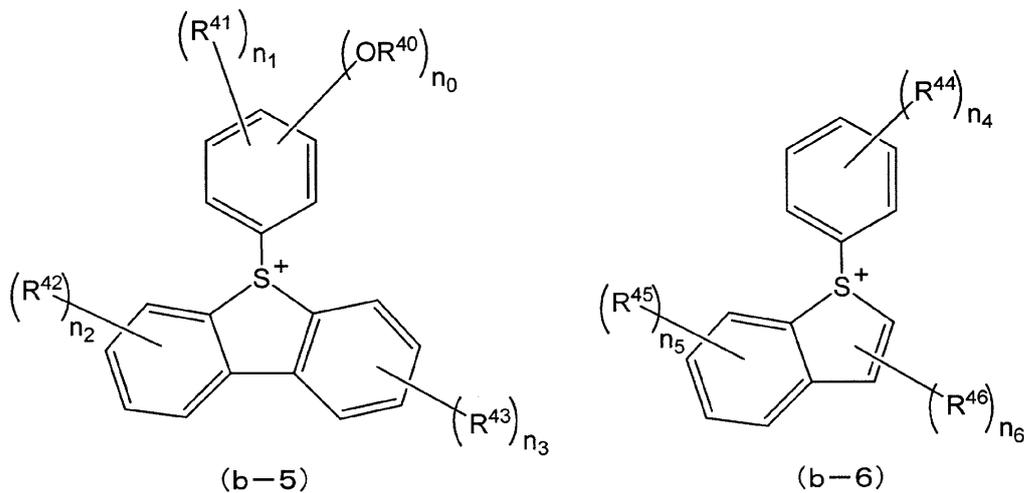
【化8】



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し； $R^{1''} \sim R^{3''}$ 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； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0042】

【化9】



[R^{40} は水素原子またはアルキル基であり、 R^{41} はアルキル基、アセチル基、カルボキシ基、またはヒドロキシアルキル基であり、 $R^{42} \sim R^{46}$ 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、またはヒドロキシアルキル基であり； $n_0 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、ただし、 $n_0 + n_1$ は5以下であり、 n_6 は0～2の整数である。]

【0043】

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

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

【0044】

$R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20の無置換のアリール基、該無置換のアリール基の水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換された置換アリール基、 $-(R^{4'})-C(=O)-R^{5'}$ が挙げられる。 $R^{4'}$ は炭素数1～5のアルキレン基である。 $R^{5'}$ はアリール基である。 $R^{5'}$ のアリール基としては、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げら

10

20

30

40

50

れる。

無置換の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。

【 0 0 4 5 】

置換アリール基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基であることが最も好ましい。

置換アリール基におけるアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、iso - プロポキシ基、n - ブトキシ基、tert - ブトキシ基であることが最も好ましい。

10

置換アリール基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【 0 0 4 6 】

置換アリール基におけるアルコシアルキルオキシ基としては、たとえば、一般式： $-O-C(R^{47})(R^{48})-O-R^{49}$ [式中、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{49} はアルキル基である。] で表される基が挙げられる。

R^{47} 、 R^{48} において、アルキル基の炭素数は好ましくは 1 ~ 5 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。

R^{47} 、 R^{48} は、少なくとも一方が水素原子であることが好ましい。特に、一方が水素原子であり、他方が水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

20

R^{49} のアルキル基としては、好ましくは炭素数が 1 ~ 15 であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R^{49} における直鎖状、分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基などが挙げられる。

R^{49} における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 ~ 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。具体的には炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、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。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、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。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。

30

【 0 0 4 7 】

置換アリール基におけるアルコシカルボニルアルキルオキシ基としては、たとえば、一般式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{51}$ [式中、 R^{50} は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、 R^{51} は第 3 級アルキル基である。] で表される基が挙げられる。

R^{50} における直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1, 1 - ジメチルエチレン基などが挙げられる。

40

R^{51} における第 3 級アルキル基としては、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、2 - エチル - 2 - アダマンチル基、1 - メチル - 1 - シクロペンチル基、1 - エチル - 1 - シクロペンチル基、1 - メチル - 1 - シクロヘキシル基、1 - エチル - 1 - シクロヘキシル基、1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルエチル基、1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルプロピル基、1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルブチル基、1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルペンチル基；1 - (1 - シクロペンチル) - 1 - メチルエチル基、1 - (1 - シクロペンチル) - 1 - メチルプロピル基、1 - (1 - シクロペンチル) - 1 - メチルブチル基、1 - (1 - シクロペンチル) - 1 - メチルペンチル基；1 - (1 - シク

50

ロヘキシル) - 1 - メチルエチル基、1 - (1 - シクロヘキシル) - 1 - メチルプロピル基、1 - (1 - シクロヘキシル) - 1 - メチルブチル基、1 - (1 - シクロヘキシル) - 1 - メチルペンチル基、tert - ブチル基、tert - ペンチル基、tert - ヘキシル基などが挙げられる。

【0048】

R¹ " ~ R³ " のアリール基としては、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

【0049】

R¹ " ~ R³ " 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、これらのうち、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから、直鎖状のアルキル基が好ましく、特に好ましいものとしてメチル基およびn - ブチル基を挙げることができる。

10

【0050】

R¹ " ~ R³ " のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて3 ~ 10員環を形成していることが好ましく、5 ~ 7員環を形成していることが特に好ましい。

R¹ " ~ R³ " のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの1つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記R¹ " ~ R³ " のアリール基と同様のものが挙げられる。

20

【0051】

式(b' - 1)で表されるカチオン部の具体例としては、トリフェニルスルホニウム、(3, 5 - ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - アダマントキシメチルオキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - アダマントキシメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - (tert - ブトキシカルボニルメチルオキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4 - メチルフェニル)スルホニウム、ジメチル(4 - ヒドロキシナフチル)スルホニウム、モノフェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルモノメチルスルホニウム、(4 - メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4 - tert - ブチル)フェニルスルホニウム、ジフェニル(1 - (4 - メトキシ)ナフチル)スルホニウム、ジ(1 - ナフチル)フェニルスルホニウム、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 - (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等が挙げられる。

30

40

【0052】

式(b' - 2)中、R⁵ " ~ R⁶ " はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵ " ~ R⁶ " のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R⁵ " ~ R⁶ " のすべてがアリール基であることが好ましい。

R⁵ " ~ R⁶ " のアリール基としては、R¹ " ~ R³ " のアリール基と同様のものが挙

50

げられる。

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

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

【0053】

式 (b' - 2) で表されるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。

【0054】

一般式 (b - 5) ~ (b - 6) の R^{40} ~ R^{46} において、アルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、又は tert-ブチル基であることが特に好ましい。

10

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

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

n_0 は、好ましくは 0 又は 1 である。

n_1 は、好ましくは 0 ~ 2 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。

20

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 である。

【0055】

本発明において、 A^+ としては、式 (b' - 1) または (b - 5) で表されるカチオン部が好ましく、特に、下記式 (b' - 1 - 1) ~ (b' - 1 - 11)、(b - 5 - 1) ~ (b - 5 - 4) で表されるカチオン部が好ましく、式 (b' - 1 - 1) ~ (b' - 1 - 8) で表されるカチオン部等のトリフェニル骨格のカチオン部がより好ましい。

式 (b' - 1 - 8) 中、 R^7 は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。該アルキル基は、直鎖または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、特にメチル基または n-ブチル基が好ましい。

30

式 (b' - 1 - 9) 中、 $R^{7'}$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。該アルキル基としては、前記 R^1 ~ R^3 のアルキル基と同様のものが挙げられ、直鎖または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましく、特に n-ブチル基が好ましい。

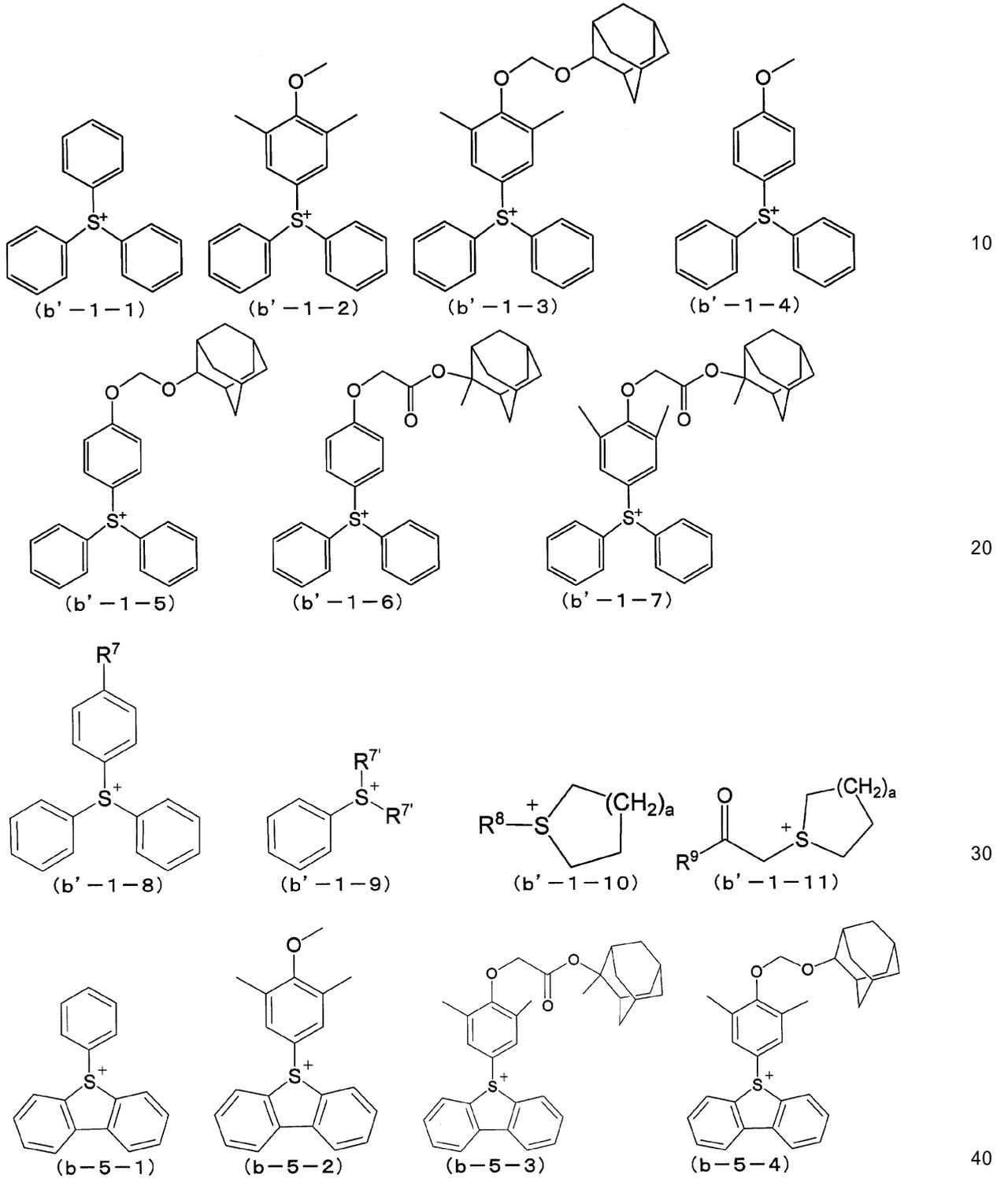
式 (b' - 1 - 10) ~ (b' - 1 - 11) 中、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基もしくはナフチル基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、または水酸基である。前記フェニル基またはナフチル基が有していてもよい置換基としては、前記 R^1 ~ R^3 のアリール基における置換基と同様のものが挙げられる。該置換基としては、特にアルキル基が好ましい。

40

a は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

【0056】

【化10】

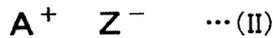


【0057】

化合物(B1)の製造方法としては、特に限定されないが、たとえば、前記化合物(I)と、下記一般式(II)で表される化合物(II)とを反応させることにより製造できる。

【0058】

【化 1 1】



[式中、 A^+ は前記と同じであり、 Z^- は低求核性のハロゲンイオン、化合物 (I) よりも酸性度が低い酸になりうるイオン、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- または ClO_4^- である。]

【 0 0 5 9 】

Z^- における低求核性のハロゲンイオンとしては、臭素イオン、塩素イオンが挙げられる。

Z^- における化合物 (I) よりも酸性度が低い酸になりうるイオンとしては、*p*-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ブチル硫酸イオン等が挙げられる。

化合物 (I) と、化合物 (II) とは、たとえば、これらの化合物を、水、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、クロロホルム、塩化メチレン等の溶媒に溶解し、攪拌する等により反応させることができる。

反応温度は、0 ~ 150 程度が好ましく、0 ~ 100 程度がより好ましい。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、0.5 ~ 10 時間が好ましく、1 ~ 5 時間がより好ましい。

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

【 0 0 6 0 】

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

【 0 0 6 1 】

化合物 (B 1) は、酸発生剤として利用可能な新規な化合物であり、酸発生剤としてレジスト組成物に配合することができる。

【 0 0 6 2 】

酸発生剤

本発明の酸発生剤は、前記第三の態様の化合物 (B 1) からなるものである。

該酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤、たとえば後述する本発明のレジスト組成物の酸発生剤成分 (B) として有用である。

【 0 0 6 3 】

レジスト組成物

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

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、レジストパターンが形成される。

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

10

20

30

40

50

【0064】

<(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。

【0065】

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基板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ので、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、-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、または-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。なお、-(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-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。

【0066】

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增大する基材成分が用いられる。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增大する。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基板上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は、アルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないので、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。

【0067】

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增大する基材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

10

20

30

40

50

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增大する樹脂成分(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增大する低分子化合物(A2)(以下、(A2)成分ということがある。)であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0068】

[(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種以上を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含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、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、位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。置換基としては、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の位(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、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「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を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。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。

本発明において、アクリル酸エステルの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。

【0069】

(A1)成分は、特に、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

また、(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。

(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。

【0070】

・構成単位(a1)

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

【0071】

10

20

30

40

50

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

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

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

10

【0072】

「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。

【0073】

「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。

20

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、有していてもよい。置換基としては、炭素数1~5の低級アルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

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

脂肪族環式基としては、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。

30

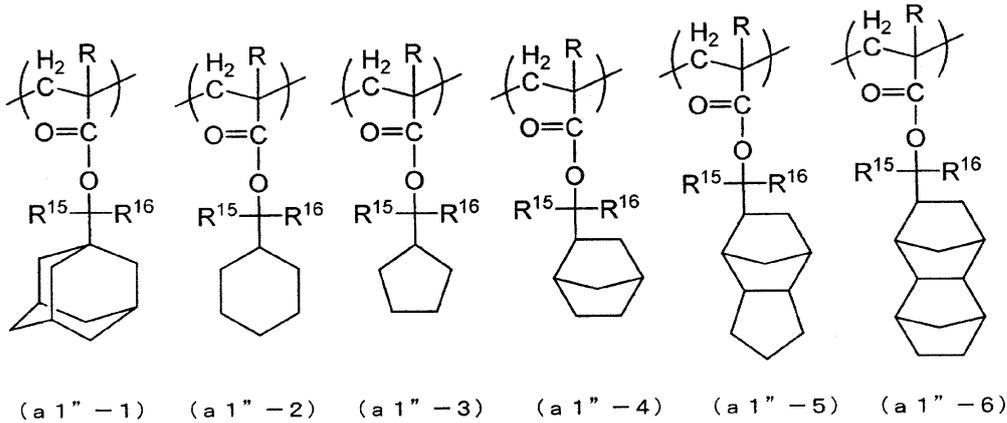
【0074】

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(O)-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、テトラシクロド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。

40

【0075】

【化 1 2】



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；R¹⁵、R¹⁶ はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 5 である）を示す。]

【0076】

一般式 (a 1'' - 1) ~ (a 1'' - 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 位に結合している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。

20

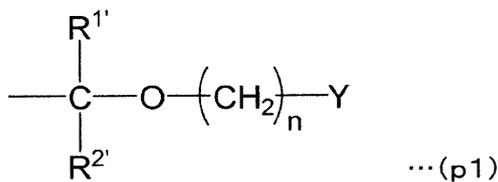
【0077】

「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 (p 1) で表される基が挙げられる。

【0078】

【化 1 3】



30

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

【0079】

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。

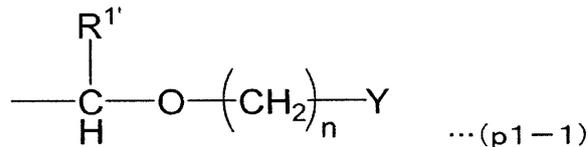
40

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 (p 1) が、下記一般式 (p 1 - 1) で表される基であることが好ましい。

【0080】

【化14】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

【0081】

10

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。

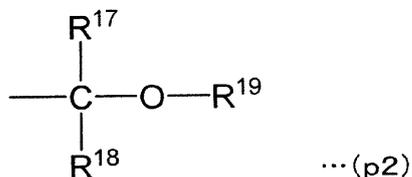
【0082】

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。

【0083】

【化15】

20



[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状もしく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。]

30

【0084】

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

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

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

R^{19} が環状の場合は炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

40

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。

50

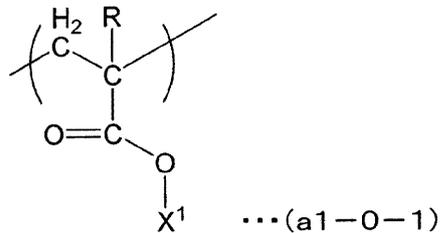
この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0085】

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。

【0086】

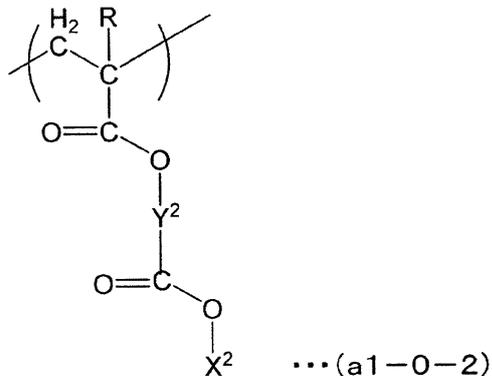
【化16】



[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。]

【0087】

【化17】



[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 はアルキレン基または脂肪族環式基を示す。]

【0088】

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位に結合して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。

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、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。

【0089】

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。

Y^2 は、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、又は2価の脂肪族環式基であり、該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基が用いられること以外は前記「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。

10

20

30

40

50

Y^2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基である場合、炭素数 1 ~ 6 であることが更に好ましく、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。

