

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-66584
(P2020-66584A)

(43) 公開日 令和2年4月30日(2020.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 207/273 (2006.01)	C07D 207/273	2H197
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12 C S P	2H225
C07D 209/94 (2006.01)	C07D 209/94	4C069
C07D 207/28 (2006.01)	C07D 207/28	4C204
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4H006

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 139 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-199659 (P2018-199659)
(22) 出願日 平成30年10月24日 (2018.10.24)

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 110002240
特許業務法人英明国際特許事務所
(72) 発明者 福島 将大
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
所内
Fターム(参考) 2H197 AA09 AA12 CA06 CA08 CA09
CA10 CE01 CE10 JA21 JA22

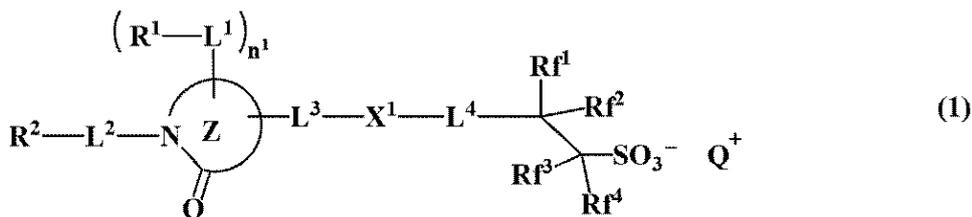
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規オニウム塩、化学増幅レジスト組成物、及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、極端紫外線等の高エネルギー線を光源としたフォトリソグラフィにおいて、酸拡散が小さく、露光裕度、マスクエラーファクター、ラインウィドゥスラフネス等のリソグラフィ性能に優れたレジスト組成物に使用される新規オニウム塩、及び該オニウム塩を光酸発生剤として含むレジスト組成物、及びそのレジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表されるオニウム塩。



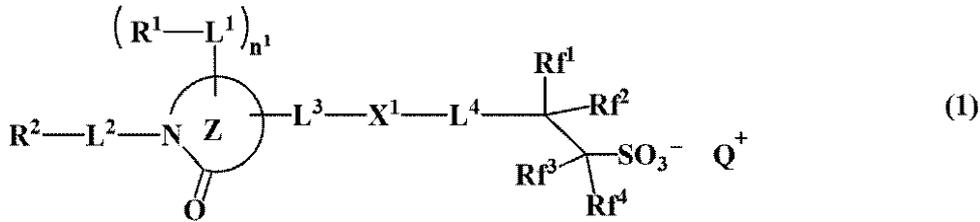
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表されるオニウム塩。

【化 1】



10

(式中、Zは、ラクタム構造を有する単環又は多環である。

Rf¹~Rf⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

R¹は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。

R²は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。

L¹、L²及びL³は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

L⁴は、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

20

X¹は、単結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の2価炭化水素基である。

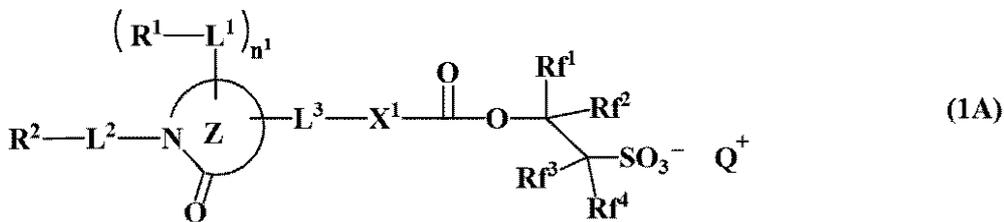
n¹は、0~6の整数である。n¹が1かつR¹が水素原子でない場合、R¹とR²とは、互いに結合して環構造を形成してもよい。n¹が2以上の整数であり、かつR¹が水素原子でない場合、2つのR¹が、互いに結合して環構造を形成してもよい。

Q⁺は、オニウムカチオンである。)

【請求項 2】

下記式(1A)で表されるものである請求項1記載のオニウム塩。

【化 2】



30

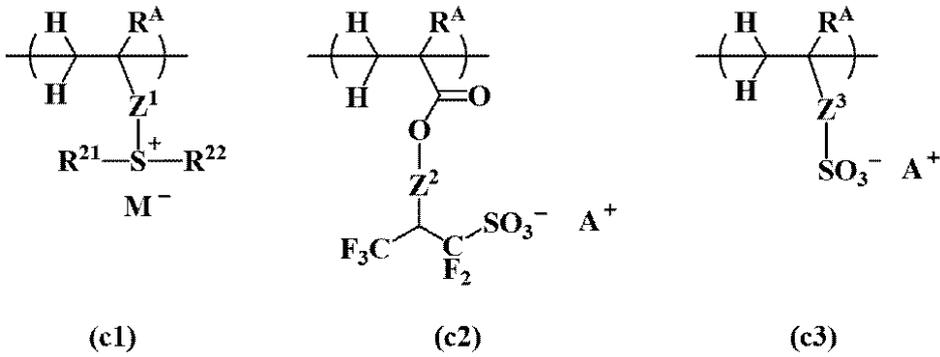
(式中、Z、Rf¹~Rf⁴、R¹、R²、L¹~L³、X¹、n¹及びQ⁺は、前記と同じ。)

【請求項 3】

下記式(1a)~(1c)のいずれかで表されるものである請求項2記載のオニウム塩

。

【化 7】



10

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ である。 Z^{11} は、炭素数1~20のアルカンジイル基、炭素数2~20のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。

Z^2 は、単結合、又は $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ である。 Z^{21} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。

Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$ である。 Z^{31} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。

20

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。 R^{21} と R^{22} とは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

M^- は、非求核性対向イオンである。

A^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。)

【請求項 10】

更に、有機溶剤を含む請求項7~9のいずれか1項記載のレジスト組成物。

30

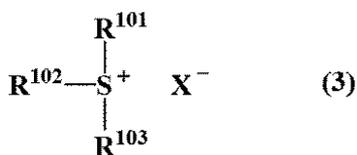
【請求項 11】

更に、その他の光酸発生剤を含む請求項7~10のいずれか1項記載のレジスト組成物。

【請求項 12】

前記のその他の光酸発生剤が、下記式(3)又は(4)で表されるものである請求項11記載のレジスト組成物。

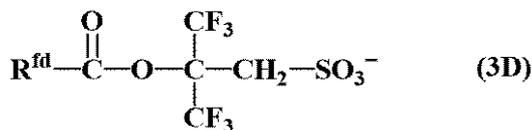
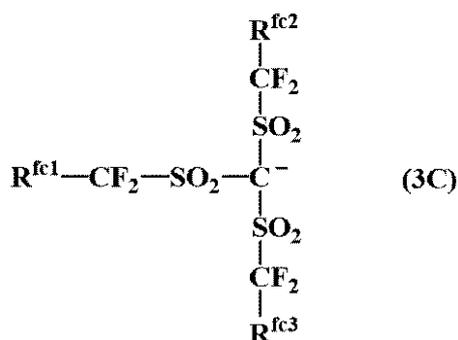
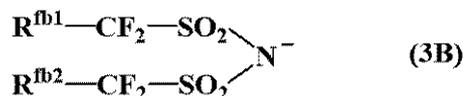
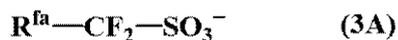
【化 8】



40

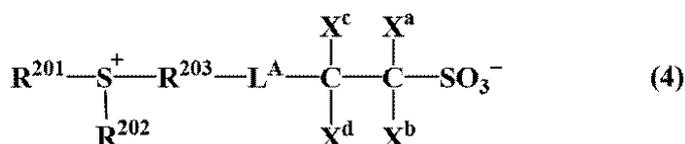
(式中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。また、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} のうちのいずれか2つが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 X^- は、下記式(3A)~(3D)から選ばれるアニオンである。)

【化 9】



(式中、 R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。また、 R^{fb1} と R^{fb2} と、及び R^{fc1} と R^{fc2} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とそれらの間の原子と共に環を形成してもよい。 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。)

【化 10】

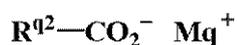
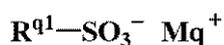


(式中、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の1価炭化水素基である。 R^{203} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の2価炭化水素基である。また、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 L^A は、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。 X^a 、 X^b 、 X^c 及び X^d はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、 X^a 、 X^b 、 X^c 及び X^d のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項 13】

更に、下記式(5)又は(6)で表される化合物を含む請求項7~12のいずれか1項記載のレジスト組成物。

【化 11】



(式中、 R^{q1} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。 R^{q2} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。 Mq^+ は、オニウムカチオンである。)

【請求項 14】

更に、アミン化合物を含む請求項7~13のいずれか1項記載のレジスト組成物。

【請求項 15】

更に、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤を含む請求項7~14のいずれか1項記載のレジ

10

20

30

40

50

スト組成物。

【請求項 16】

請求項 7 ~ 15 のいずれか 1 項記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は極端紫外線で露光する工程と、前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

【請求項 17】

現像液としてアルカリ水溶液を用いて、露光部を溶解させ、未露光部が溶解しないポジ型パターンを得る請求項 16 記載のパターン形成方法。

【請求項 18】

現像液として有機溶剤を用いて、未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得る請求項 16 記載のパターン形成方法。

【請求項 19】

前記有機溶剤が、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2 - ヒドロキシイソ酪酸メチル、2 - ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3 - フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル及び酢酸 2 - フェニルエチルから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 18 記載のパターン形成方法。

【請求項 20】

前記露光が、屈折率 1.0 以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸露光である請求項 16 ~ 19 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

【請求項 21】

前記レジスト膜の上に更に保護膜を形成し、該保護膜と投影レンズとの間に前記液体を介在させて液浸露光を行う請求項 20 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造からなる新規オニウム塩、これを含む化学増幅レジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィー及び極端紫外線（EUV）リソグラフィーが有望視されている。中でも、ArFエキシマレーザーを用いるフォトリソグラフィーは、0.13 μm以下の超微細加工に不可欠な技術である。

【0003】

ArFリソグラフィーは、130 nmノードのデバイス製作から部分的に使われ始め、90 nmノードデバイスからはメインのリソグラフィー技術となった。次の45 nmノードのリソグラフィー技術として、当初F₂レーザーを用いた157 nmリソグラフィーが有望視されたが、諸問題による開発遅延が指摘されたため、投影レンズとウエハの間に水、エチレングリコール、グリセリン等の空気より屈折率の高い液体を挿入することによって、投影レンズの開口数（NA）を1.0以上に設計でき、高解像度を達成することができるArF液浸リソグラフィーが急浮上し（非特許文献1）、実用段階にある。この液

10

20

30

40

50

浸リソグラフィーには、水に溶出しにくいレジスト組成物が求められる。

【0004】

A r F リソグラフィーでは、精密かつ高価な光学系材料の劣化を防ぐために、少ない露光量で十分な解像性を発揮できる感度の高いレジスト組成物が求められている。これを実現する方策としては、その各成分として波長 193 nm において高透明なものを選択するのが最も一般的である。例えば、ベース樹脂については、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン - 無水マレイン酸交互重合体、ポリノルボルネン及び開環メタセシス重合体、開環メタセシス重合体水素添加物等が提案されており、樹脂単体の透明性を上げるという点ではある程度の成果を得ている。

【0005】

近年、アルカリ水溶液現像によるポジティブトーンレジストとともに、有機溶剤現像によるネガティブトーンレジストも脚光を浴びている。ポジティブトーンでは達成できない非常に微細なホールパターンをネガティブトーンの露光で解像するために、解像性の高いポジ型レジスト組成物を用いた有機溶剤現像でネガティブパターンを形成するのである。更に、アルカリ水溶液現像と有機溶剤現像の 2 回の現像を組み合わせることにより、2 倍の解像力を得る検討も進められている。

【0006】

有機溶剤によるネガティブトーン現像用の A r F レジスト組成物としては、従来型のポジ型 A r F レジスト組成物を用いることができ、これを用いたパターン形成方法が、特許文献 1 ~ 3 に記載されている。