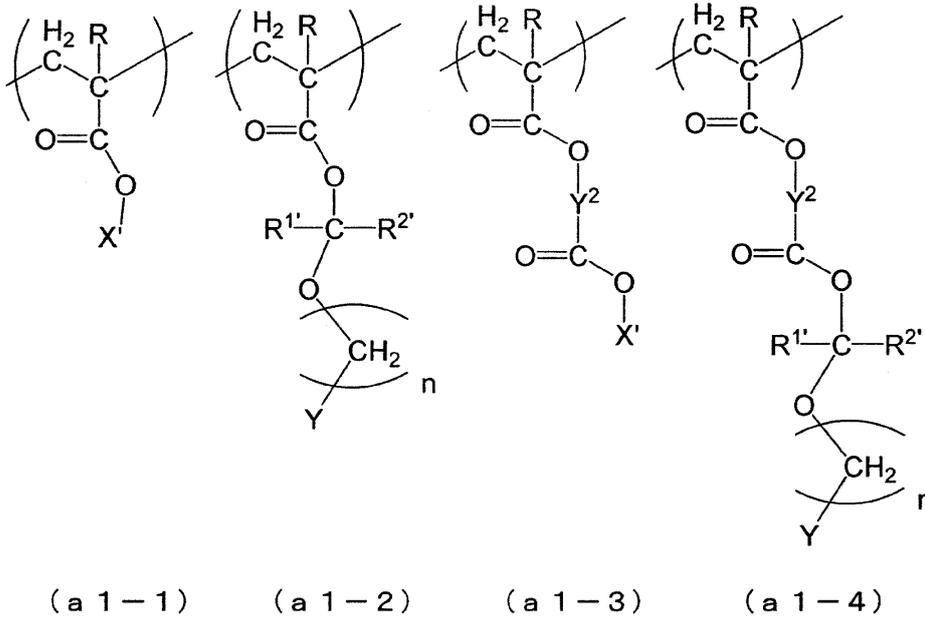
Y^2 が 2 価の脂肪族環式基である場合、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

【0090】

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。

【0091】

【化18】



[上記式中、 X' は第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、 Y は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、または脂肪族環式基を表し； n は 0 ~ 3 の整数を表し； Y^2 はアルキレン基または脂肪族環式基を表し； 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。]

【0092】

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 (p1) 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、上述の一般式 (a1-0-2) における Y^2 と同様のものが挙げられる。

【0093】

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

【0094】

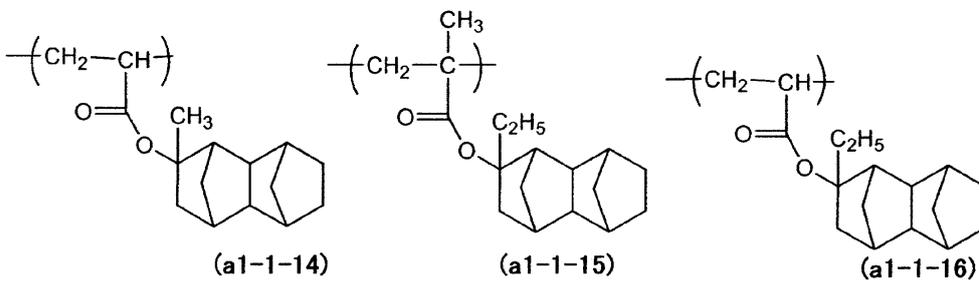
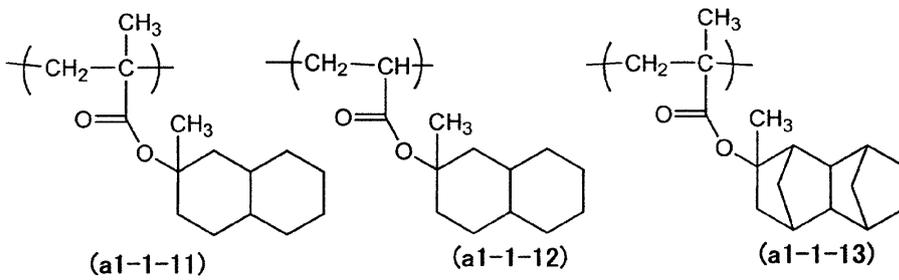
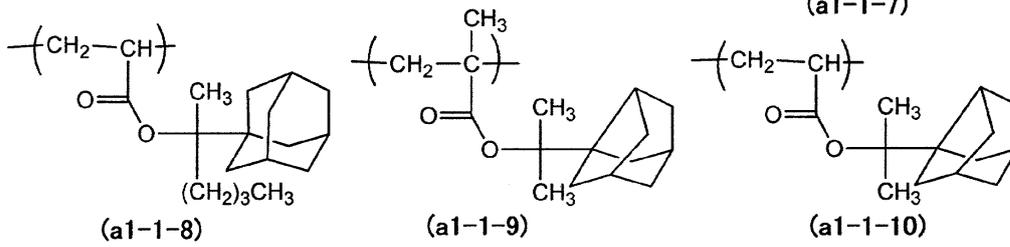
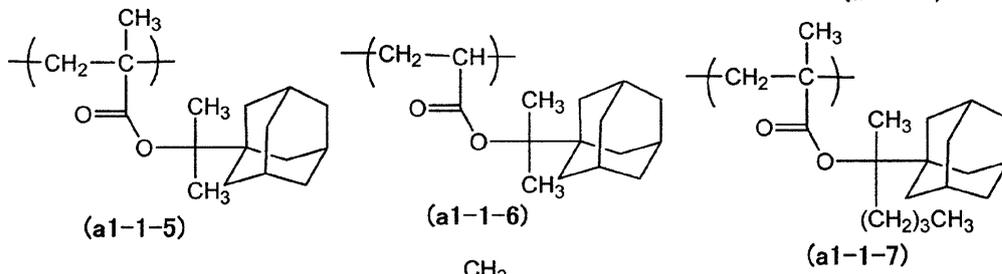
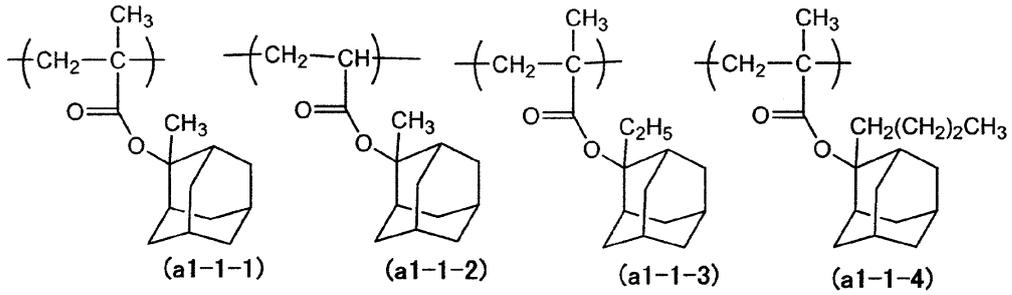
10

20

30

40

【化 1 9】



【 0 0 9 5 】

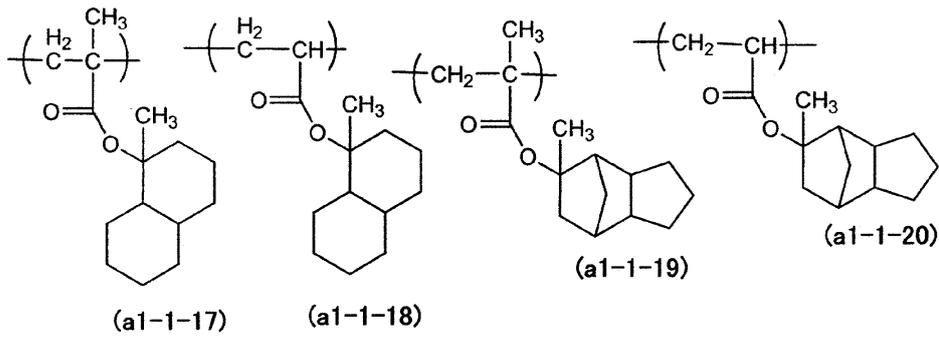
10

20

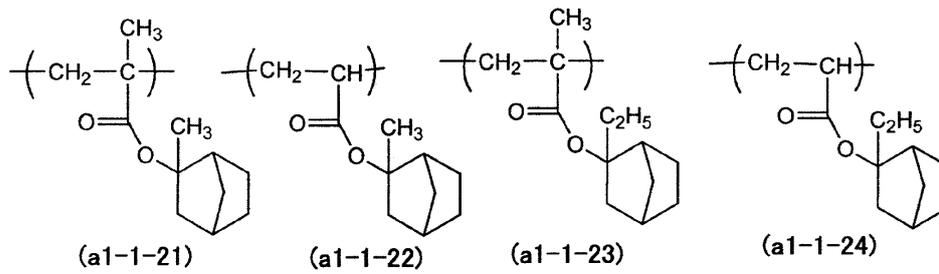
30

40

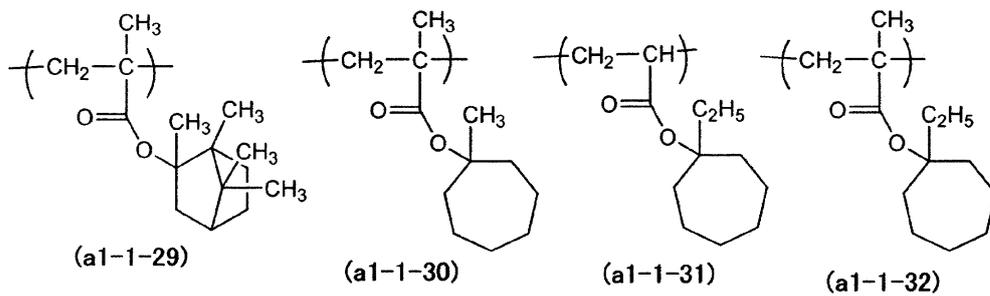
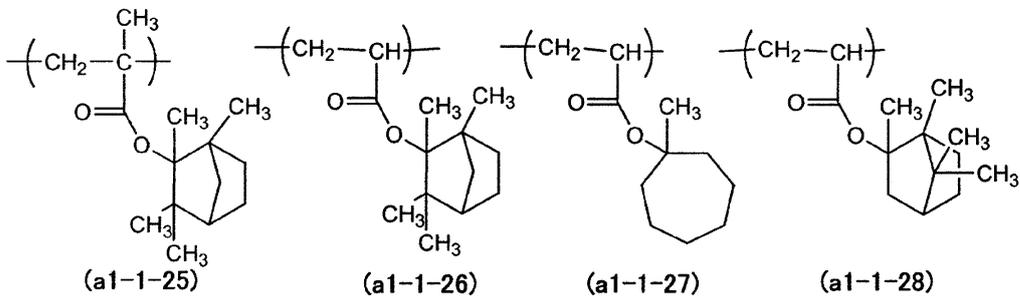
【化 2 0】



10



20

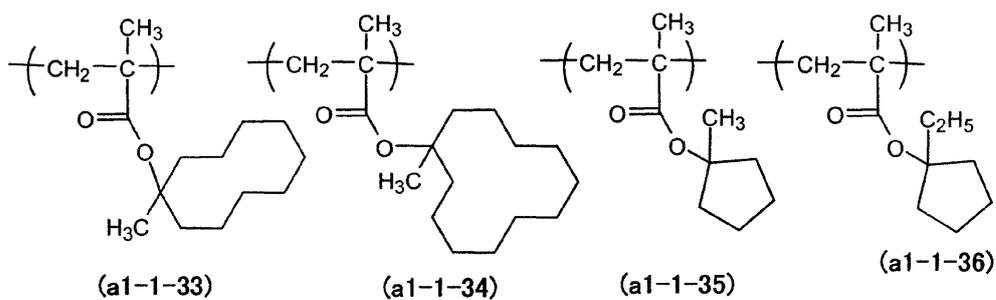


30

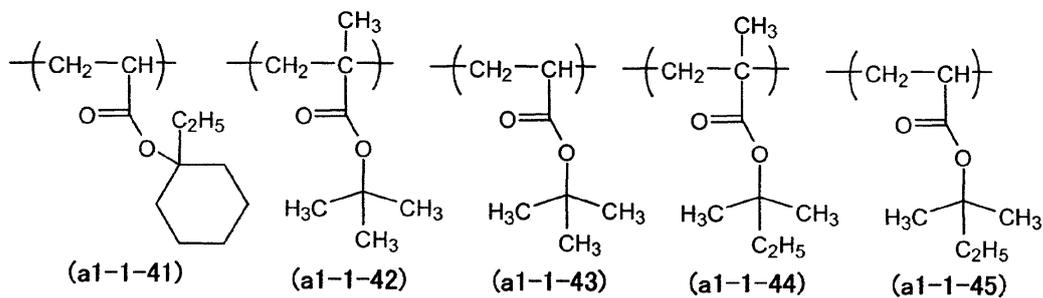
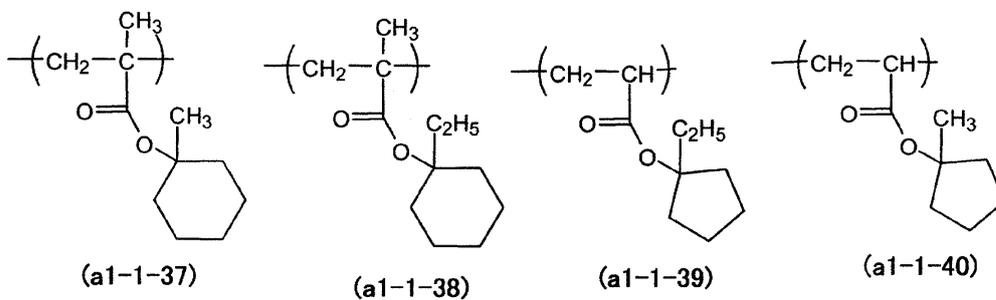
【 0 0 9 6 】

40

【化 2 1】



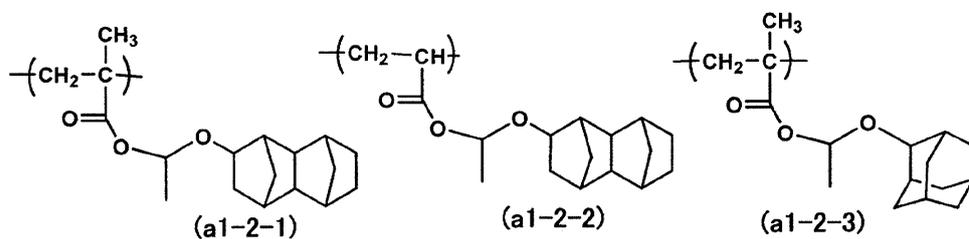
10



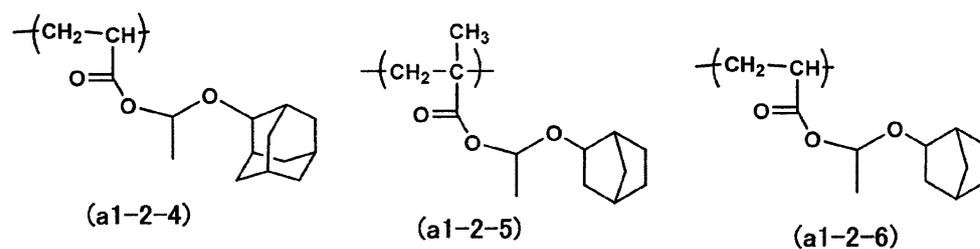
20

【 0 0 9 7】

【化 2 2】



30

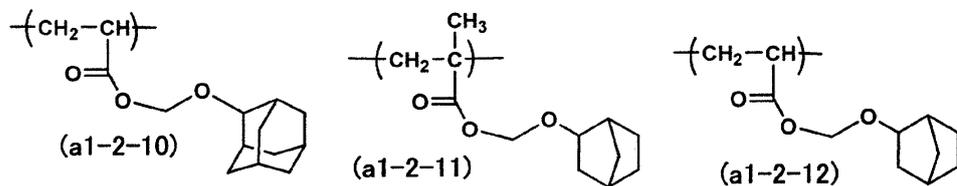
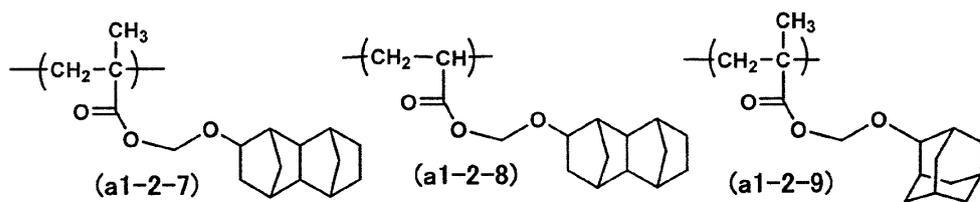


40

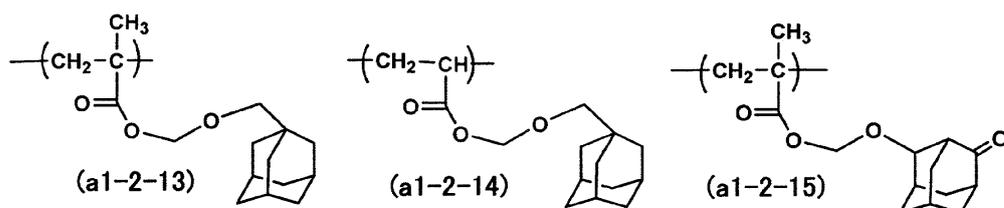
50

【 0 0 9 8 】

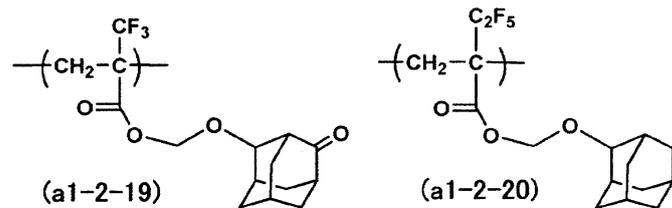
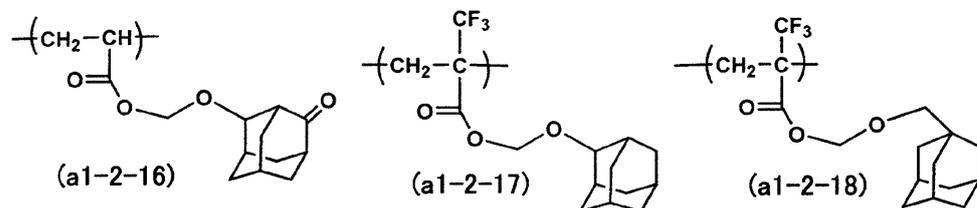
【 化 2 3 】



10



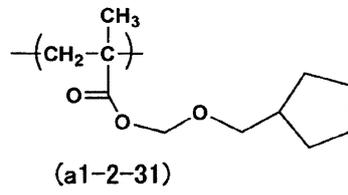
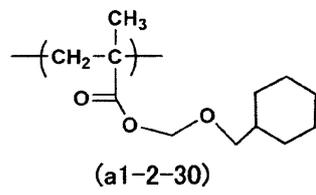
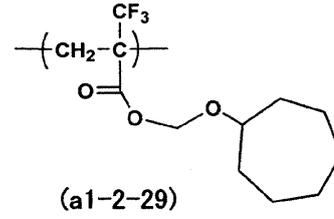
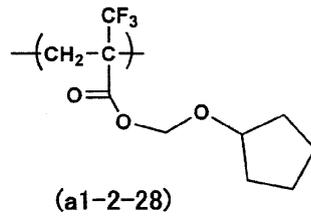
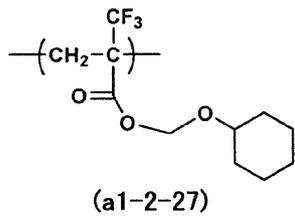
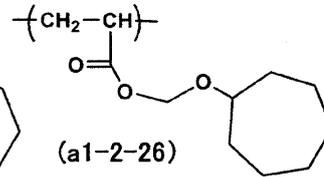
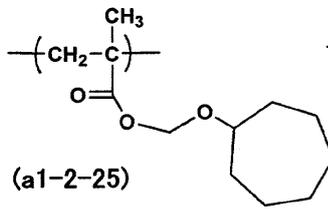
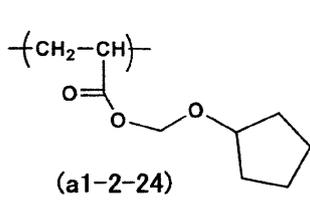
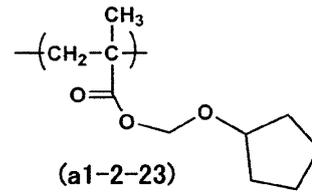
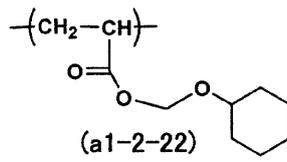
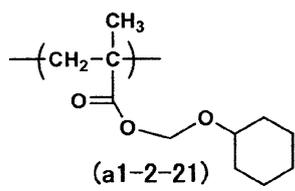
20



30

【 0 0 9 9 】

【化 2 4】



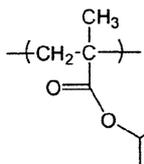
10

20

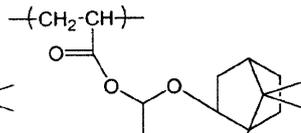
30

【 0 1 0 0 】

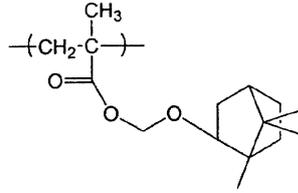
【化 2 5】



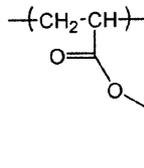
(a1-2-32)



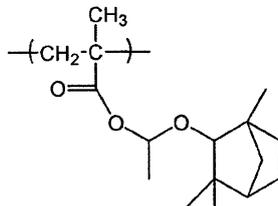
(a1-2-33)



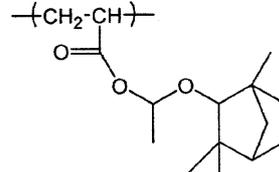
(a1-2-34)



(a1-2-35)

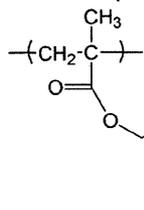


(a1-2-36)

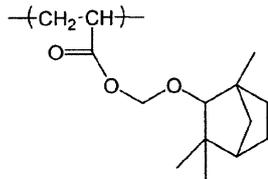


(a1-2-37)

10



(a1-2-38)

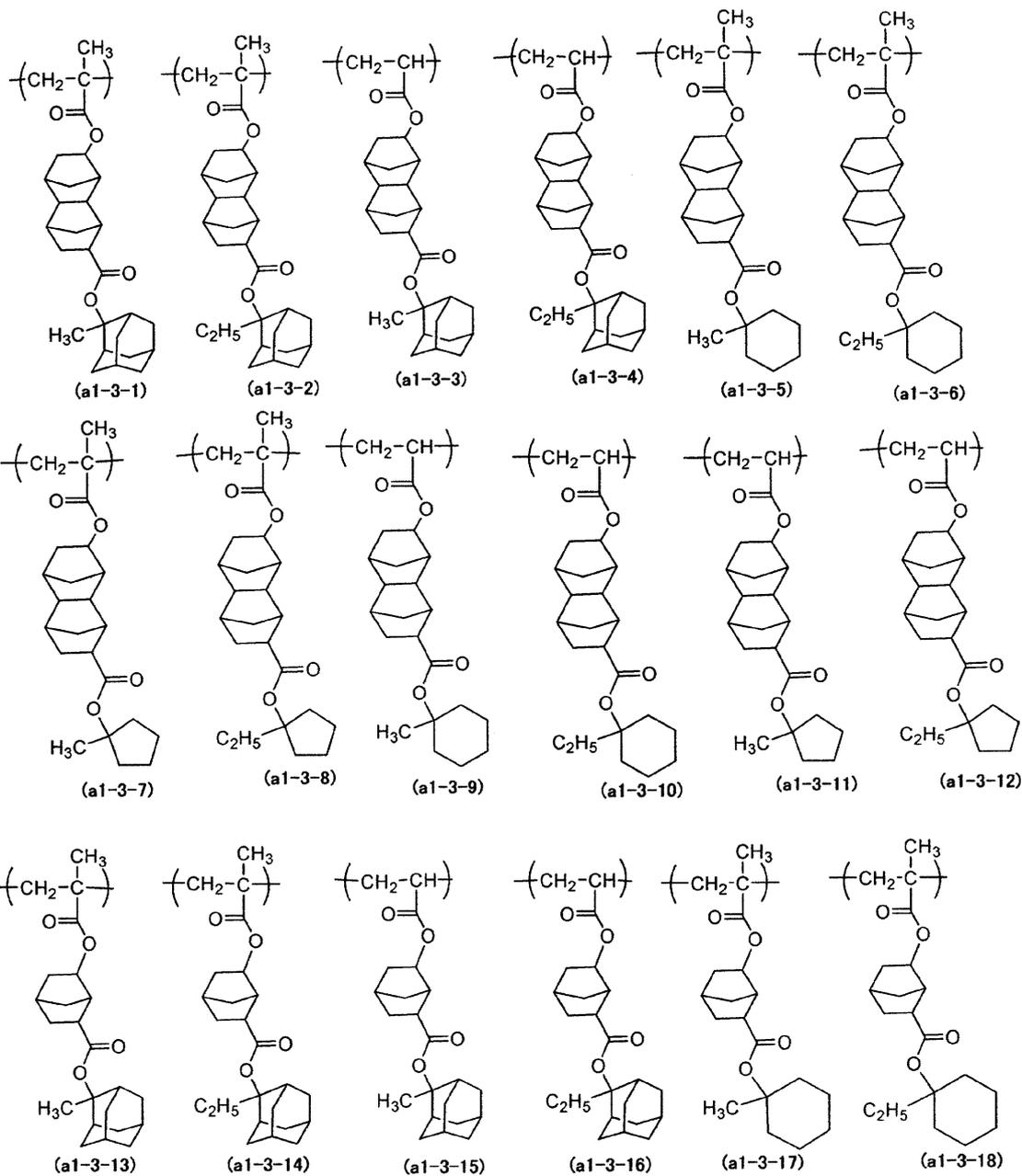


(a1-2-39)