【0007】

近年の急速な微細化に適応できるよう、プロセス技術とともにレジスト組成物の開発も日々進んでいる。光酸発生剤も種々の検討がなされており、トリフェニルスルホニウムカチオンとパーフルオロアルカンスルホン酸アニオンとからなるスルホニウム塩が一般的に使われている。しかしながら、発生する酸のパーフルオロアルカンスルホン酸、中でもパーフルオロオクタンスルホン酸 (P F O S) は、難分解性、生体濃縮性、毒性懸念があり、レジスト組成物への適用は厳しく、現在はパーフルオロブタンスルホン酸を発生する光酸発生剤が用いられている。しかし、これをレジスト組成物に用いると、発生する酸の拡散が大きく、高解像性を達成するのが難しい。この問題に対して、部分フッ素置換アルカンスルホン酸及びその塩が種々開発されており、例えば、特許文献 1 には、従来技術として露光により、ジフルオロアルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤、具体的にはジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 1,1-ジフルオロ-2-(1-ナフチル)エタンスルホナートや、テトラフルオロアルカンスルホン酸を発生する光酸発生剤が記載されている。ただし、これらはいずれもフッ素置換率は下げられているものの、エステル構造等の分解が可能な置換基を持たないため、易分解性による環境安全性の観点からは不十分であり、更に、アルカンスルホン酸の大きさを変化させるための分子設計に制限があり、また、フッ素含有の発物質が高価である等の問題を抱えている。

【0008】

また、回路線幅の縮小に伴い、レジスト組成物においては酸拡散によるコントラスト劣化の影響が一層深刻になってきた。これは、パターン寸法が酸の拡散長に近づくためであり、マスクの寸法ズレの値に対するウエハー上の寸法ズレ(マスクエラーファクター(MEF))が大きくなることによるマスク忠実性の低下やパターン矩形性の劣化を招く。したがって、光源の短波長化及び高 N A 化による恩恵を十分に得るためには、従来材料以上に溶解コントラストの増大又は酸拡散の抑制が必要となる。改善策の一つとして、ベーク温度を下げれば酸拡散が小さくなり、結果として M E F を改善することは可能であるが、必然的に低感度化してしまう。

【0009】

光酸発生剤にバルキーな置換基や極性基を導入することは、酸拡散の抑制に有効である。特許文献 4 には、有機溶剤に対する溶解性や安定性に優れ、また幅広い分子設計が可能な 2-アシルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホン酸を発生

10

20

30

40

50

する光酸発生剤が記載されており、特にバルキーな置換基を導入した 2 - (1 - アダマンチルオキシ) - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン - 1 - スルホン酸を発生する光酸発生剤は酸拡散が小さい。また、特許文献 5 ~ 7 には、極性基として縮合環ラクトンやスルトン、チオラクトンを導入した光酸発生剤が記載されている。極性基の導入による酸拡散抑制効果によりある程度の性能向上が確認されているものの、未だ酸拡散の高度な制御には不十分であり、MEF やパターン形状、感度等を総合的に見て、リソグラフィ性能は満足のものではない。

【 0 0 1 0 】

更に、特許文献 8 にはラクタム環構造を有する光酸発生剤が記載されている。しかしながら、ラクタム環上の窒素原子をリンカー構造の一部として使用していると共に親水性が高く、特に水を用いる液浸露光にてリソグラフィを行う際、水への溶出が懸念される。このため、酸拡散が高度に制御され、十分な脂溶性を有し、更に溶剤溶解性に優れる光酸発生剤の開発が求められている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 2 8 1 9 7 4 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 2 8 1 9 7 5 号公報

【 特許文献 3 】 特許第 4 5 5 4 6 6 5 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 7 - 1 4 5 7 9 7 号公報

20

【 特許文献 5 】 特許 5 0 6 1 4 8 4 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 1 6 - 1 4 7 8 7 9 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 1 5 - 6 3 4 7 2 号公報

【 特許文献 8 】 特許第 5 7 5 6 6 7 2 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 非特許文献 1 】 Journal of photopolymer Science and Technology, Vol. 17, No.4, p 587 (2004)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 1 3 】

近年のレジストパターンの高解像性の要求に対して、従来の光酸発生剤を用いたレジスト組成物では、十分に酸拡散を抑制することができず、その結果、コントラスト、MEF、ラインウィドゥスラフネス (LWR) 等のリソグラフィ性能が劣化してしまう。

【 0 0 1 4 】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線 (EB)、EUV等の高エネルギー線を光源としたフォトリソグラフィにおいて、酸拡散が小さく、露光裕度 (EL)、MEF、LWR等のリソグラフィ性能に優れるレジスト組成物に使用される新規オニウム塩、及び該オニウム塩を光酸発生剤として含むレジスト組成物、及びそのレジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明者は、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定の構造のオニウム塩を光酸発生剤として用いたレジスト組成物が、酸拡散が小さく、EL、MEF、LWR等のリソグラフィ性能に優れ、レジスト組成物として精密な微細加工に極めて有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

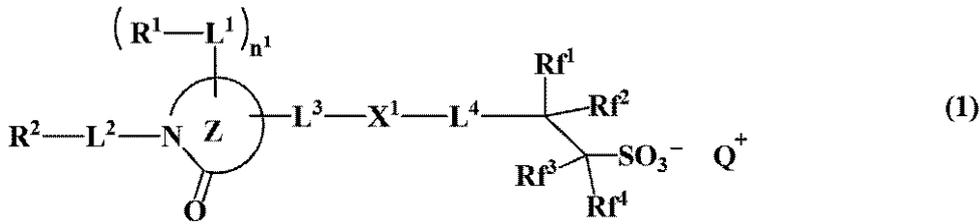
【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明は、下記オニウム塩、これを含む化学増幅レジスト組成物、及びパターン形成方法を提供する。

50

1. 下記式(1)で表されるオニウム塩。

【化1】



(式中、Zは、ラクタム構造を有する単環又は多環である。

Rf¹~Rf⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

R¹は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。

R²は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。

L¹、L²及びL³は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

L⁴は、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

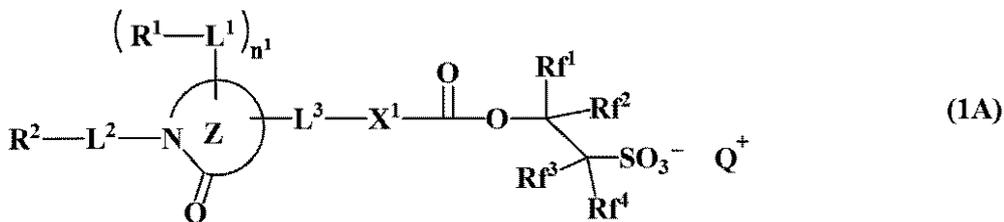
X¹は、単結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の2価炭化水素基である。

n¹は、0~6の整数である。n¹が1かつR¹が水素原子でない場合、R¹とR²とは、互いに結合して環構造を形成してもよい。n¹が2以上の整数であり、かつR¹が水素原子でない場合、2つのR¹が、互いに結合して環構造を形成してもよい。