20

【 0 1 0 1 】

【化 2 6】



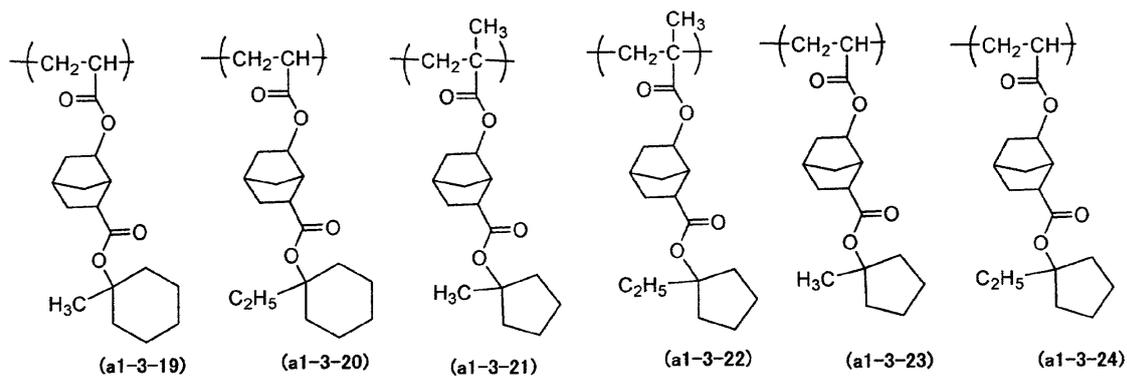
10

20

30

【 0 1 0 2】

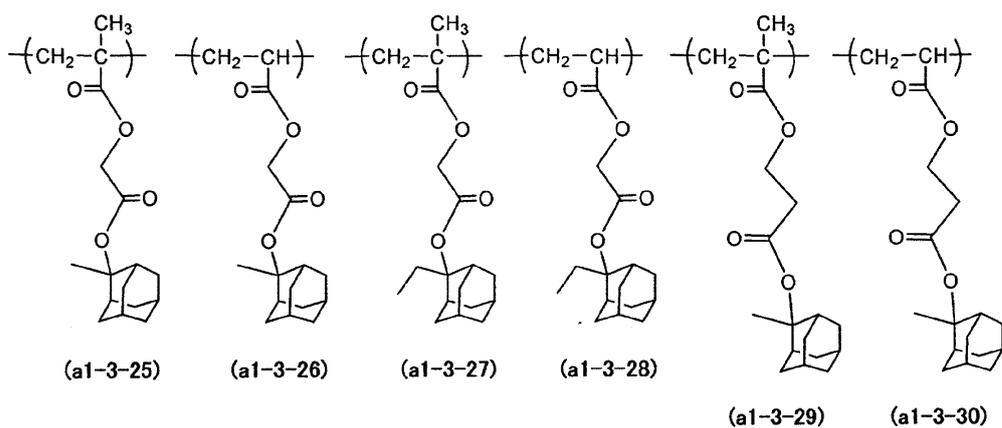
【化 2 7】



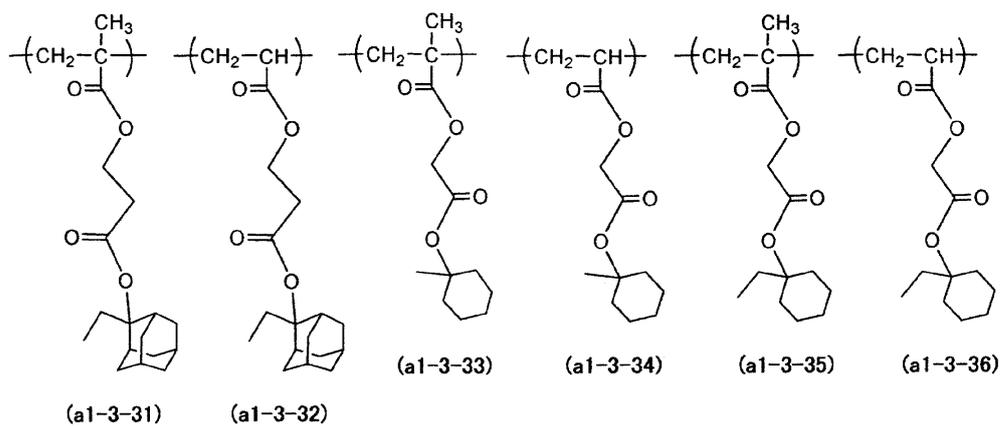
10

【 0 1 0 3】

【化 2 8】



20

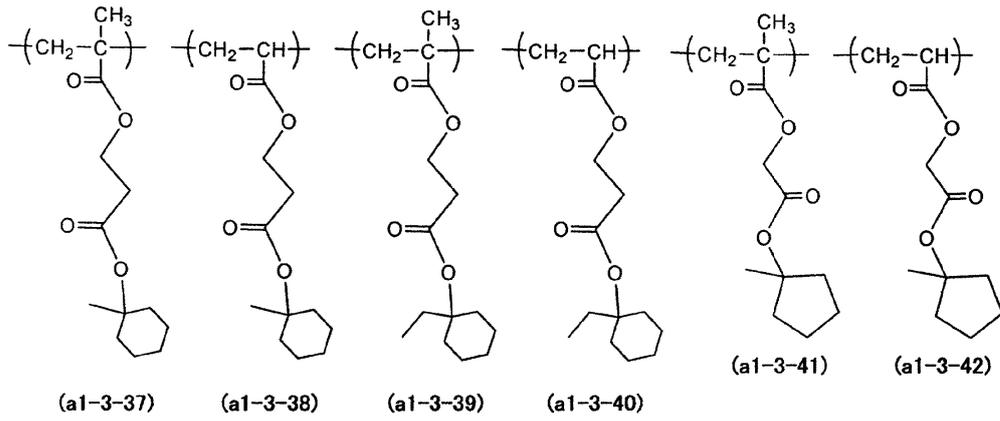


30

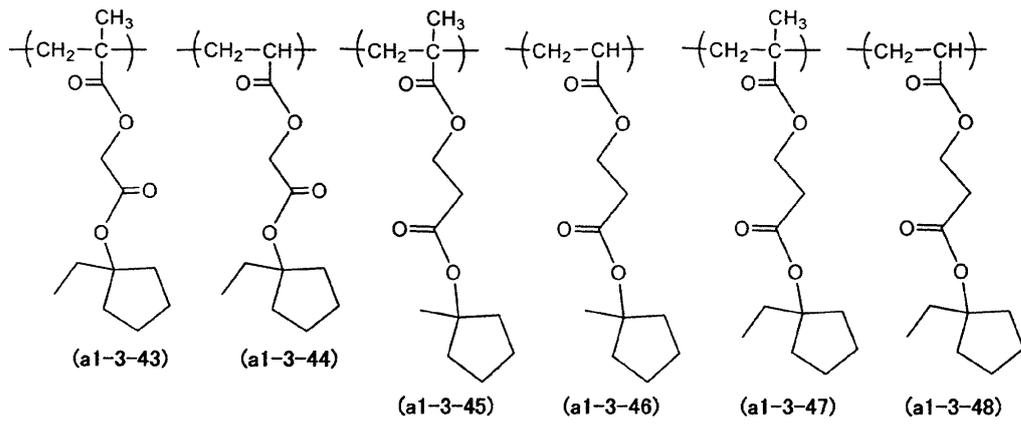
【 0 1 0 4】

40

【化 2 9】



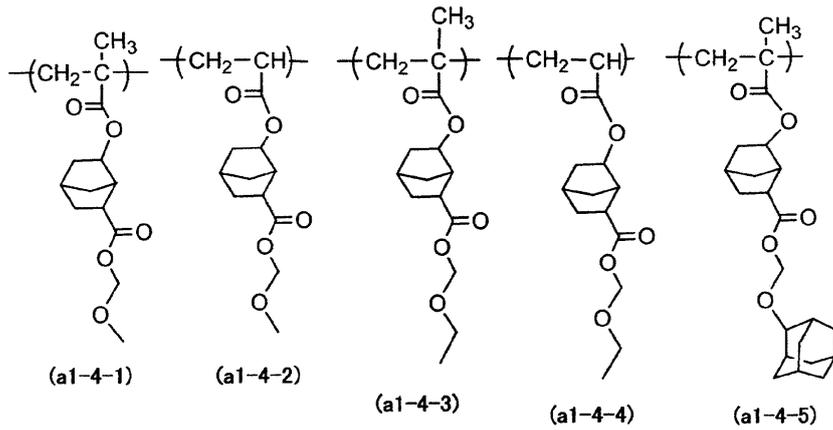
10



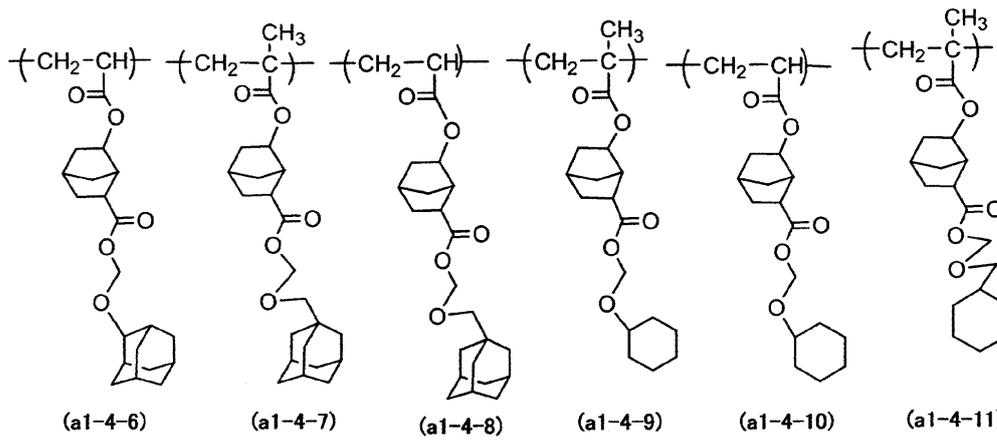
20

【 0 1 0 5 】

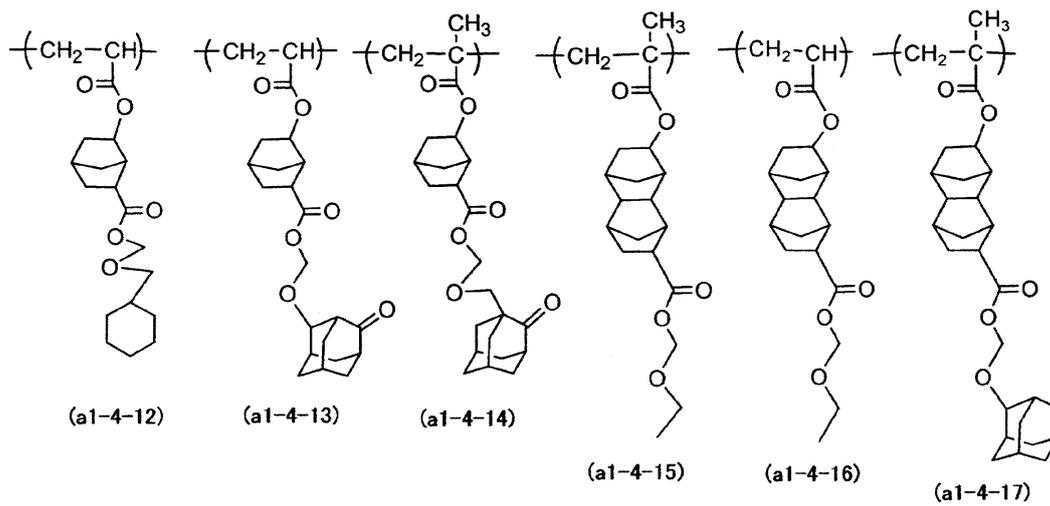
【化 3 0】



10



20

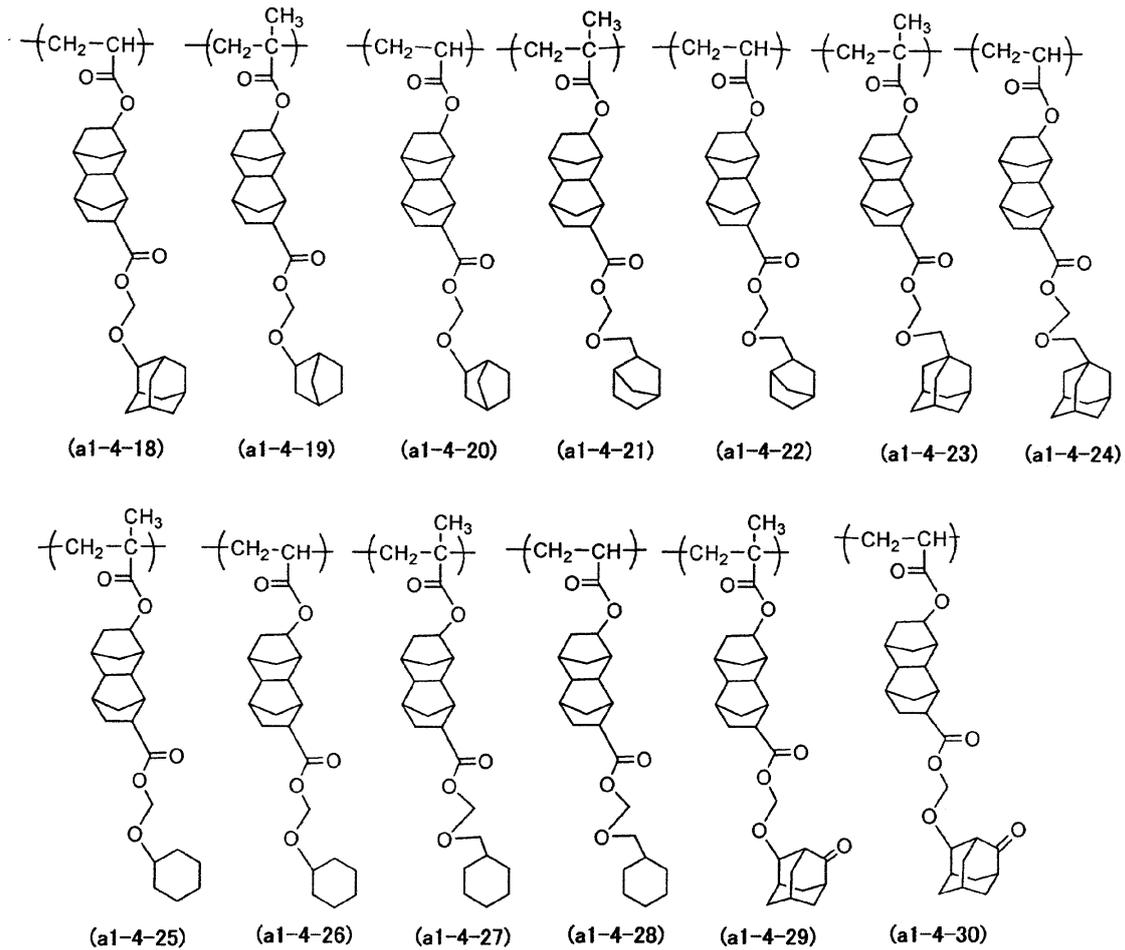


30

40

【 0 1 0 6 】

【化 3 1】



10

20

【 0 1 0 7】

30

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用いてもよい。

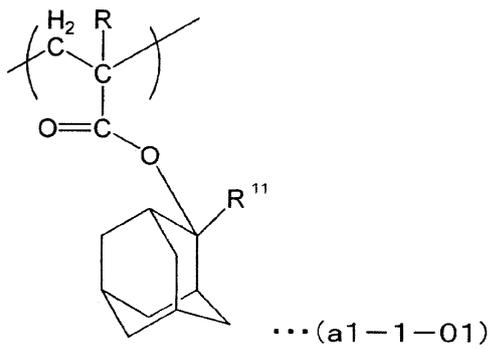
上記の中でも、一般式 (a 1 - 1) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 6) および (a 1 - 1 - 3 5) ~ (a 1 - 1 - 4 1) なる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a 1) としては、特に式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 4) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 1) で表されるものや、式 (a 1 - 1 - 3 5) ~ (a 1 - 1 - 4 1) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 2) も好ましい。

【 0 1 0 8】

40

【化 3 2】

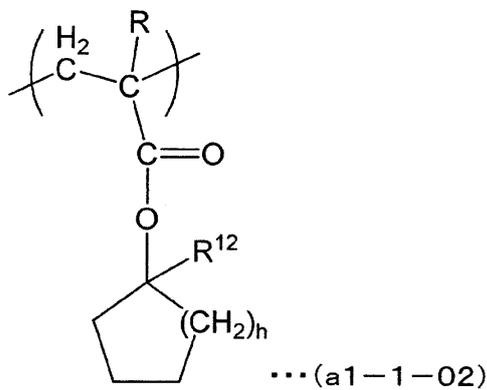


10

(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^{11} は低級アルキル基を示す。)

【 0 1 0 9 】

【化 3 3】



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、 R^{12} は低級アルキル基を示す。hは1~3の整数を表す。)

【 0 1 1 0 】

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

R^{11} 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。

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^{12} 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または2が好ましく、2が最も好ましい。

40

【 0 1 1 1 】

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用いてもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、10~80モル%が好ましく、20~70モル%がより好ましく、25~50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、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。

【 0 1 1 2 】

50

・構成単位 (a 2)

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には単環式基、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、高分子化合物 (A 1) をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

10

【 0 1 1 3 】

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、 β -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

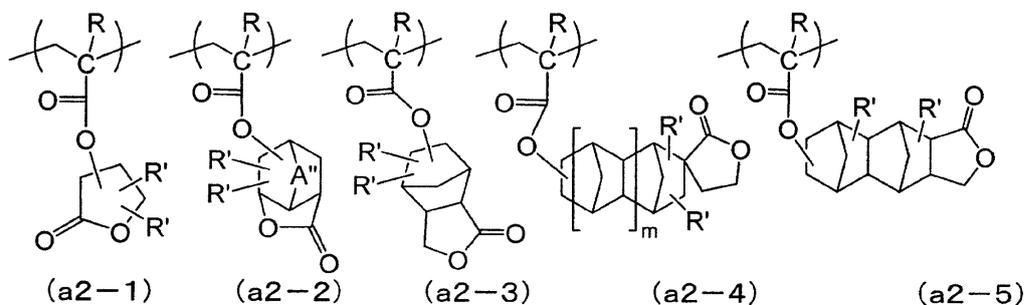
【 0 1 1 4 】

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。

【 0 1 1 5 】

【 化 3 4 】

20



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'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または酸素原子である。]

【 0 1 1 6 】

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 R¹ 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 R¹ の低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

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、ピシクロアルカン、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

50

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

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

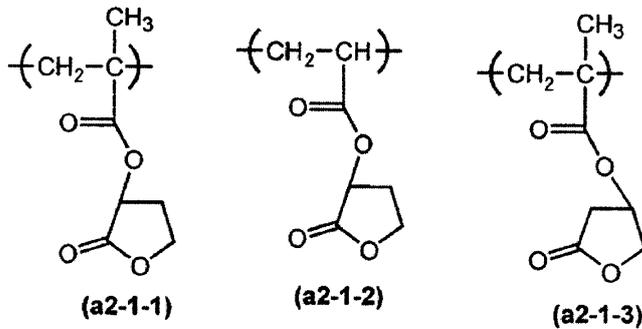
一般式(a2-1)~(a2-5)中、R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

以下に、前記一般式(a2-1)~(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

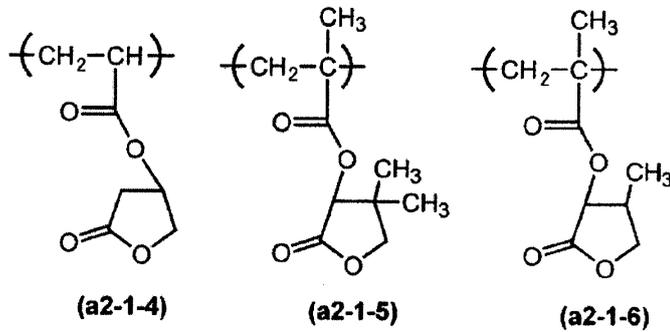
【0117】

10

【化35】



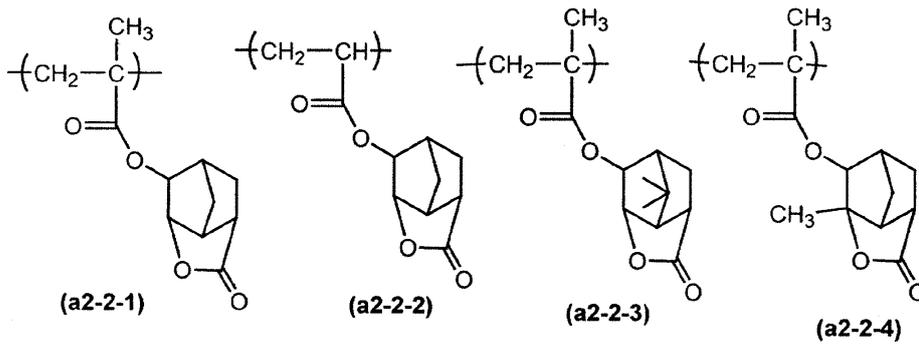
20



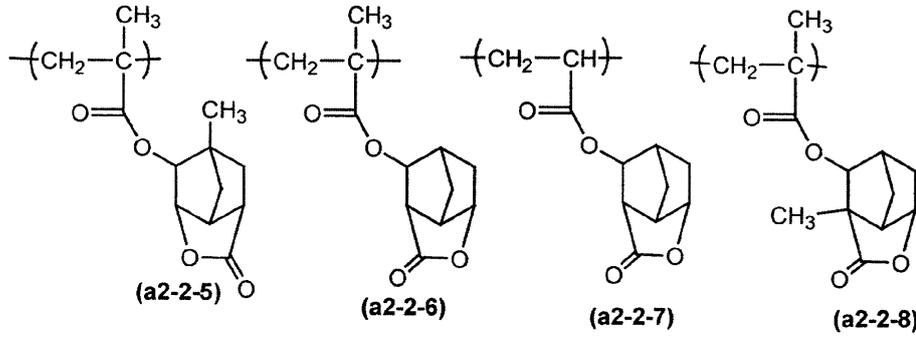
30

【0118】

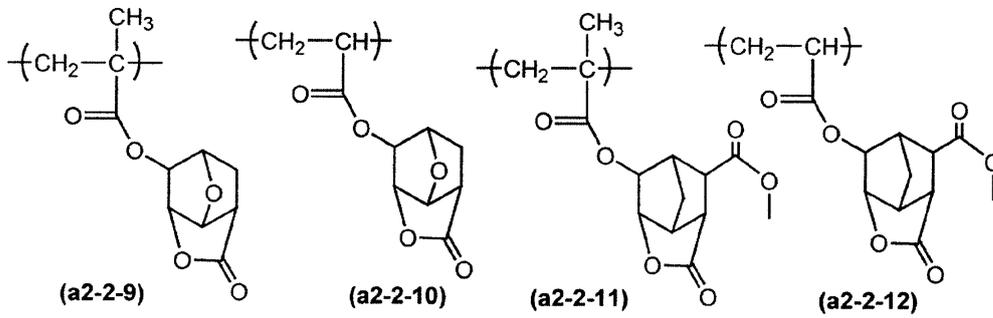
【化 3 6】



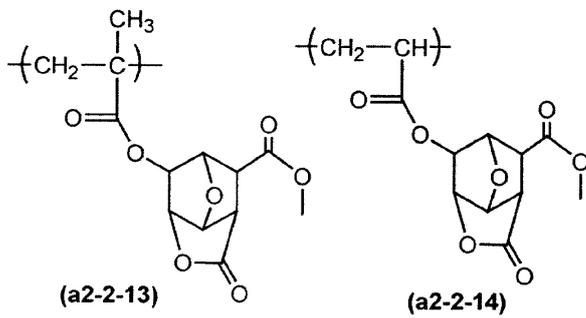
10



20



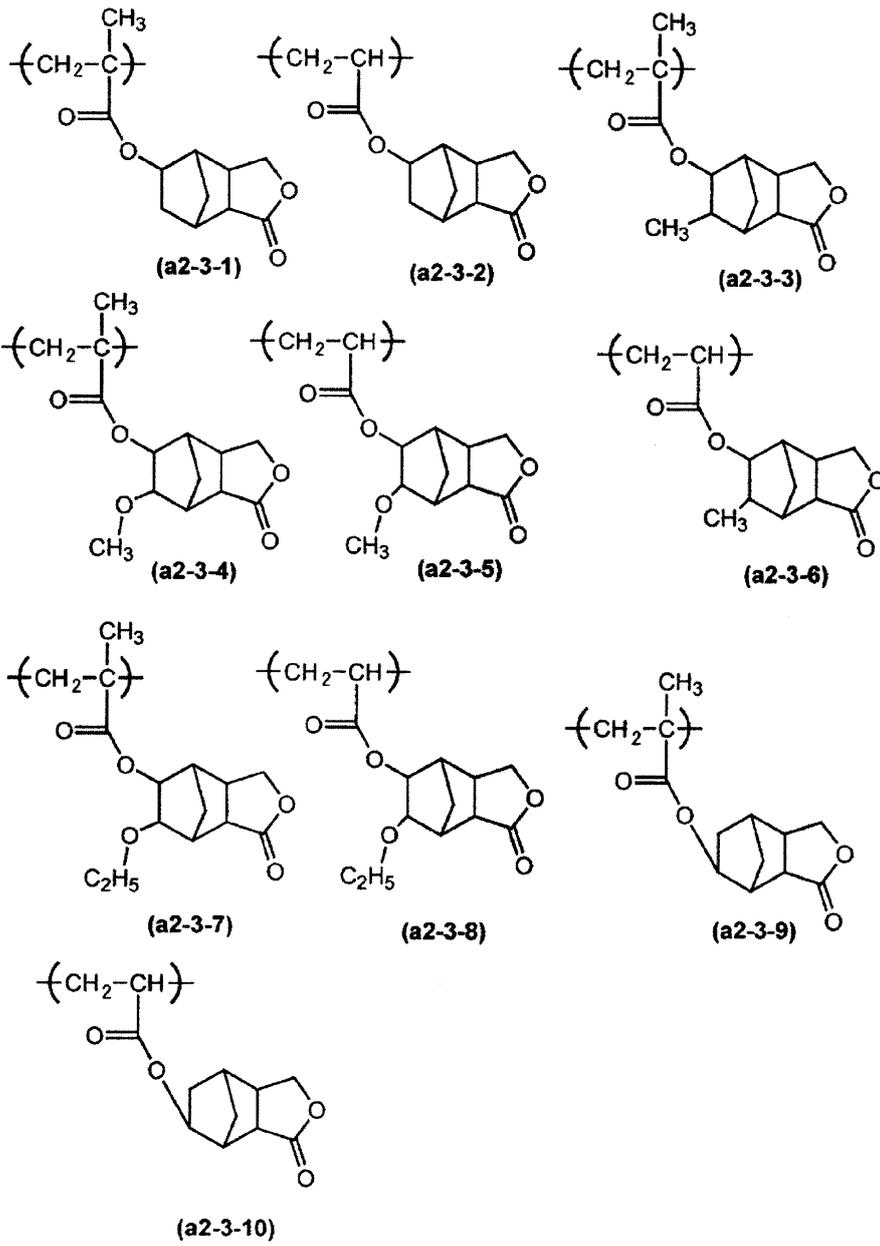
30



【 0 1 1 9 】

40

【化 3 7】



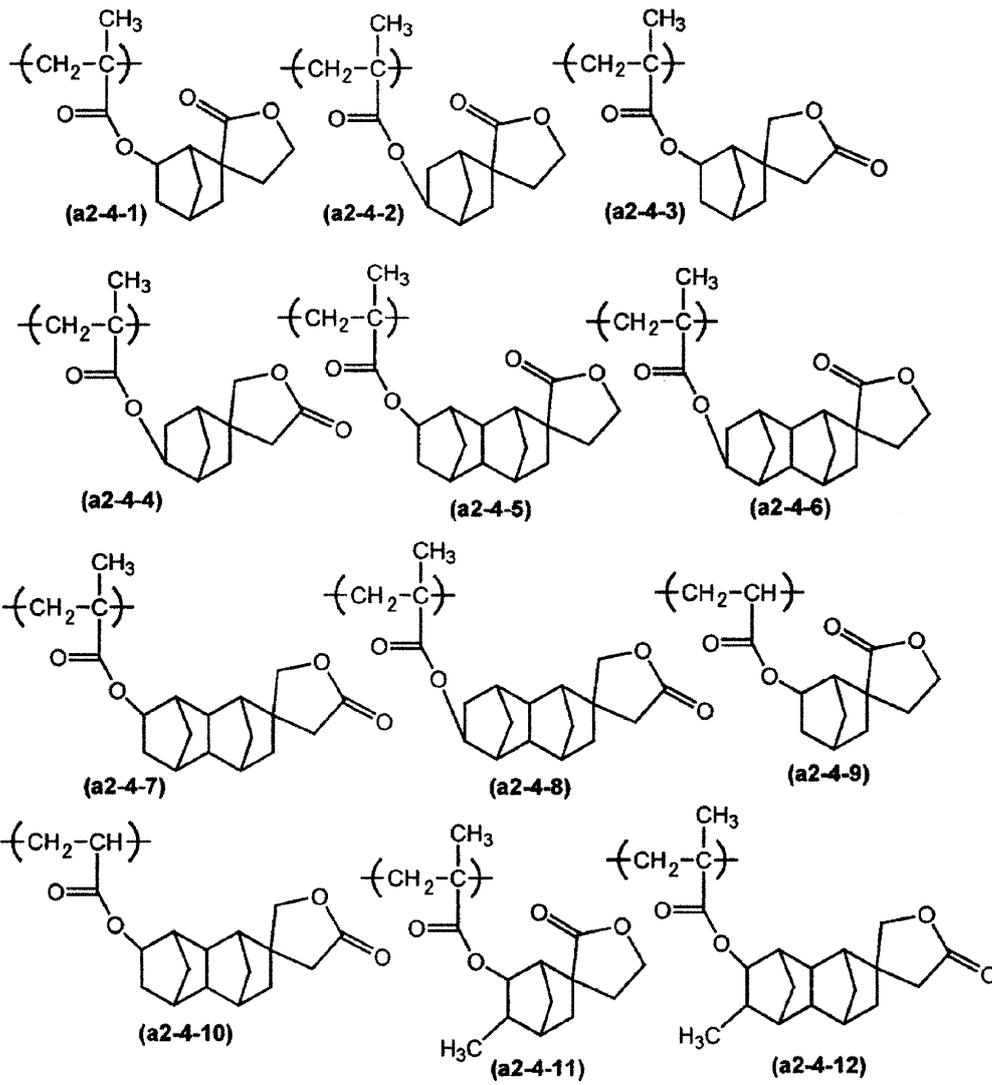
10

20

30

【 0 1 2 0 】

【化 3 8】



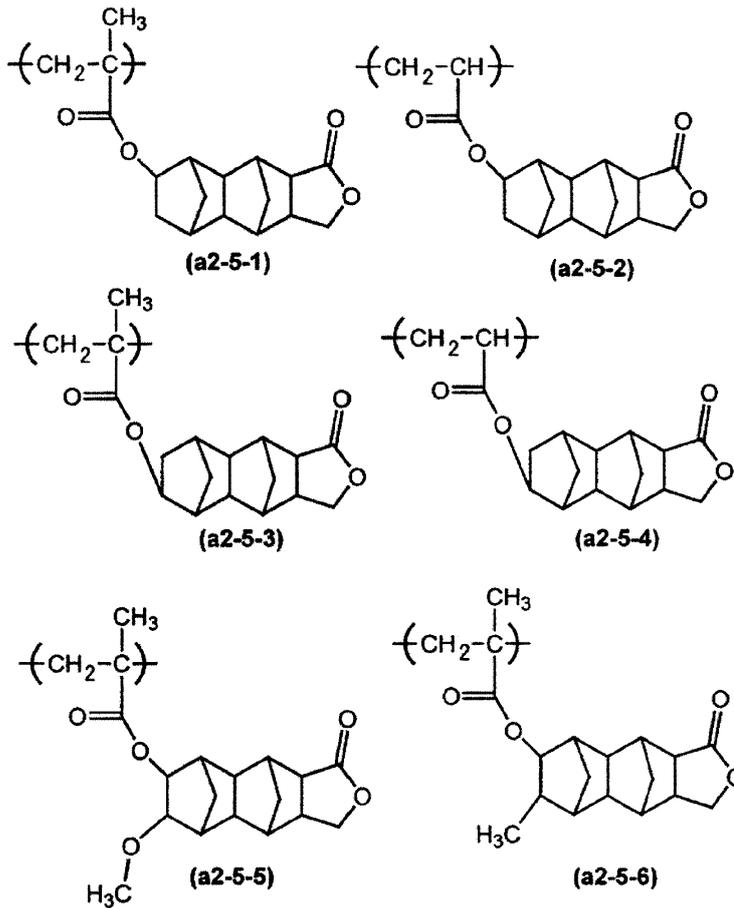
10

20

30

【 0 1 2 1 】

【化 3 9】



10

20

【 0 1 2 2 】

構成単位 (a 2) としては、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 - 1 - 2)、(a 2 - 2 - 1)、(a 2 - 2 - 2)、(a 2 - 3 - 1)、(a 2 - 3 - 2)、(a 2 - 3 - 9) 及び (a 2 - 3 - 1 0) 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 種が好ましい。

30

【 0 1 2 3 】

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。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 2) 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 ~ 6 0 モル % が好ましく、1 0 ~ 5 0 モル % がより好ましく、2 0 ~ 5 0 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。

40

【 0 1 2 4 】

・構成単位 (a 3)

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。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A 1) 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

50

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、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、多環式の脂肪族炭化水素基（多環式基）が挙げられる。該多環式基としては、例えば A r 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。

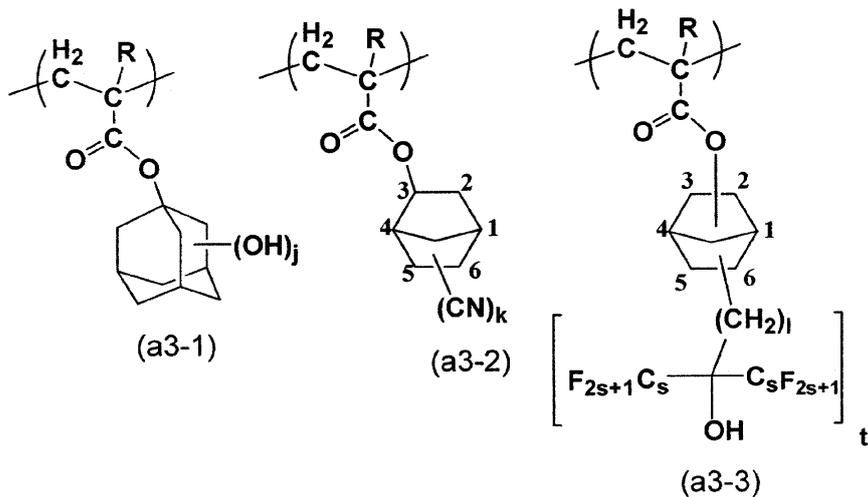
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含む脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから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

【 0 1 2 5 】

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、 (a 3 - 2) で表される構成単位、 (a 3 - 3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【 0 1 2 6 】

【 化 4 0 】



(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 の整数である。)

【 0 1 2 7 】

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、特に水酸基がアダマンチル基の 3 位に結合しているものが好ましい。

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

10

20

30

40

50

たは6位に結合していることが好ましい。

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

【0128】

構成単位(a3)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(A1)成分中、構成単位(a3)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、5~50モル%が好ましく、5~40モル%がより好ましく、5~25モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる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。

10

【0129】

・構成単位(a4)

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

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

20

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

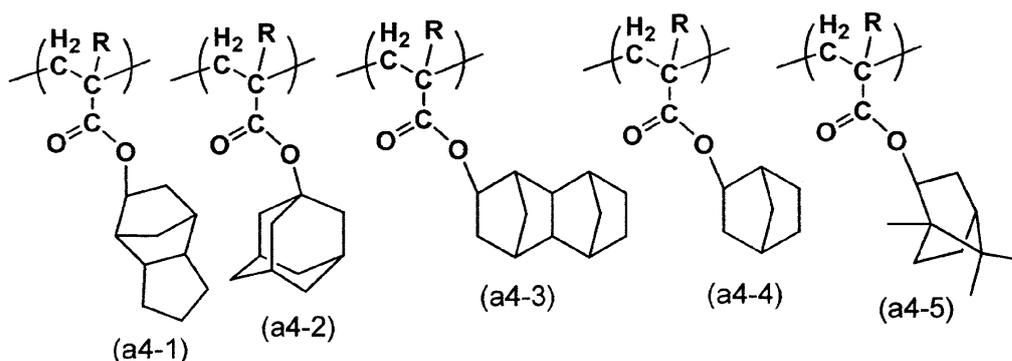
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

30

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

【0130】

【化41】



40

(式中、Rは前記と同じである。)

【0131】

かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる場合、(A1)成分中の構成単位

50

(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 ~ 3 0 モル% が好ましく、1 0 ~ 2 0 モル% がより好ましい。

【 0 1 3 2 】

本発明において、(A 1) 成分は、構成単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) を有する共重合体を含有することが好ましい。該共重合体としては、構成単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) からなる共重合体、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挙げられる。

【 0 1 3 3 】

(A 1) 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 (A I B N) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、(A 1) 成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減や L E R (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。

【 0 1 3 4 】

(A 1) 成分の質量平均分子量 (M w) (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いが、2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 がより好ましく、5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また分散度 (M w / M n) 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、M n は数平均分子量を示す。

【 0 1 3 5 】

[(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

10

20

30

40

50

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。

【0136】

(A)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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。

【0137】

<(B)成分>

(B)成分は、前記一般式(b1-1)で表される化合物からなる酸発生剤(B1)(以下、(B1)成分ということがある。)を含む。該(B1)成分は、前記本発明の化合物(B1)と同じである。

(B1)成分は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

本発明のレジスト組成物において、(B)成分中の(B1)成分の含有量は、40質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、100質量%でもよい。最も好ましくは75質量%である。該範囲の下限值以上であることにより、本発明のレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成した際に、解像性、マスク再現性、焦点深度幅、露光量マージン、ラインワイズラフネス(LWR)等のリソグラフィ特性が向上する。

【0138】

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

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

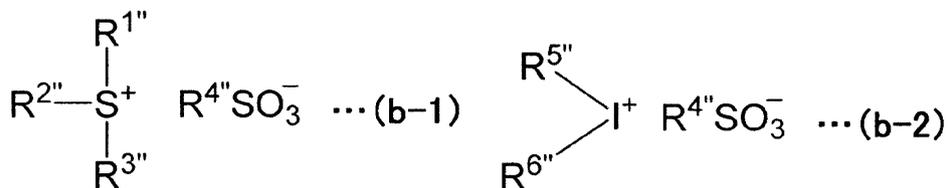
このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【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42】



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

10

20

30

40

50

【0141】

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

また、 R^1 ~ R^3 のうち、少なくとも 1 つはアリアル基を表す。 R^1 ~ R^3 のうち、2 以上がアリアル基であることが好ましく、 R^1 ~ R^3 のすべてがアリアル基であることが最も好ましい。

R^1 ~ R^3 のアリアル基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基であって、該アリアル基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリアル基としては、安価に合成可能なことから、炭素数 6 ~ 10 のアリアル基が好ましい。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。

10

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

前記アリアル基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基であることが最も好ましい。

前記アリア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、エトキシ基が最も好ましい。

20

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

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

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

30

【0142】

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

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

【0143】

R^4 は、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

40

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

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

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) は、好ましくは 10 ~ 100%、さらに好ましくは 50 ~ 100% であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で

50

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

R⁴”としては、直鎖状もしくは環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0144】

式（b-2）中、R⁵”～R⁶”はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵”～R⁶”のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R⁵”～R⁶”のすべてがアリール基であることが好ましい。

R⁵”～R⁶”のアリール基としては、R¹”～R³”のアリール基と同様のものが挙げられる。

R⁵”～R⁶”のアルキル基としては、R¹”～R³”のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R⁵”～R⁶”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R⁴”としては上記式（b-1）のR⁴”と同様のものが挙げられる。

【0145】

式（b-1）、（b-2）で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-tert-ブチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル（1-（4-メトキシ）ナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ（1-ナフチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-フェニルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-（4-メチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；1-（3,5-ジメチル-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

10

20

30

40

50

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

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。

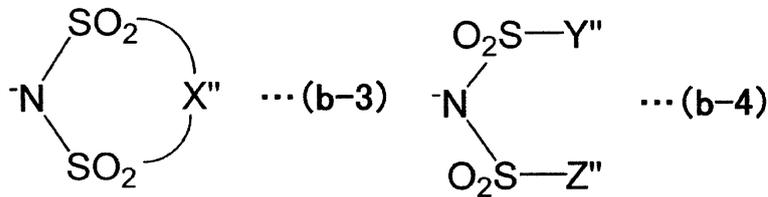
【0146】

また、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) において、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部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は (b - 1) 又は (b - 2) と同様)。

【0147】

【化43】

20



[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。]

30

【0148】

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。

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。

40

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。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。

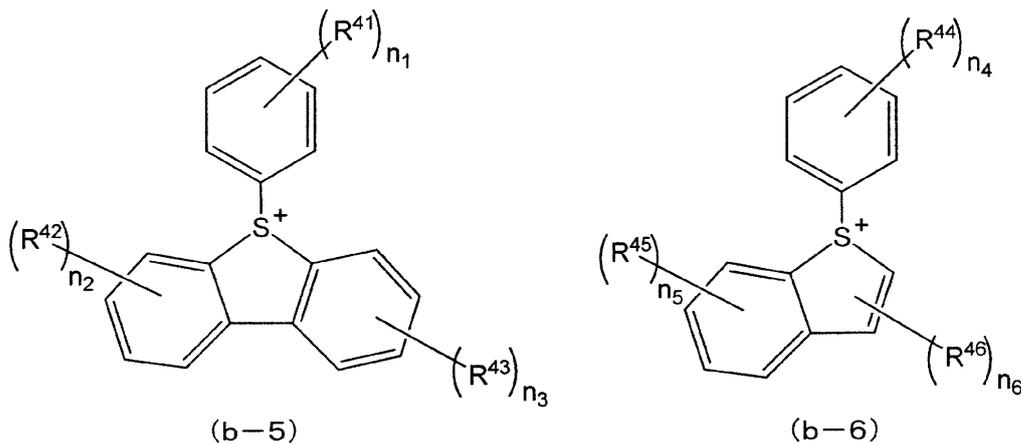
【0149】

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。

【0150】

50

【化44】



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。】

【0151】

$R^{41} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

20

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

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

$R^{41} \sim R^{46}$ 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。

30

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。

【0152】

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 ($R^4 \text{SO}_3^-$) 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部等が挙げられる。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。

40

【0153】

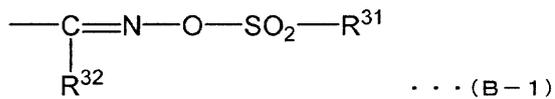
本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B-1) で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特

50

性を有するものである。このよう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。

【0154】

【化45】



10

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

【0155】

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

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。

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。

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。

30

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。

【0156】

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

40

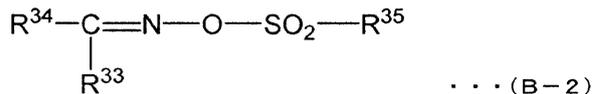
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1~8のアルキル基、または炭素数1~8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0157】

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。

【0158】

【化46】

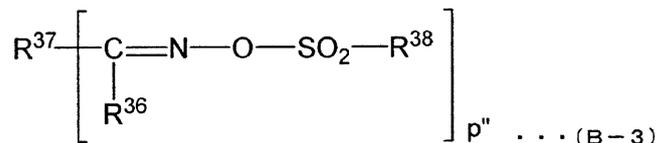


[式(B-2)中、R³³は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴はアリール基である。R³⁵は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

10

【0159】

【化47】



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

20

【0160】

前記一般式(B-2)において、R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

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

R³³におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上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。

30

【0161】

R³⁴のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、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。

R³⁴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良い。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

【0162】

R³⁵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。

R³⁵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。

R³⁵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

50

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。

【0163】

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

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

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

p"は好ましくは2である。

【0164】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、
 - (p-トルエンスルホニルオキシミノ)-ベンジルシアニド、
 - (p-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ)-ベンジルシアニド、
 - (4-ニトロベンゼンスルホニルオキシミノ)-ベンジルシアニド、
 - (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ミノ)-ベンジルシアニド、
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-4-クロロベンジルシアニド、
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、
 - (2-クロロベンゼンスルホニルオキシミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、
 - (4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシミノ)-ベンジルシアニド、
 - [(p-トルエンスルホニルオキシミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、
 - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、
 - (トシルオキシミノ)-4-チエニルシアニド、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、
 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、
 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、
 - (エチルスルホニルオキシミノ)-エチルアセトニトリル、
 - (プロピルスルホニルオキシミノ)-プロピルアセトニトリル、
 - (シクロヘキシルスルホニルオキシミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、
 - (シクロヘキシルスルホニルオキシミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、
 - (シクロヘキシルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、
 - (エチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、
 - (イソプロピルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、
 - (n-ブチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、
 - (エチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、
 - (イソプロピルスルホニルオキシミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、
 - (n-ブチルスルホニルオキシミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-フェニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、
 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ)-フェニルアセトニトリル、
 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、
 - (エチルスルホニルオキシミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、
 - (プロピルスルホニルオキシミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-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])

10

20

30

40

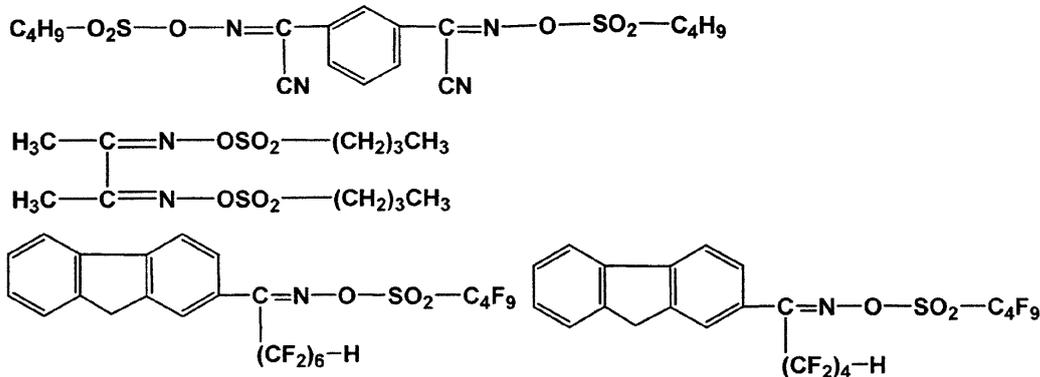
50

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

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0165】

【化48】



10

【0166】

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-トルエンシルホニル)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(シクロヘキシルシルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルシルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

20

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

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

30

【0167】

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

(B2)成分を配合する場合、(B)成分中の(B2)成分の割合は、(B)成分の総質量に対し、10～99質量%が好ましく、25～95質量%がより好ましく、50～95質量%がさらに好ましい。(B2)成分の割合が上記範囲内であると、(B1)成分とのバランスが良好で、リソグラフィ特性が向上する。

40

【0168】

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

【0169】

<任意成分>

50

本発明のレジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、窒素含有有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。

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良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5~10のアルキル基が窒素原子に3個結合したトリアルキルアミンが好ましく、トリ-n-ペンチルアミンが最も好ましい。

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[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。

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。

【0170】

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

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

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

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

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

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

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

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

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

【0171】

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。

10

【0172】

<有機溶剤(S)>

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(S)(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、
- 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；

20

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]；

30

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。

40

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

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

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と
- 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

50

者と後者の質量比が好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5とされる。

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

【0173】

レジストパターン形成方法

本発明のレジストパターン形成方法は、前記本発明のレジスト組成物を用いて支持体上に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現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記本発明のレジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80 ~ 150 の温度条件下、プレベーク（ポストアブライベーク（PAB））を40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArF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、PEB（露光後加熱）を40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1 ~ 10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像処理し、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。

【0174】

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。

【0175】

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。前記レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。

【0176】

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、上述したように、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

10

20

30

40

50

られる。

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものより好ましい。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。

【0177】

上記本発明のレジスト組成物は、従来知られていない新規なものである。

また、本発明のレジスト組成物によれば、レジストパターンを形成した際のマスク再現性(たとえばマスクリニアリティやマスクエラファクター、ホールパターンを形成した際の該ホールの真円性)が向上するなど、リソグラフィ特性が良好なレジストパターンが形成できる。その理由は明らかではないが、以下のように推測される。

本発明のレジスト組成物においては、酸発生剤として前記(B1)成分が用いられる。

前記(B1)成分のアニオン部は、「 $Y^1-SO_3^-$ 」の骨格に、環骨格上に極性基(-X-)、 $-C(=O)-O-$ を含む嵩高い環が「 $-Q^1-O-CO-$ 」を介して結合した構造を有する。そのため、従来アニオンとして用いられてきたフッ素化アルキルスルホン酸イオンに比べて、極性が高く、立体的に嵩高くバルキーな構造となっている。極性が高いことによる分子間の相互作用により、また、そのバルキーな立体構造により、 Y^1 の炭素数が1～4と比較的小さいにもかかわらず、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、レジスト膜内での当該アニオン部の拡散が化学的にも物理的にも抑制されると推測される。そのため、(B1)成分を用いることにより、露光域で発生した酸の未露光域への拡散が抑制され、結果、未露光域と露光域とのアルカリ溶解性の差(溶解コントラスト)が向上し、これによって、ホールの真円性等のレジストパターン形状が向上すると推測される。