Q⁺は、オニウムカチオンである。)

2. 下記式(1A)で表されるものである1のオニウム塩。

【化2】



(式中、Z、Rf¹~Rf⁴、R¹、R²、L¹~L³、X¹、n¹及びQ⁺は、前記と同じ。)

3. 下記式(1a)~(1c)のいずれかで表されるものである2のオニウム塩。

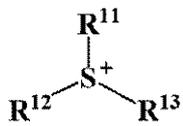
10

20

30

れるヨードニウムカチオンである 1 ~ 4 のいずれかのオニウム塩。

【化 5】



(2a)



(2b)

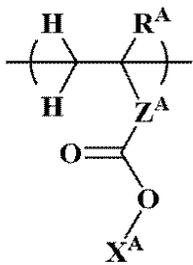
(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

6. 1 ~ 5 のいずれかのオニウム塩からなる光酸発生剤。

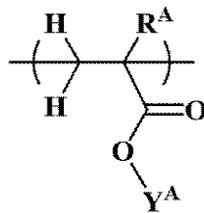
7. 6 の光酸発生剤を含むレジスト組成物。

8. 更に、下記式 (a) で表される繰り返し単位及び下記式 (b) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含むベース樹脂を含む 7 のレジスト組成物。

【化 6】



(a)

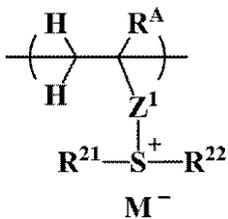


(b)

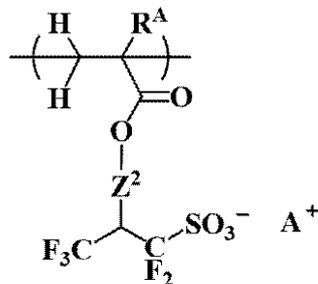
(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖)- $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ -であり、 Z' は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 X^A は、酸不安定基である。 Y^A は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも 1 つ以上の構造を含む極性基である。)

9. 更に、前記ベース樹脂が、下記式 (c1) ~ (c3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む 7 又は 8 のレジスト組成物。

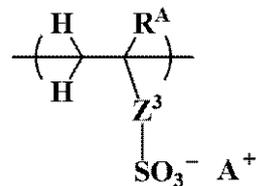
【化 7】



(c1)



(c2)



(c3)

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ である。 Z^{11} は、炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結

10

20

30

40

50

合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z²は、単結合、又は - Z²¹ - C(=O) - O - である。Z²¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価炭化水素基である。

Z³は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 - O - Z³¹ - 、 - C(=O) - O - Z³¹ - 又は - C(=O) - NH - Z³¹ - である。Z³¹は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

R²¹及びR²²は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。R²¹とR²²とは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

M⁻は、非求核性対向イオンである。

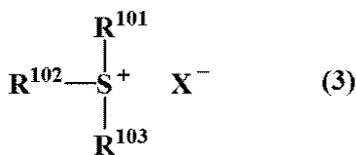
A⁺は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。)

10. 更に、有機溶剤を含む 7 ~ 9 のいずれかのレジスト組成物。

11. 更に、その他の光酸発生剤を含む 7 ~ 10 のいずれかのレジスト組成物。

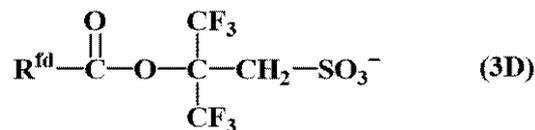
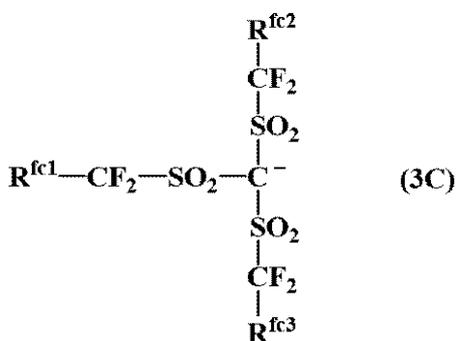
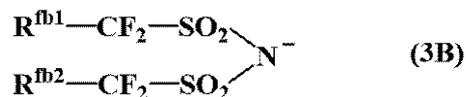
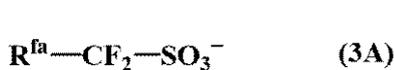
12. 前記のその他の光酸発生剤が、下記式 (3) 又は (4) で表されるものである 11 のレジスト組成物。

【化 8】



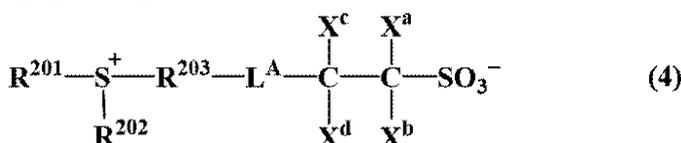
(式中、R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。また、R¹⁰¹、R¹⁰²及びR¹⁰³のうちのいずれか 2 つが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。X⁻は、下記式 (3A) ~ (3D) から選ばれるアニオンである。)

【化 9】



(式中、R^{fa}、R^{fb1}、R^{fb2}、R^{fc1}、R^{fc2}及びR^{fc3}は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 の 1 価炭化水素基である。また、R^{fb1}とR^{fb2}と、及びR^{fc1}とR^{fc2}とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とそれらの間の原子と共に環を形成してもよい。R^{fd}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 の 1 価炭化水素基である。)

【化 10】



10

20

30

40

50

(式中、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の1価炭化水素基である。 R^{203} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の2価炭化水素基である。また、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 L^A は、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。 X^a 、 X^b 、 X^c 及び X^d はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、 X^a 、 X^b 、 X^c 及び X^d のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。)

13. 更に、下記式(5)又は(6)で表される化合物を含む7~12のいずれかのレジスト組成物。

【化11】



(5)

(6)

(式中、 R^{q1} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。 R^{q2} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。 Mq^+ は、オニウムカチオンである。)

14. 更に、アミン化合物を含む7~13のいずれかのレジスト組成物。

15. 更に、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤を含む7~14のいずれかのレジスト組成物。

16. 7~15のいずれかのレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は極端紫外線で露光する工程と、前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

17. 現像液としてアルカリ水溶液を用いて、露光部を溶解させ、未露光部が溶解しないポジ型パターンを得る16のパターン形成方法。

18. 現像液として有機溶剤を用いて、未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得る16のパターン形成方法。