また、同様の理由により、露光余裕度(ELマージン)や焦点深度幅(DOF)の向上も期待される。EL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、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向上するため好ましい。DOFとは、同一の露光量において、焦点を上下にずらして露光した際に、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焦点深度の範囲、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焦点深度の範囲のことであり、その値が大きいほど好ましい。

また、 Y^1 のアルキレン基またはフッ素化アルキレン基のアルキル鎖は、たとえば炭素数6～10のパーフルオロアルキル鎖が難分解性であるのに対して分解性が良好で、生体蓄積性を考慮した取り扱いの点でより安全であるという効果も得られる。

【実施例】

【0178】

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。ただし、実施例1、実施例1-2、実施例1-3、実施例1-4、実施例2、実施例4、実施例5、実施例7、実施例16～18はいずれも参考例である

[実施例 1 - 2]

下記の工程 (i ') ~ (i i i ') で、実施例 1 で製造したのと同じ化合物 (I I I) を製造した。なお、下記工程 (i ') ~ (i i i ') における反応は、実施例 1 の (i i i) で用いたジクロロエタンをトルエンに変更しているが、実施例 1 の工程 (i) ~ (i i i) と同様の反応である。

(i ') フルオロスルホニル (ジフルオロ) 酢酸メチル 192.1 g、純水 480 g に、氷浴中で 10 以下に保ちつつ、30% 水酸化ナトリウム水溶液 440 g を滴下した。滴下後、100 で 3 時間還流し、冷却後、10% 塩酸で中和した。得られた溶液をアセトン 9074 g に滴下し、析出物を濾過、乾燥することによって、白色固体として化合物 (I) 257.6 g (純度 : 80.7%、収率 : 94.5%) を得た。

10

【 0185 】

(i i ') 前記 (i ') で得た化合物 (I) 56.2 g、アセトニトリル 562.2 g を仕込み、p - トルエンスルホン酸一水和物 77.4 g を添加し、110 で 3 時間還流した。その後、濾過し、濾液を濃縮し、乾燥した。得られた固体に t - ブチルメチルエーテル 900 g を添加撹拌した。その後、濾過し、濾過物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I) 25.7 g (純度 : 91.0%、収率 : 52.0%) を得た。

【 0186 】

(i i i ') 前記 (i i ') で得た化合物 (I I) 5.00 g (純度 : 91.0%)、化合物 (I I ') 3.69 g、トルエン 25.00 g を仕込み、p - トルエンスルホン酸一水和物 0.410 g を添加し、110 で 20 時間還流した。その後、濾過し、残渣にメチルエチルケトン 79.50 g を添加撹拌した。その後、濾過し、濾過物をメタノール 23.86 g で 2 回洗浄し、得られた沈殿物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I I) 4.55 g (純度 : 97.5%、収率 : 55.8%) を得た。

20

【 0187 】

[実施例 1 - 3]

実施例 1 - 2 の (i i ') で得た化合物 (I I) 5.00 g (純度 : 91.0%)、化合物 (I I ') 3.69 g、トルエン 25.00 g を仕込み、p - トルエンスルホン酸一水和物 0.210 g を添加し、110 で 26 時間還流した。その後、濾過し、残渣にメチルエチルケトン 79.50 g を添加撹拌した。その後、濾過し、濾過物をメタノール 23.86 g で 2 回洗浄し、得られた沈殿物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I I) 3.15 g (純度 : 99.7%、収率 : 39.5%) を得た。

30

【 0188 】

[実施例 1 - 4]

実施例 1 - 2 の (i i ') で得た化合物 (I I) 5.00 g (純度 : 91.0%)、化合物 (I I ') 2.95 g、トルエン 25.00 g を仕込み、p - トルエンスルホン酸一水和物 0.210 g を添加し、110 で 24 時間還流した。その後、濾過し、残渣にメチルエチルケトン 63.6 g を添加撹拌した。その後、濾過し、濾過物をメタノール 19.08 g で 2 回洗浄し、得られた沈殿物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I I) 4.07 g (純度 : 99.8%、収率 : 63.9%) を得た。

【 0189 】

実施例 1 と実施例 1 - 2 ~ 1 - 4 とを比較すると、化合物 (I I) と化合物 (I I ') とを反応させる際の溶媒としてジクロロメタンを用いた実施例 1 に比べて、トルエンを用いた実施例 1 - 2 ~ 1 - 4 の方が、得られる化合物 (I I I) の純度、収率ともに大幅に高かった。

40

また、実施例 1 - 3 と実施例 1 - 4 とを比較すると、化合物 (I I) に対する化合物 (I I ') の使用量の割合が若干少ない実施例 1 - 4 の方が、短時間で収率良く、高純度の化合物 (I I I) を製造できた。

【 0190 】

[実施例 2]

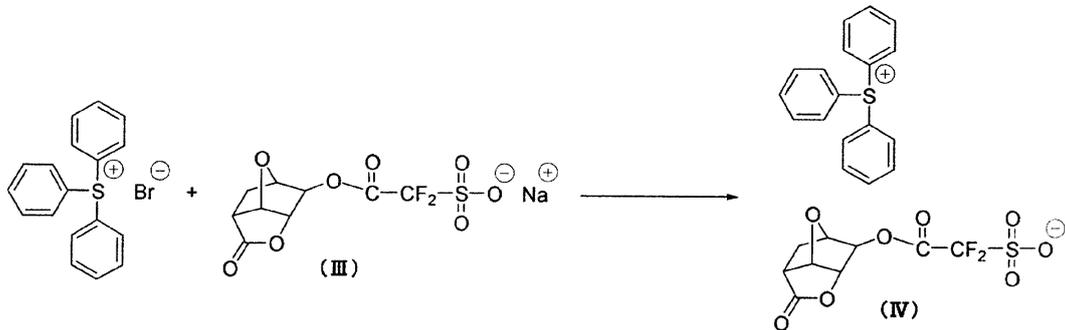
化合物 (I I I) 1.36 g (純度 : 43.8%) を純水 13.6 g に溶解させた。こ

50

の溶液に、トリフェニルスルホニウムブロミド 0.51 g をジクロロメタン 5.10 g に溶解させて添加し、室温にて 3 時間攪拌した後、有機相を分液して取り出した。さらに有機相を純水 18.6 g にて水洗いし、有機相を濃縮、乾燥することによって、無色粘性液体として化合物 (IV) 0.23 g (収率: 26.8%) を得た。

【0191】

【化52】



【0192】

化合物 (IV) について、NMR による分析を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 、400 MHz) : (ppm) = 7.89 ~ 7.77 (m, 15H, Ha)、5.48 (m, 1H, Hb)、4.98 (s, 1H, Hc)、4.73 ~ 4.58 (d, 2H, Hd)、2.71 (m, 1H, He)、2.14 (m, 2H, Hf)。

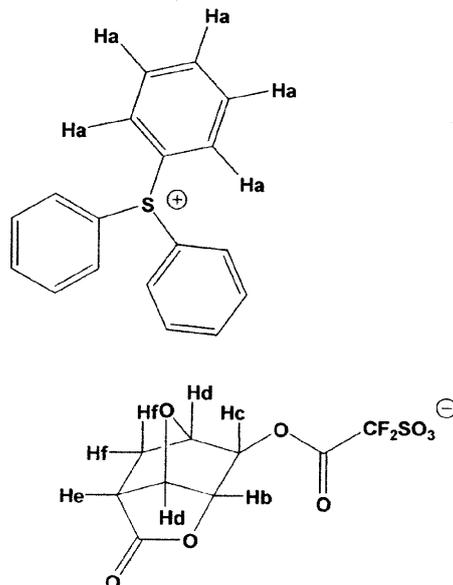
20

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6 、376 MHz) : (ppm) = -107.1。

上記の結果から、化合物 (IV) が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0193】

【化53】



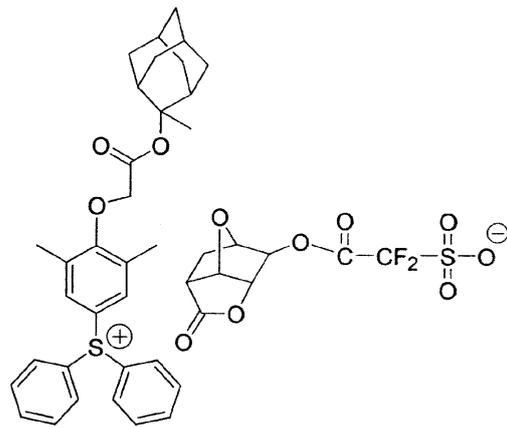
【0194】

[実施例3]

以下に示す化合物 (V) を下記の手順で製造した。

【0195】

【化54】



(V)

10

【0196】

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 2,5-ジメチルフェノール (8.81 g) とジフェニルスルホキシド (12.2 g) 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目的化合物を得た (収率 70.9%)。

20

該化合物 (以下、化合物 (5-1) という。) について、¹H-NMR による分析を行った。その結果を以下に示す。

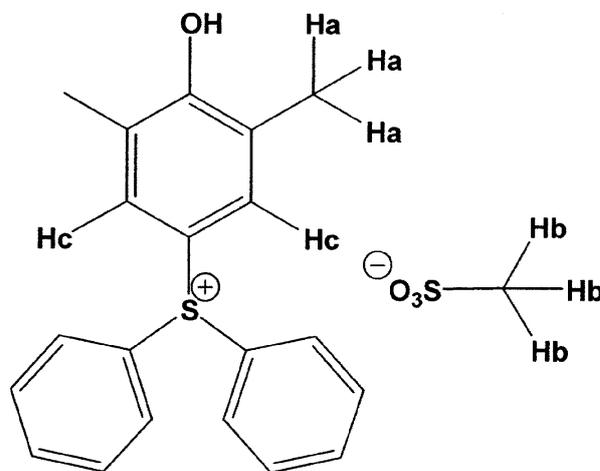
¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): (ppm) = 7.61 - 7.72 (m, 10H, phenyl), 7.14 (s, 2H, Hc), 3.12 (s, 3H, Hb), 2.22 (s, 6H, Ha)。

上記の結果から、化合物 (5-1) が下記に示す構造を有することが確認できた。

30

【0197】

【化55】



40

【0198】

化合物 (5-1) (4 g) をジクロロメタン (79.8 g) に溶解させた。溶解確認後、炭酸カリウム (6.87 g) を添加し、プロモ酢酸メチルアダマンタン (3.42 g)

50

を添加した。還流下、24時間反応後、ろ過、水洗浄を行い、ヘキサンで晶析した。得られた粉体を減圧乾燥することによって目的化合物3.98gを得た(収率66%)。

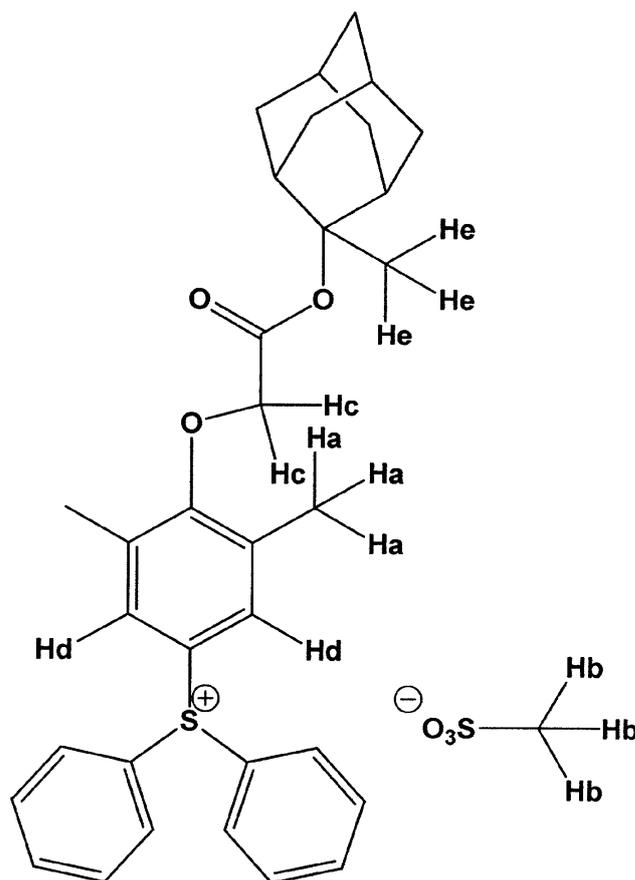
該化合物(以下、化合物(5-2)という。)について、 $^1\text{H-NMR}$ による分析を行った。その結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、600MHz) : (ppm) = 7.83 - 7.86 (m, 4H, phenyl), 7.69 - 7.78 (m, 6H, phenyl), 7.51 (s, 2H, Hd), 4.46 (s, 2H, Hc), 2.39 (s, 6H, Ha), 2.33 (s, 2H, Adamantane), 2.17 (s, 2H, Adamantane), 1.71 - 1.976 (m, 11H, Adamantane), 1.68 (s, 3H, Hb), 1.57 - 1.61 (m, 2H, Adamantane)。

上記の結果から、化合物(5-2)が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0199】

【化56】



【0200】

化合物(5-2)(1.79g)を水(15.81g)とジクロロメタン(31.62g)の混合溶液に溶解させた。その後、実施例1-4で得た化合物(III)(純度99.8%)(1.33g)を少量ずつ添加し、25℃で1時間攪拌した。反応終了後、ジクロロメタン溶液を水洗いした後、濃縮乾固した。得られた粉体をヘキサンで分散洗浄した後、減圧乾燥することによって目的化合物(V)2.35gを得た(収率83.3%)。

該化合物(V)について、 $^1\text{H-NMR}$ による分析を行った。その結果を以下に示す。

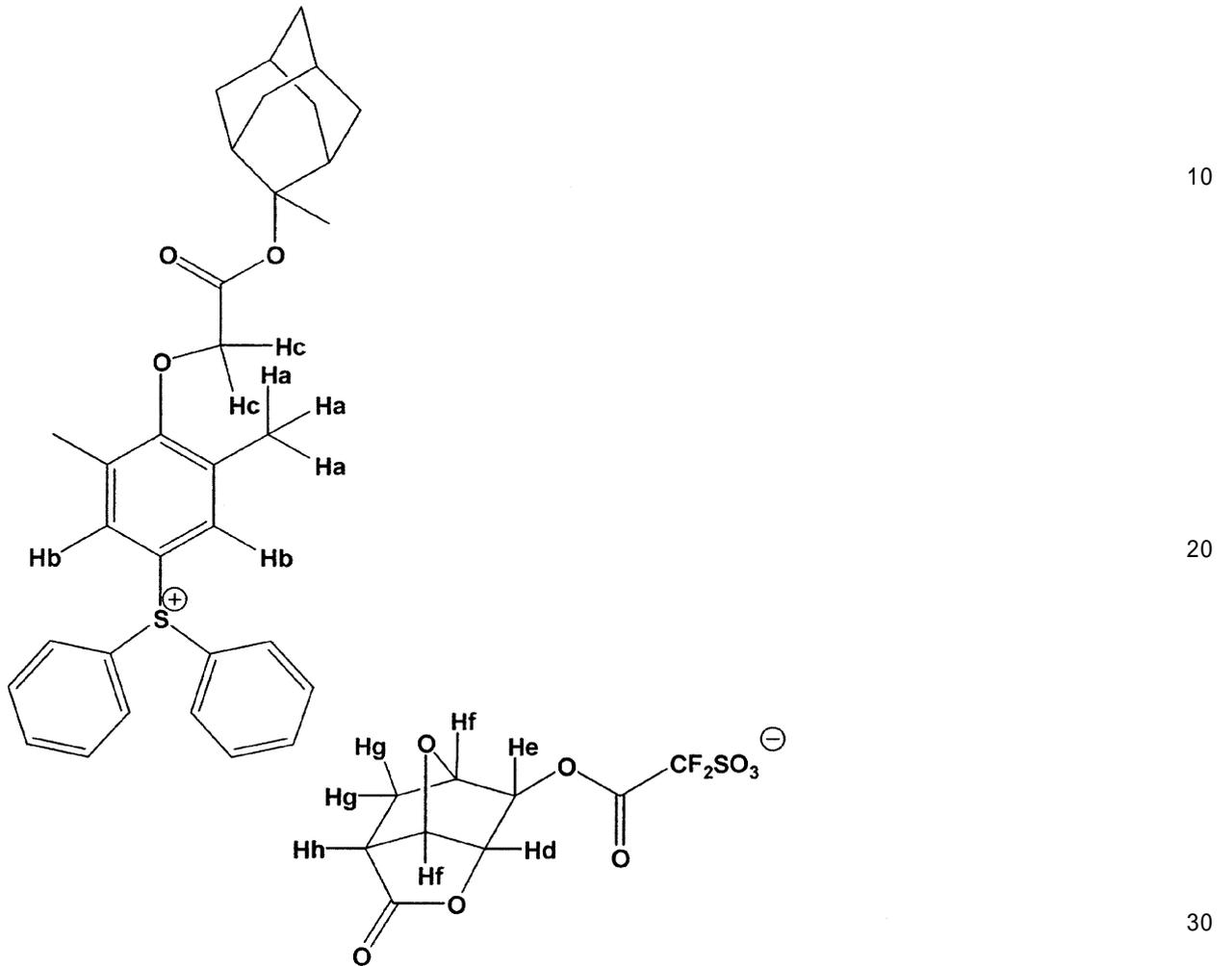
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 、400MHz) : (ppm) = 7.76 - 7.88 (m, 10H, Phenyl), 7.63 (s, 2H, Hb), 5.51 (s, 1H, Hd), 5.01 (s, 1H, He), 4.62 - 4.76 (m, 4H, Hc + Hf), 2.75 (m, 1H, Hh), 2.53 - 1.51 (m, 19H, Hg + Adamantane)。

^{19}F -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): (ppm) = -106.7。

上記の結果から、該化合物(V)が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0201】

【化57】



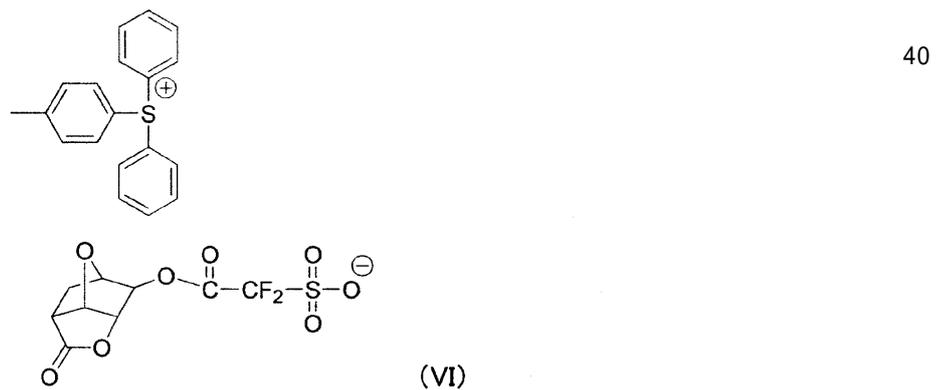
【0202】

[実施例4]

以下に示す化合物(VI)を下記の手順で製造した。

【0203】

【化58】

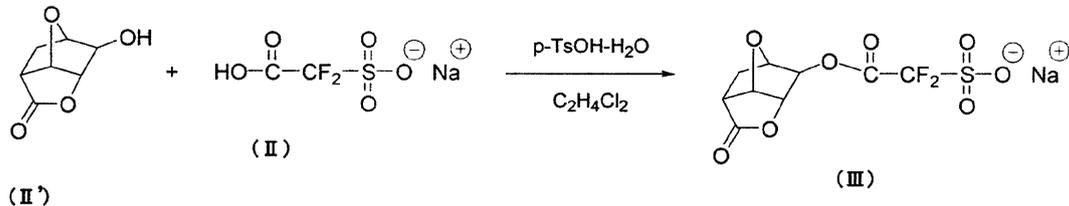


【0204】

(i") 化合物 (I I) 17.7 g (純度: 91.0%)、化合物 (I I') 13 g、トルエン 88.3 g を仕込み、p-トルエンスルホン酸一水和物 5.85 g を添加し、130 で 26 時間還流した。その後、濾過し、残渣にメチルエチルケトン 279.9 g を添加攪拌した。その後、濾過し、メタノール 84.0 g を添加攪拌した。再度、濾過を行い、濾過物を乾燥することによって、白色固体として化合物 (I I I) 20.2 g (純度: 99.9%、収率: 72.1%) を得た。

【0205】

【化59】



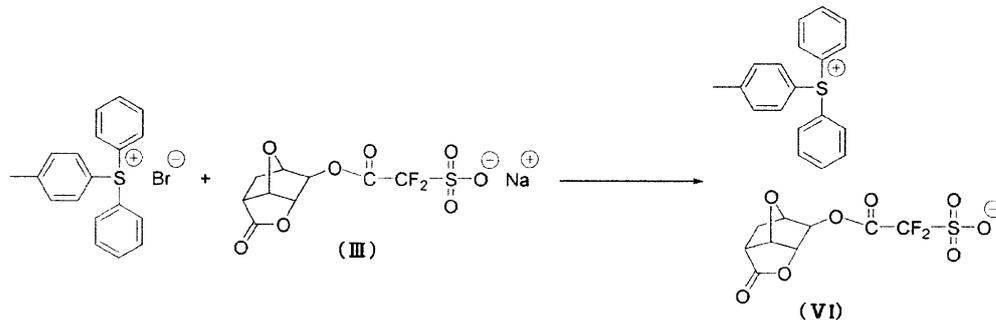
10

【0206】

(i i") 前記 (i") で得た化合物 (I I I) 15.0 g (純度: 99.9%) を純水 66.4 g に溶解させた。この溶液に、4-メチルトリフェニルスルホニウムブロミド 13.3 g をジクロロメタン 132.8 g に溶解させて添加し、室温にて 3 時間攪拌した後、有機相を分液して取り出した。さらに有機相を純水 66.4 g にて水洗いし、有機相を濃縮、乾燥することによって、無色粘性液体として目的化合物 (V I) 20.2 g (収率: 88.1%) を得た。

【0207】

【化60】



30

【0208】

該化合物 (V I) について、NMR による分析を行った。その結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): (ppm) = 7.86 ~ 7.58 (m, 14H, Ha + Hb)、5.48 (m, 1H, Hd)、4.98 (s, 1H, He)、4.73 ~ 4.58 (d, 2H, Hf)、2.71 (m, 1H, Hg)、2.43 (m, 3H, Hc)、2.12 (m, 2H, Hh)。

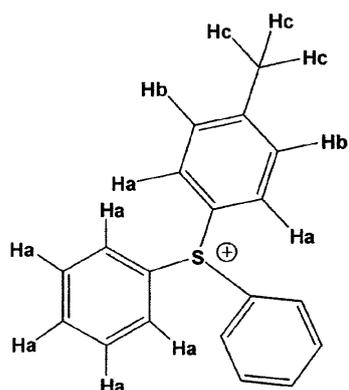
¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, 376 MHz): (ppm) = -106.9。

上記の結果から、化合物 (V I) が下記に示す構造を有することが確認できた。

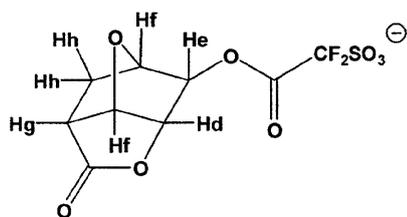
【0209】

40

【化 6 1】



10



20

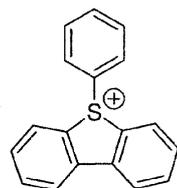
【 0 2 1 0】

[実施例 5]

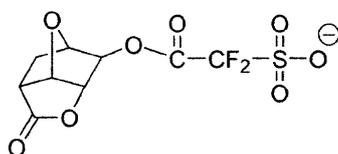
以下に示す化合物 (VII) を下記の手順で製造した。

【 0 2 1 1】

【化 6 2】



30



(VII)

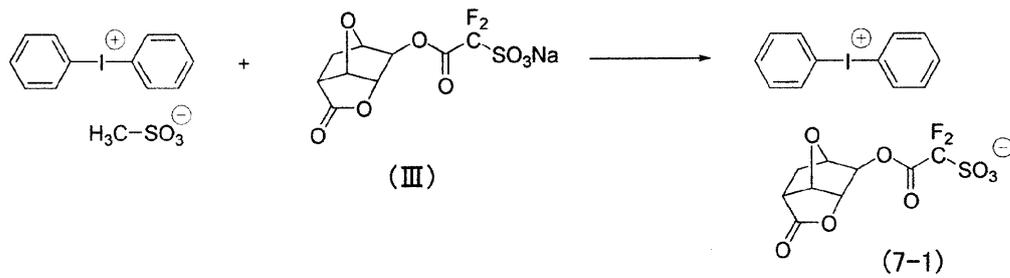
【 0 2 1 2】

ジフェニルヨードニウムメタンスルホネート 2.1 g、実施例 1 - 4 で得た化合物 (III) (純度 99.8%) 2.0 g、純水 10.2 g、ジクロロメタン (20.4 g) を添加し、室温で 2 時間攪拌した。有機相を分液し、純水 10.2 g にて洗浄し、有機相をヘキサンで晶析することによって白色固体の目的化合物 (以下、化合物 (7-1) という。) 2.15 g (収率: 67.1%) を得た。

40

【 0 2 1 3】

【化 6 3】



10

【0214】

該化合物(7-1)について、NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆、400MHz) : (ppm) = 8.17 - 8.29 (d, 4H, Ha)、7.64 - 7.68 (t, 2H, Hc)、7.49 - 7.58 (t, 4H, Hb)、5.46 (t, 1H, Hd)、4.97 (s, 1H, He)、4.57 - 4.70 (d, 2H, Hf)、2.70 - 2.72 (m, 1H, Hg), 2.11 - 2.16 (m, 2H, Hh)。

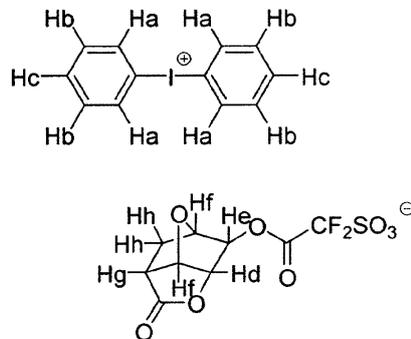
$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO-d₆、376MHz) : (ppm) = -107.14, -106.98。

上記の結果から、化合物(7-1)が下記に示す構造を有することが確認できた

20

【0215】

【化 6 4】



30

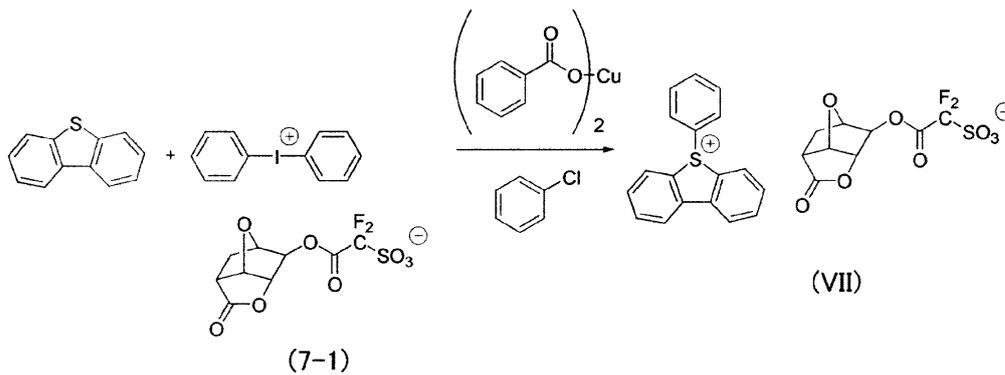
【0216】

ジベンゾチオフェン 0.42 g、化合物(7-1) 1.5 g、安息香酸銅(II) 0.019 g、クロロベンゼン 2.25 g の混合液を 100 で 1 時間攪拌した。反応液にヘキサン 13.15 g を滴下し、得られた粉体をジクロロメタン 13.15 g に溶解させ、1%アンモニア水溶液 13.15 g で洗浄した後水洗い(13.15 g)を 3 回行った。有機相をヘキサンで晶析することによって白色固体の化合物(VII) 1.05 g (収率: 80.2%) を得た。

40

【0217】

【化65】



10

【0218】

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

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 、400 MHz) : (ppm) = 8.50 - 8.52 (d, 2H, Ha)、8.32 - 8.38 (d, 2H, Hd)、7.91 - 7.97 (t, 2H, Hb)、7.67 - 7.70 (t, 2H, Hc)、7.52 - 7.63 (m, 5H, phenyl)、5.45 - 5.47 (t, 1H, He)、4.97 (s, 1H, Hf)、4.57 - 4.71 (d, 2H, Hg)、2.69 - 2.72 (m, 1H, Hh)、2.04 - 2.15 (m, 2H, Hi)。

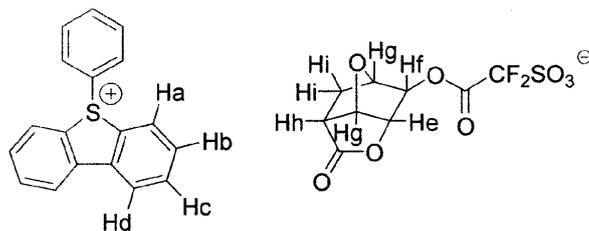
20

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6 、376 MHz) : (ppm) = -107.20、-106.99。

上記の結果から、化合物(VII)が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0219】

【化66】



30

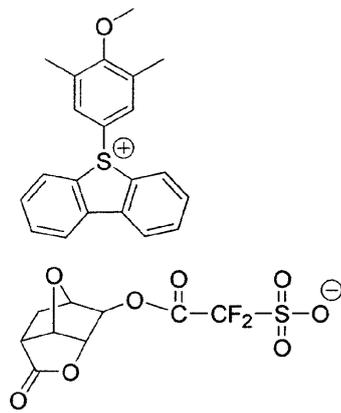
【0220】

[実施例6]

以下に示す化合物(VIII)を下記の手順で製造した。

【0221】

【化 6 7】



10

【 0 2 2 2】

メタンスルホン酸 3.6 g に五酸化ニリン 6.50 g を少量ずつ添加した後、2,6-ジメチルアニソール 7.48 g とジベンゾチオフェンオキサイド 9.17 g を添加した。温度 45 で 2 時間攪拌した後、純水 90 g とヘキサン 150 g を添加した。分液操作によって水層を得た。

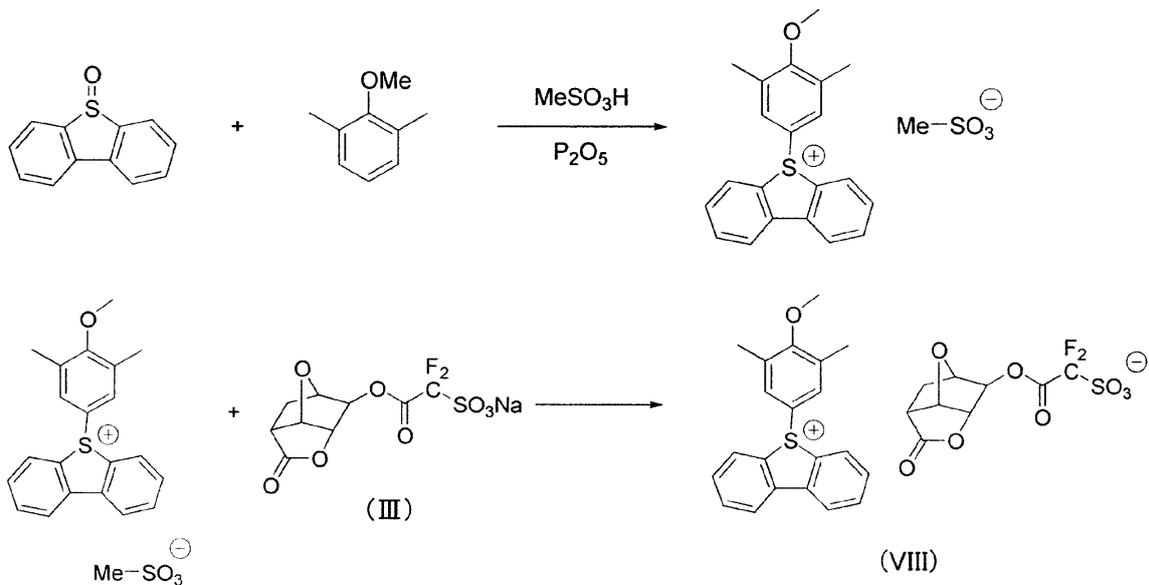
上記で得られた水溶液 61.02 g に、ジクロロメタン 61.02 g と、実施例 1-4 で得た化合物 (III) (純度 99.8%) 4.00 g 添加し 1 時間攪拌した。有機溶媒層を純水 60 g で 3 回洗浄した後、ヘキサンで晶析することによって白色固体の化合物 (VIII) 5.44 g (収率: 75.3%) を得た。

20

なお、下記化学式中、Me はメチル基を示す。

【 0 2 2 3】

【化 6 8】



【 0 2 2 4】

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

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): (ppm) = 8.49 - 8.51 (d, 2H, Ha)、8.31 - 8.35 (d, 2H, Hd)、7.90 - 7.96 (t, 2H, Hb)、7.72 - 7.76 (t, 2H, Hc)、7.31 (s, 2H, He)

50

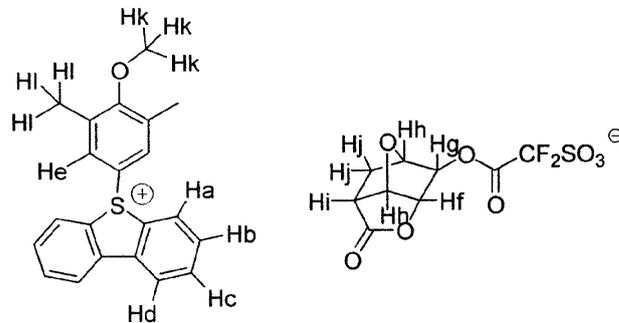
、 5.45 - 5.47 (t, 1H, Hf)、4.97 (s, 1H, Hg)、4.57 - 4.72 (d, 2H, Hh)、3.67 (s, 3H, Hk)、2.71 - 2.73 (m, 1H, Hi)、2.08 - 2.21 (m, 8H, Hj + Hl)。

^{19}F -NMR (DMSO-d₆, 376 MHz): (ppm) = -107.19, -106.98。

上記の結果から、化合物(VIII)が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0225】

【化69】



10

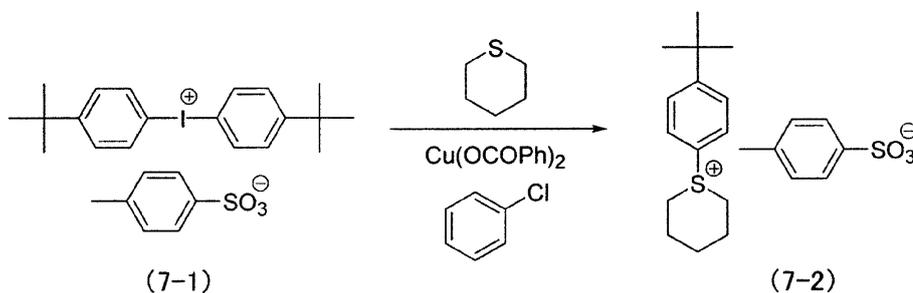
【0226】

【実施例7】

反応容器に下記化合物(7-1) 34.10 g、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% NH₃水溶液 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(7-2)を11.5 g得た(収率47%)。

【0227】

【化70】



20

30

40

【0228】

得られた化合物(7-2)について、NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

^1H -NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): (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, CH₂), 1.23 (s, 9H, t-Bu)。

上記の結果から、化合物(7-2)が上記に示す構造を有することが確認できた。

【0229】

50

)で表される $M_w = 7000$ 、 $M_w / M_n = 1.8$ の共重合体。

(A) - 2 : 下記化学式 (A) - 2 (式中、 $l / m / n = 45 / 35 / 20$ (モル比))

)で表される $M_w = 5000$ 、 $M_w / M_n = 1.7$ の共重合体。

(B) - 1 : 上記化合物 (IV)。

(B) - 2 : 上記化合物 (V)。

(B) - 3 : 上記化合物 (VI)。

(B') - 1 : 4 - メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタン
スルホネート。

(D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

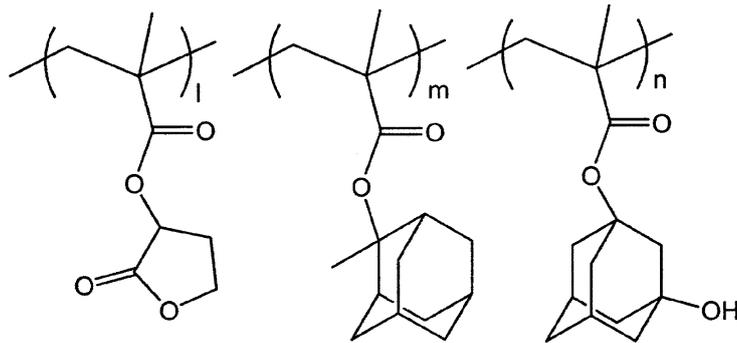
(S) - 1 : PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

10

(S) 2 : - ブチロラクトン。

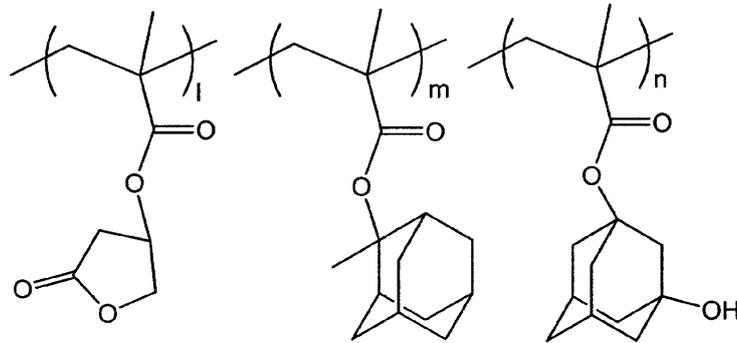
【0235】

【化72】



20

(A) - 1



30

(A) - 2

【0236】

[解像性・感度]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、
プリューサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で20
5、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚84nm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、上記表1のポジ型レジスト組成物を、スピナーを用
いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で120、60秒間の条件でプレバーク(PA
B)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