19. 前記有機溶剤が、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル及び酢酸2-フェニルエチルから選ばれる少なくとも1種である18のパターン形成方法。

20. 前記露光が、屈折率1.0以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸露光である16~19のいずれかのパターン形成方法。

21. 前記レジスト膜の上に更に保護膜を形成し、該保護膜と投影レンズとの間に前記液体を介在させて液浸露光を行う20のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0017】

10

20

30

40

50

本発明のオニウム塩を光酸発生剤として含むレジスト組成物を用いてパターン形成を行った場合、酸拡散が高度に抑制され、E L、M E F、L W R等のリソグラフィー性能に優れたパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1-1-8で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例1-2-1で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図3】実施例1-3-3で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図4】実施例1-4-3で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

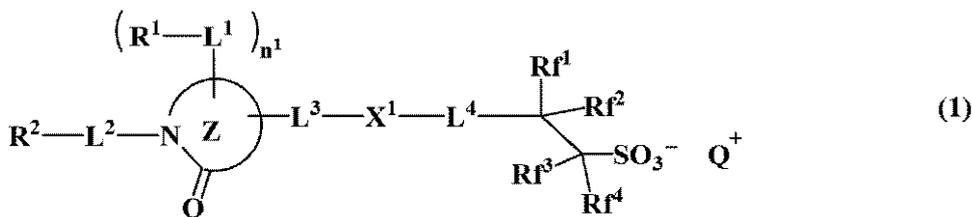
【発明を実施するための形態】

【0019】

[オニウム塩]

本発明のオニウム塩は、下記式(1)で表されるものである。

【化12】



【0020】

式(1)中、Zは、ラクタム構造を有する単環又は多環である。Rf¹~Rf⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

【0021】

式(1)中、R¹は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。R²は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基等が挙げられる。また、前記1価炭化水素基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、カーバメート結合、アミド結合、イミド結合、ラクトン環、スルトン環、チオラクトン環、ラクタム環、スルタム環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでもよい。

【0022】

式(1)中、L¹、L²及びL³は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。これらのうち、L¹は、単結合、エーテル結合又はエステル結合であることが好ましい。L²は、単結合又はエステル結合であることが好ましい。L³は、エーテル結合又はエステル結合であることが好ましい。

【0023】

式(1)中、L⁴は、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボ

10

20

30

40

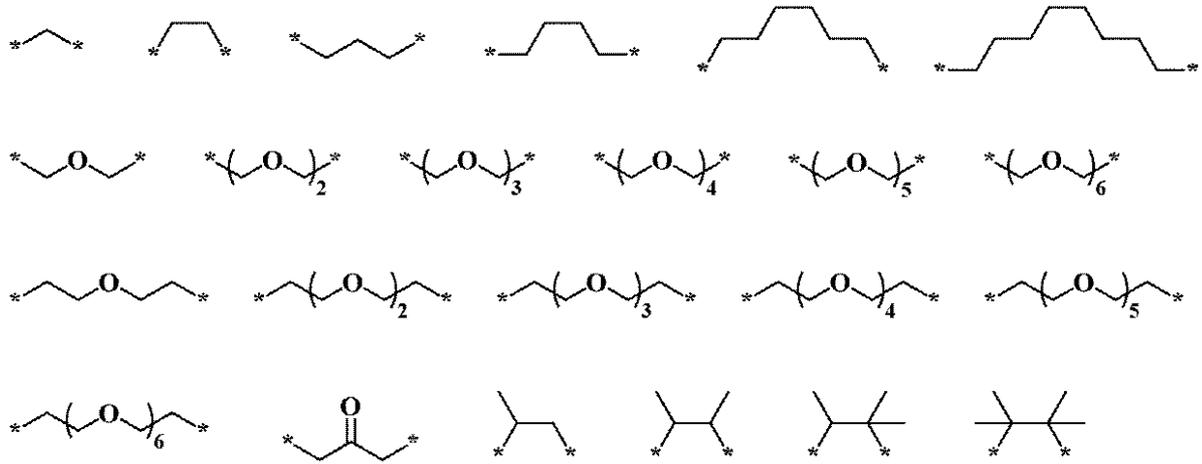
50

ネート結合又はカーバメート結合である。これらのうち、L⁴は、エステル結合であることが好ましい。

【0024】

式(1)中、X¹は、単結合、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~40の2価炭化水素基である。X¹として好適な基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、*は、L³及びL⁴との結合を表す。

【化13】

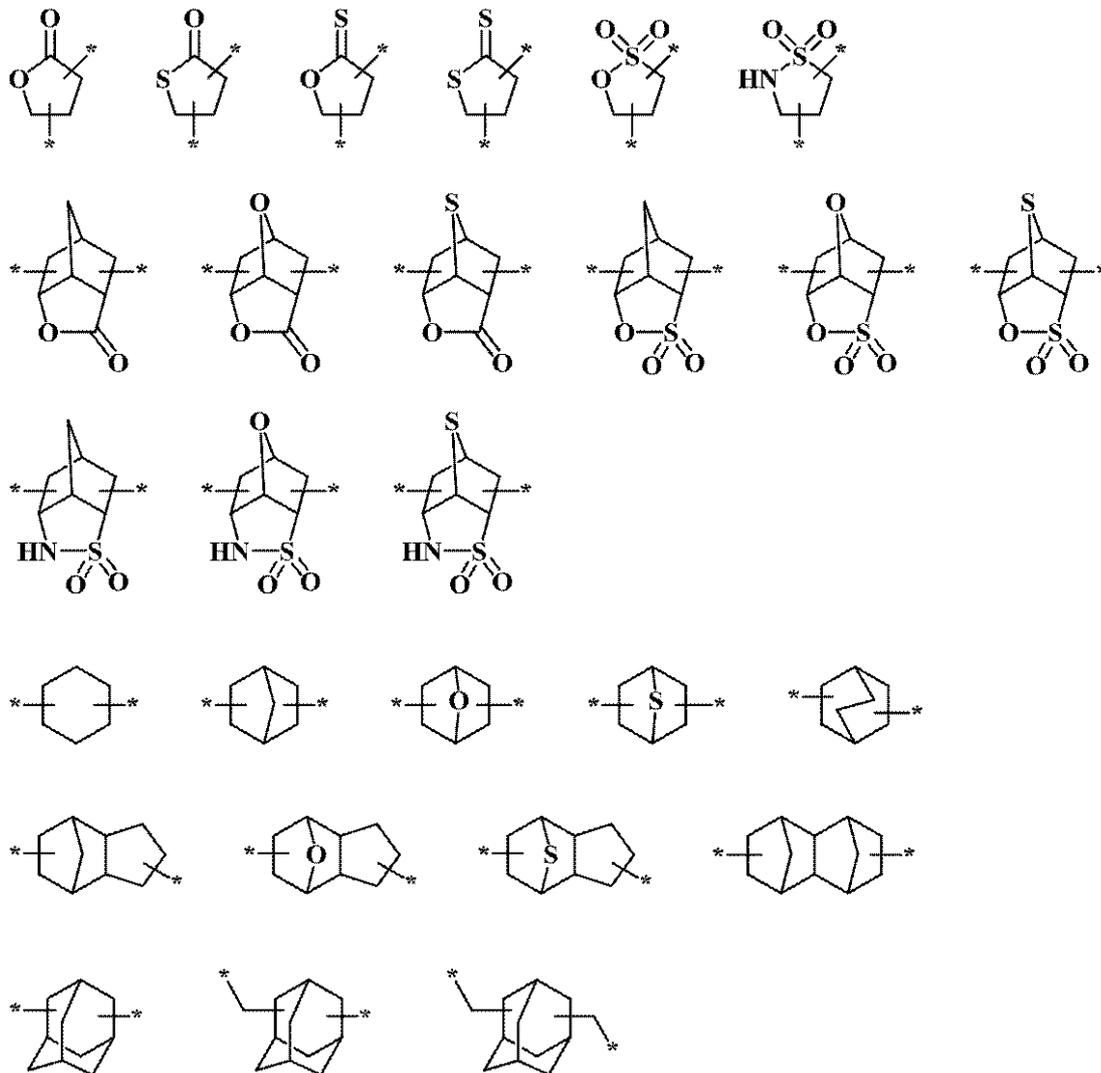


10

20

【0025】

【化14】



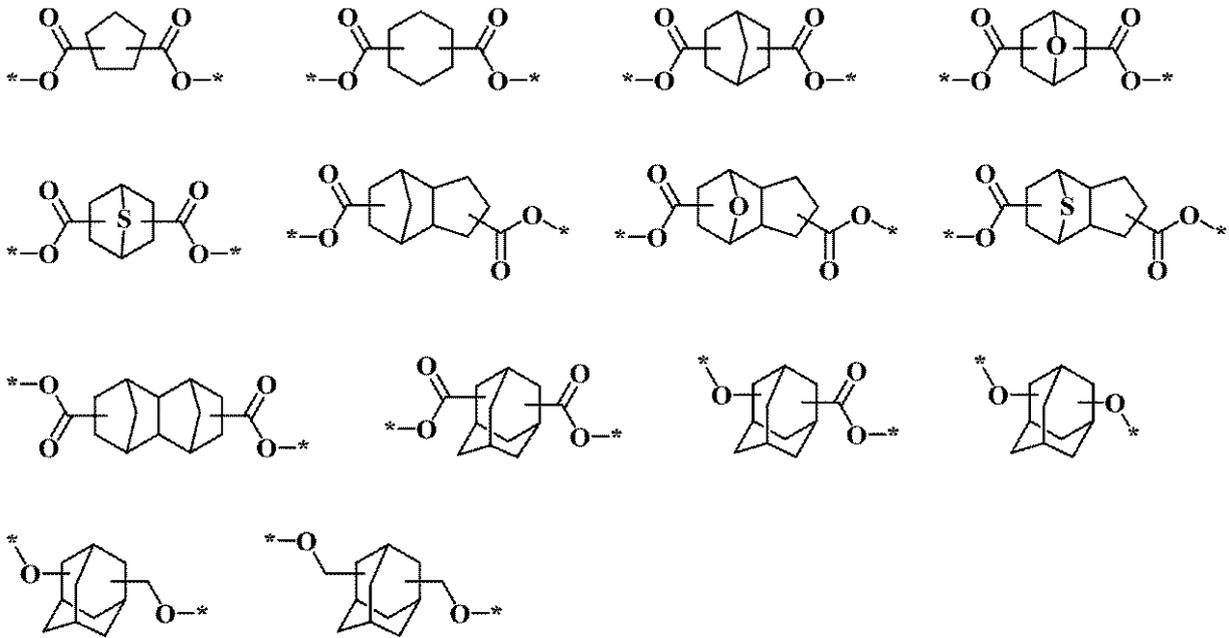
30

40

50

【0026】

【化15】



10

【0027】

20

式(1)中、 n^1 は、0～6の整数である。 n^1 が1かつ R^1 が水素原子でない場合、 R^1 と R^2 とは、互いに結合して環構造を形成してもよい。このとき形成される環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

【0028】

また、 n^1 が2以上の整数であり、かつ R^1 が水素原子でない場合、2つの R^1 が、互いに結合して環構造を形成してもよい。このとき形成される環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、アダマンタン環等が挙げられる。2つの R^1 が同一の炭素原子に結合している場合、該2つの R^1 が互いに結合してZと共にスピロ環構造を形成してもよい。また、前記1価炭化水素基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、カーバメート結合、アミド結合、イミド結合、ラクトン環、スルトン環、チオラクトン環、ラクタム環、スルタム環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

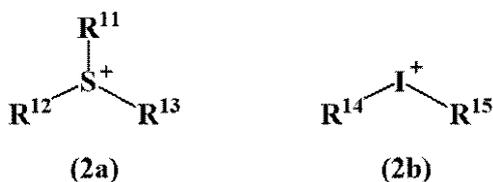
30

【0029】

式(1)中、 Q^+ は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、下記式(2a)で表されるスルホニウムカチオン又は下記式(2b)で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