40

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。

次いで、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、マスクを介して、
トップコートが形成された前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー(193nm)
を選択的に照射した。

保護膜除去液「TS-Remover-S」(商品名、東京応化工業株式会社製)

50

を用いてトップコートを取り除き、その後、110 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-3(東京応化工業株式会社製)で60秒間現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、ライン幅65nm、ピッチ130nmのラインアンドスペースパターンが形成された。

このとき、ライン幅65nm、ピッチ130nmのラインアンドスペースパターンが形成される最適露光量 E_{op} (mJ/cm^2)を求めた結果、実施例8が35.6 mJ/cm^2 、実施例9が30.0 mJ/cm^2 、実施例10が36.0 mJ/cm^2 、実施例11が27.0 mJ/cm^2 、比較例1が33.5 mJ/cm^2 であった。

【0237】

<マスクリニアリティ評価>

上記 E_{op} において、マスクパターンのLS比(ライン幅とスペース幅との比)を1:1に固定し、マスクサイズ(ライン幅)を65~120nmの範囲で5nmずつ変化させてそれぞれLSパターンを形成し、形成されたLSパターンのサイズ(ライン幅)を測定した。

その結果、実施例8~11の方が、よりマスクサイズに忠実なサイズのLSパターンが形成されており、実施例8~11のレジスト組成物が、比較例1よりもマスク再現性に優れていることが確認された。

【0238】

[実施例12~15、比較例2]

表2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。

【0239】

【表2】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	(S)成分	
実施例12	(A)-1 [100]	(B)-3 [0.8]	(B')-2 [10.4]	(D)-1 [1.0]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
実施例13	(A)-1 [100]	(B)-2 [1.2]	(B')-2 [10.4]	(D)-1 [1.0]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
実施例14	(A)-1 [100]	(B)-2 [2.3]	(B')-2 [9.2]	(D)-1 [1.0]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
実施例15	(A)-1 [100]	(B)-2 [11.7]	—	(D)-1 [1.0]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
比較例2	(A)-1 [100]	—	(B')-2 [11.7]	(D)-1 [1.0]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]

【0240】

表2中、[]内の数値は配合量(質量部)を示す。また、表2中、(A)-1、(B)-2、(B)-3、(D)-1、(S)-1、(S)-2はそれぞれ前記と同じであり、(B')-2は、下記化学式(B')-2で表される化合物を示す。

【0241】

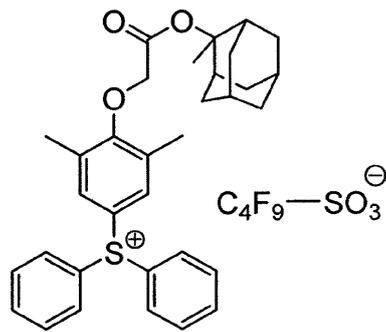
10

20

30

40

【化73】



(B') - 2

10

【0242】

得られたレジスト組成物を用いて以下の評価を行った。

[解像性・感度]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚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、上記レジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で110、60秒間の条件でプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

20

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TILC-035」（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90nmのトップコートを形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07，0.97）により、ホールパターンのマスクを介して、トップコートが形成された前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。その後、105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-3（東京応化工業株式会社製）で60秒間現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

30

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、ホール直径90nmのホールが等間隔（ピッチ180nm）に配置されたコンタクトホールパターン（以下、DenceCHパターンという。）が形成できた。

このとき、前記DenceCH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3に示す。

【0243】

[焦点深度幅（DOF）]

上記Eopで、焦点を適宜上下にずらして上記[解像性・感度]と同様にしてレジストパターンを形成し、上記のDenceCHパターンがターゲット寸法±5%（すなわち85.5～94.5nm）の寸法変化率の範囲内で形成できる焦点深度幅（DOF、単位：nm）を求めた。その結果を表3に示す。

40

【0244】

[マスクエラーファクター（MEF）]

上記Eopにて、ホールの直径のターゲットサイズを86nm、88nm、90nm、92nm、94nmとするマスクパターンをそれぞれ使い、ピッチ180nmのCHパターンを形成した。このとき、ターゲットサイズ（nm）を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたホールパターンの口径（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEFとして算出した。MEF（直線の傾き）は、その値が1に近いほどマスク再現性が良好であることを意味する。得られた結果を表3に示す。

50

【0245】

[ELマージン]

直径90nmのDence CHパターンがターゲット寸法(ホール直径90nm)の±5%(85.5nm、94.5nm)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3に示す。

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

[式中、E1は、ホール直径85.5nm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94.5nmのCHパターンを形成された際の露光量(mJ/cm²)を示す。]

【0246】

【表3】

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例2
Eop(mJ/cm ²)	37.0	38.5	39.9	70.0	43.0
DOF(μm)	0.12	0.14	0.13	0.15	0.12
MEF	2.80	2.77	2.47	2.33	2.86
ELマージン(%)	11.08	11.06	11.53	10.92	10.43

【0247】

表3に示すように、実施例12~15のレジスト組成物は、比較例2のレジスト組成物に比べて、MEF、ELマージンが良好であり、DOFについても同等以上であった。

【0248】

上記の結果より、実施例8~15のレジスト組成物はリソグラフィ特性に優れていることが確認された。

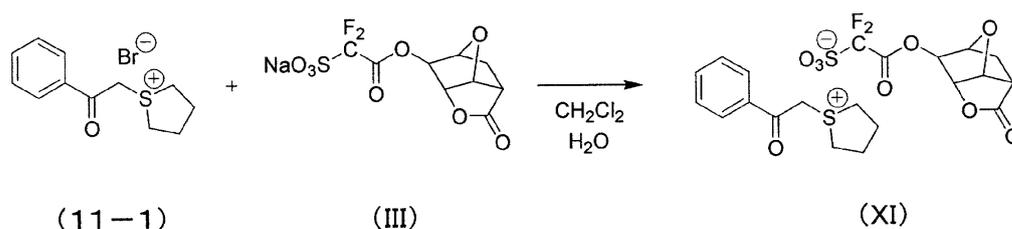
【0249】

[実施例16]

化合物(11-1)6.90gと水28.0gとジクロロメタン68.9gとを室温にて攪拌し、そこへ化合物(III)8.88gを添加した。2時間攪拌後、分液処理にて有機層を回収し、ジクロロメタン200gを加え、1%HCl aq 48.0gで1回、純水48.0gで水洗浄を4回行った。得られた有機層を濃縮乾固することにより化合物(XI)を6.91g(収率55.3%)得た。

【0250】

【化74】



【0251】

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

¹H-NMR(DMSO-d₆、400MHz): (ppm) = 7.99(d, 2H, H_d)、7.76(t, 1H, H_f)、7.62(t, 2H, H_e)、5.46(t,

10

20

30

40

50

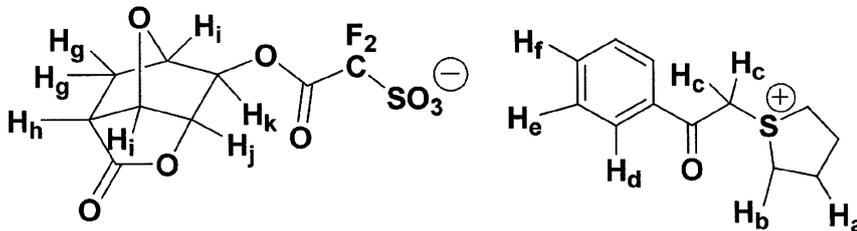
1 H, H_j)、5.30 (s, 2 H, H_c)、4.96 (s, 1 H, H_k)、4.71 (d, 1 H, H_i)、4.58 (d, 1 H, H_i)、3.54 (m, 4 H, H_b)、2.72 (m, 1 H, H_h)、2.05 - 2.28 (m, 6 H, H_a + H_g)。

¹⁹F - NMR (DMSO - d₆、376 MHz) : (ppm) = -107.1。

上記の結果から、化合物 (XI) が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0252】

【化75】



10

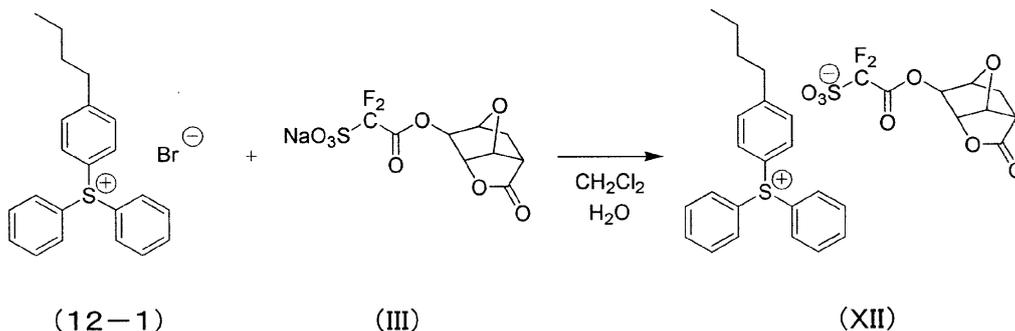
【0253】

[実施例17]

化合物 (12-1) 7.56 g を純水 75.64 g に溶解させた後、化合物 (III) 10.18 g とジクロロメタンを 37.82 g 加え、室温で 2 時間攪拌を行った。その後、
20
分液により有機層を取り出した。その有機層を等質量倍の 1% HCl 水溶液で 3 回洗浄し、その後、等質量倍の純水で 4 回洗浄した後、有機層を濃縮乾固し、さらに真空ポンプで 1 晩乾燥することで白色固体として化合物 (XII) を 10.21 g (純度: 97.6 質量%、収率: 85.3%) 得た。

【0254】

【化76】



30

【0255】

得られた化合物 (XII) について NMR による分析を行った。その結果を以下に示す
40

¹H - NMR (DMSO - d₆、400 MHz) : (ppm) = 0.87 (m, 3 H, H_a)、1.28 (m, 2 H, H_b)、1.54 (m, 2 H, H_c)、2.11 (m, 2 H, H_d)、2.67 - 2.78 (m, 3 H, H_e + H_f)、4.58 (t, 1 H, H_g)、4.71 (m, 1 H, H_g)、5.00 (m, 1 H, H_h)、5.47 (m, 1 H, H_i)、7.72 (m, 2 H, H_k)、7.74 - 7.85 (m, 12 H, H_l)。

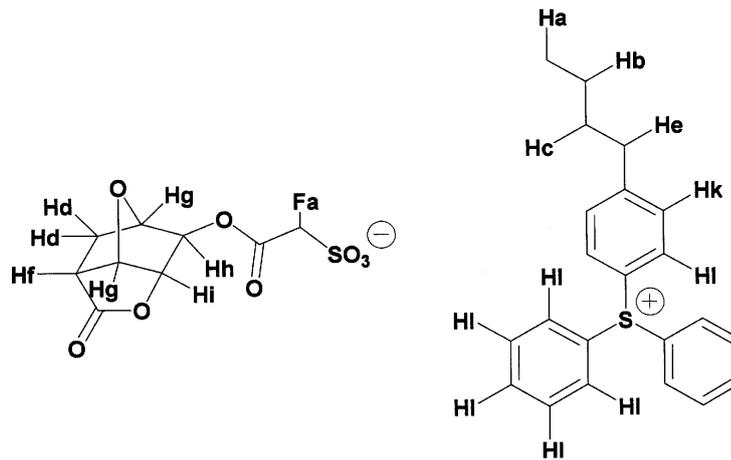
¹⁹F - NMR (DMSO - d₆、376 MHz) : (ppm) = -106.1 ~ -107.6 (m, 2 F, F_a)。但し、ヘキサフルオロベンゼンのピークを -160 ppm とした。

上記の結果から、化合物 (XII) が下記に示す構造を有することが確認できた。

50

【 0 2 5 6 】

【 化 7 7 】



10

【 0 2 5 7 】

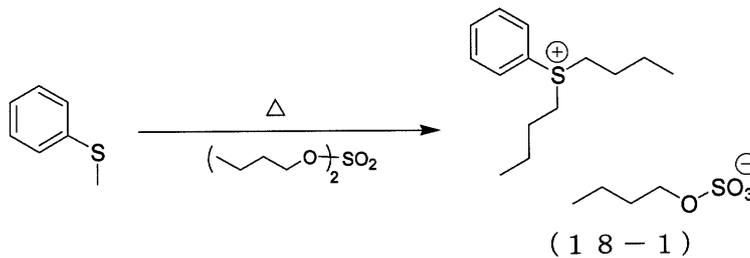
[実施例 1 8]

硫酸ジブチル 26.5 g にチオアニソール 5.3 g を添加した。100 で19時間攪拌後、反応溶液を純水 53.0 g、t-ブチルメチルエーテル 37.3 g を混ぜた溶液に滴下し、分液した後、t-ブチルメチルエーテル 37.3 g で2回洗浄した。得られた水層にジクロロメタン 39.9 g を加え、分液処理にて有機層を回収し、純水 42.8 g で3回洗浄した。得られた有機層を濃縮乾固することにより化合物(18-1)を6.7 g (収率 41.7%) を得た。

20

【 0 2 5 8 】

【 化 7 8 】



30

【 0 2 5 9 】

得られた化合物(18-1)について、NMRによる分析を行った。その結果を以下に示す。

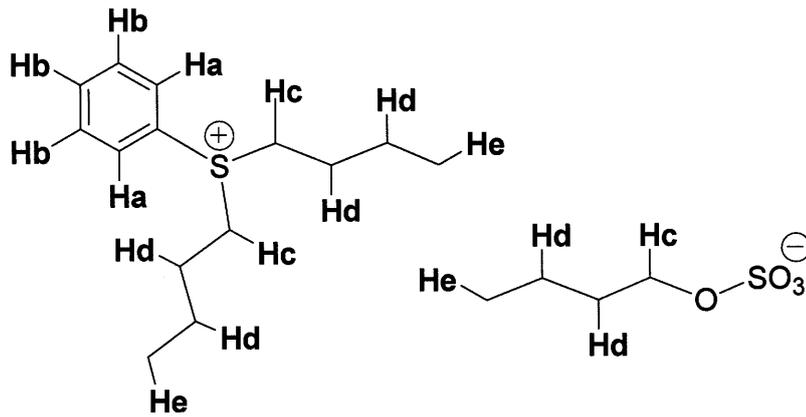
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆, 400 MHz): (ppm) = 8.15 (d, 2H, H_a)、7.85 - 7.63 (m, 3H, H_b)、3.89 - 3.70 (m, 6H, H_c)、1.52 - 1.19 (m, 12H, H_d)、0.89 - 0.60 (m, 9H, H_e)。

40

上記の結果から、化合物(18-1)が下記に示す構造を有することが確認できた。

【 0 2 6 0 】

【化 7 9】



10

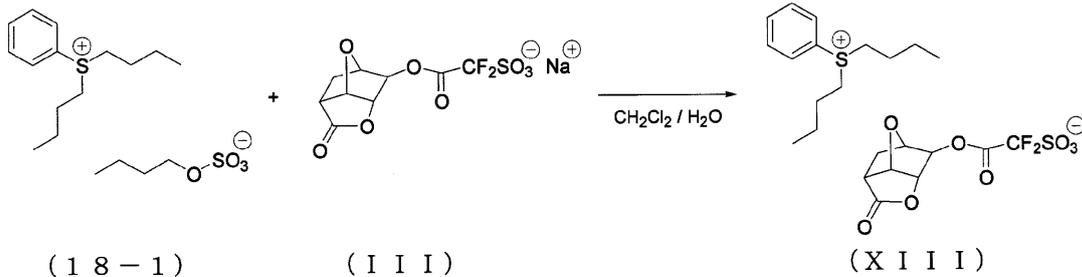
【0261】

化合物(18-1) 4.89 g と純水 26.5 g を室温にて攪拌し、そこへジクロロメタン 53.0 g、化合物(III) 5.30 g を添加した。1時間攪拌後、分液処理にて有機層を回収し、1% HCl 水溶液 26.5 g で2回、純水 26.5 g で水洗浄を4回行った。得られた有機層を濃縮乾固することにより化合物(XIII)を4.00 g (収率 57.4%)を得た。

20

【0262】

【化 8 0】



30

【0263】

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

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆, 400 MHz): (ppm) = 8.12 (d, 2H, H_a), 7.82 - 7.63 (m, 3H, H_b), 5.45 (t, 1H, H_c), 4.98 (t, 1H, H_d), 4.69, 4.58 (m, 2H, H_e), 3.89 - 3.70 (m, 4H, H_f), 2.71 (q, 1H, H_g), 2.12 (t, 2H, H_h), 1.52 - 1.19 (m, 8H, H_i), 0.89 - 0.60 (m, 6H, H_j).

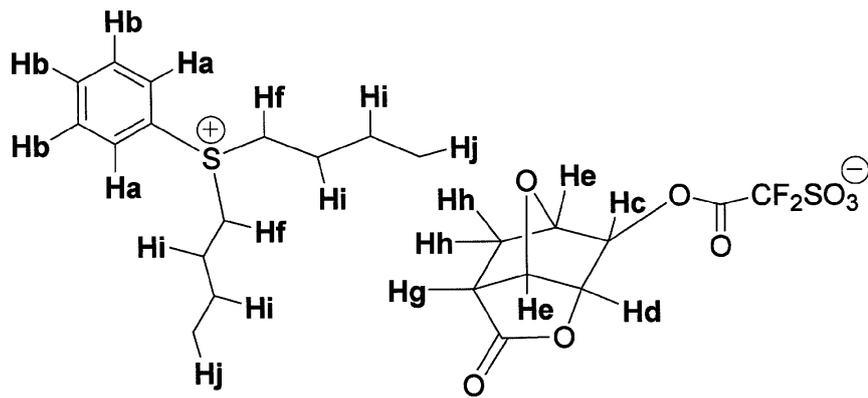
40

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO-d₆, 376 MHz): (ppm) = -106.7, -106.9.

上記の結果から、化合物(XIII)が下記に示す構造を有することが確認できた。

【0264】

【化 8 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 岩井 武
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
- (72)発明者 川上 晃也
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
- (72)発明者 清水 宏明
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
- (72)発明者 中村 剛
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
- (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
- (72)発明者 秀坂 慎一
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
- (72)発明者 黒澤 剛志
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
- (72)発明者 円山 夏子
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
- (72)発明者 松沢 賢介
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

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2008-268744(JP,A)
特開2008-297255(JP,A)
特開2006-306856(JP,A)
特開2009-080474(JP,A)
特開2008-181119(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
CAplus/REGISTRY(STN)