40

【化16】



【0030】

式(2a)及び(2b)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、

50

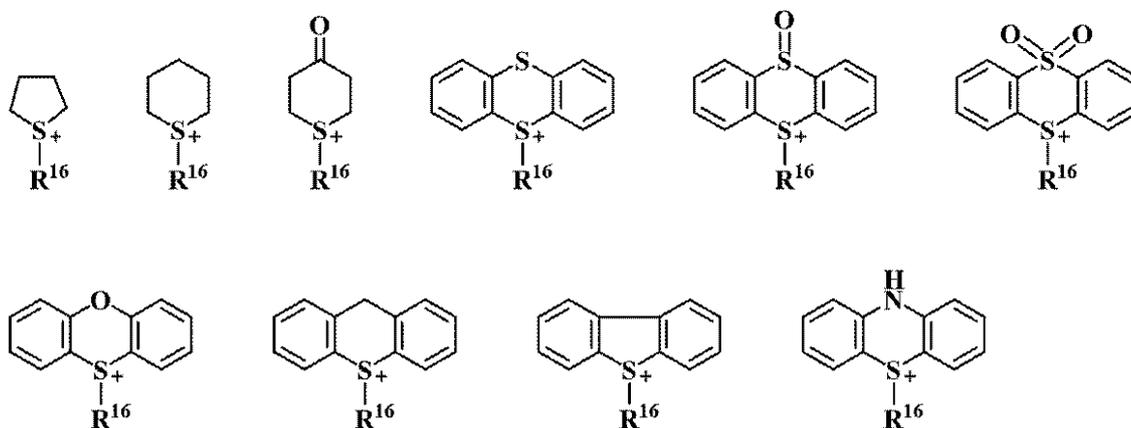
イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等のアリール基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらのうち、好ましくはアリール基である。また、前記1価炭化水素基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

10

【0031】

R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか2つは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。このとき、式(2a)で表されるスルホニウムカチオンとしては、下記式で表されるもの等が挙げられる。

【化17】



20

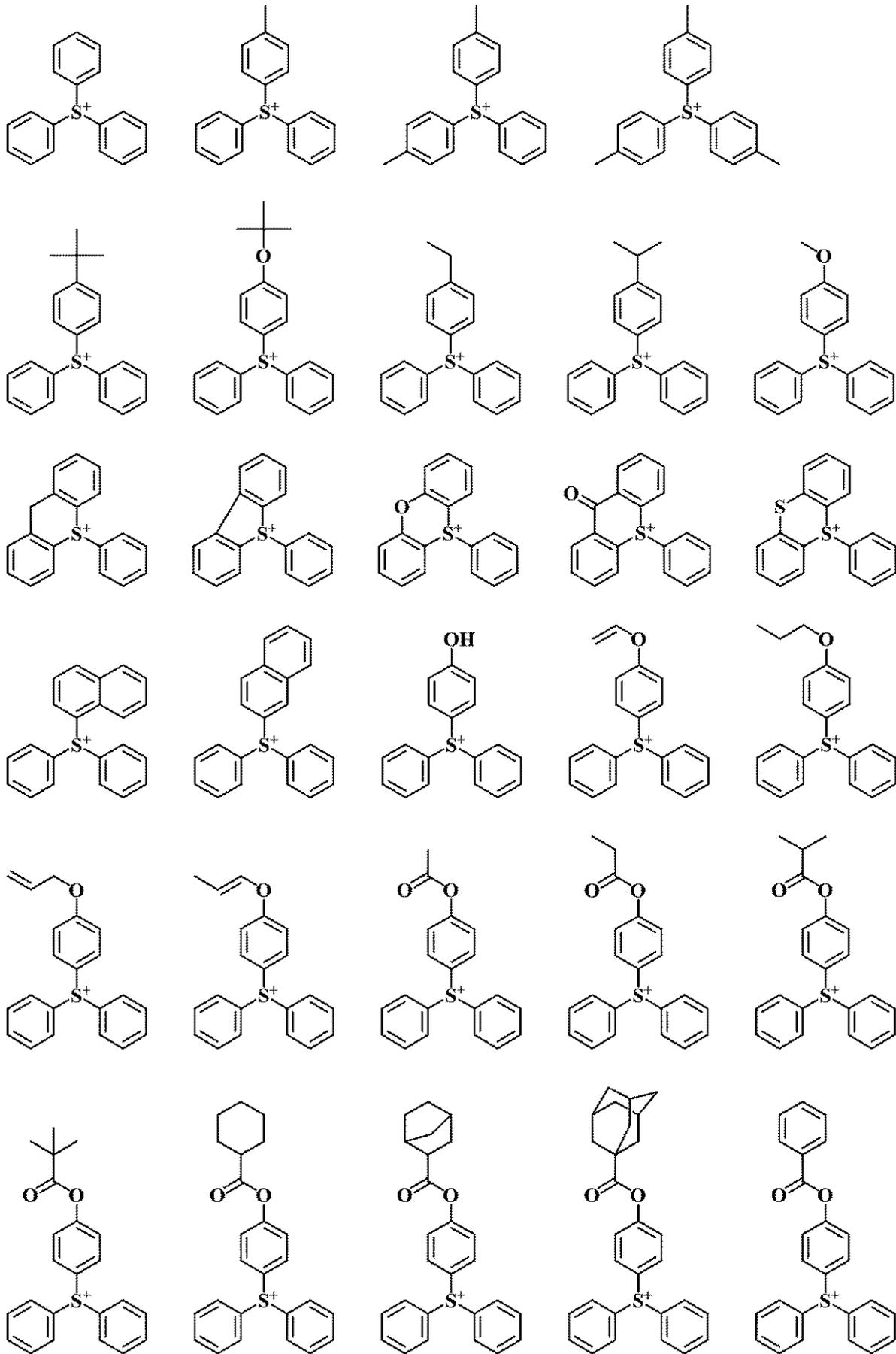
(式中、 R^{16} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。)

30

【0032】

式(2a)で表されるスルホニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 1 8】



10

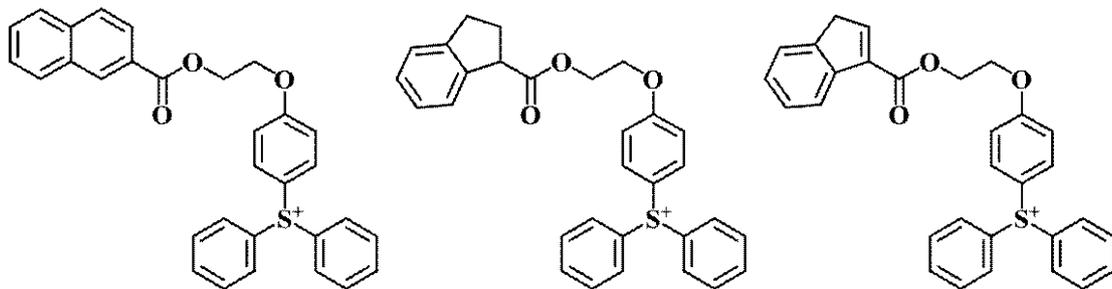
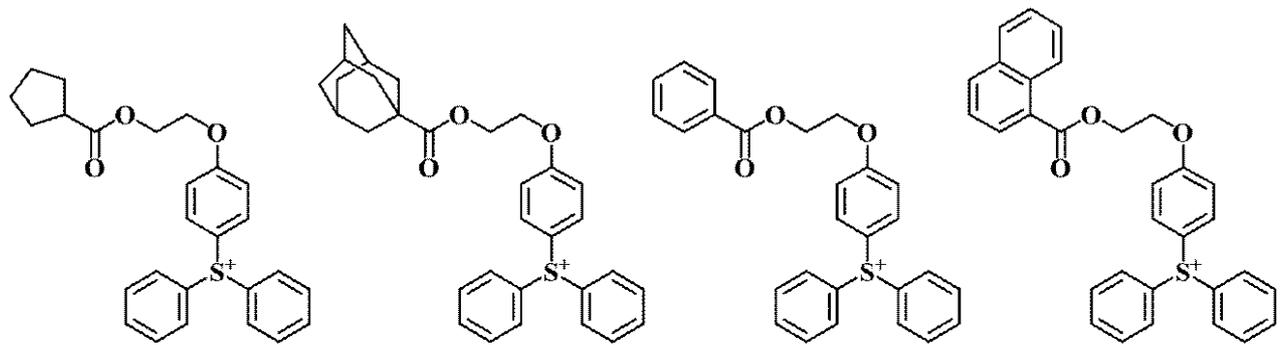
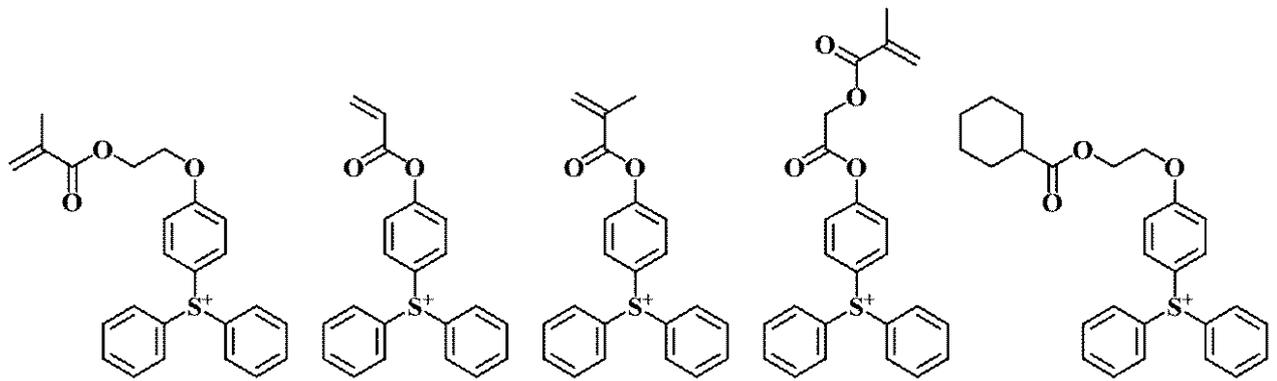
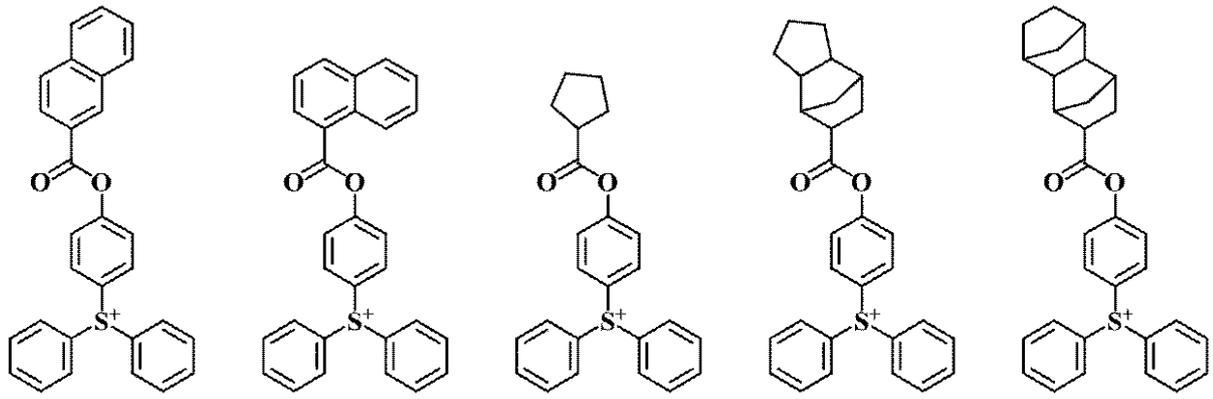
20

30

40

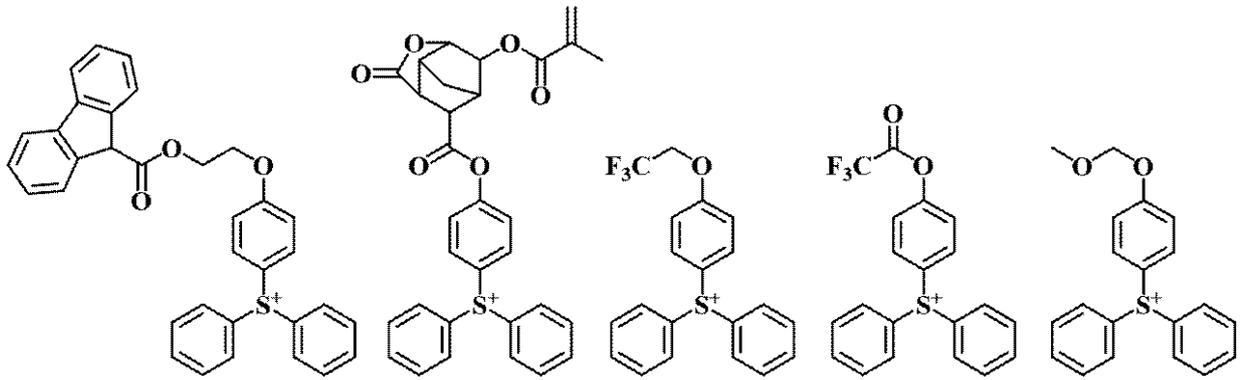
【 0 0 3 3 】

【化 1 9】

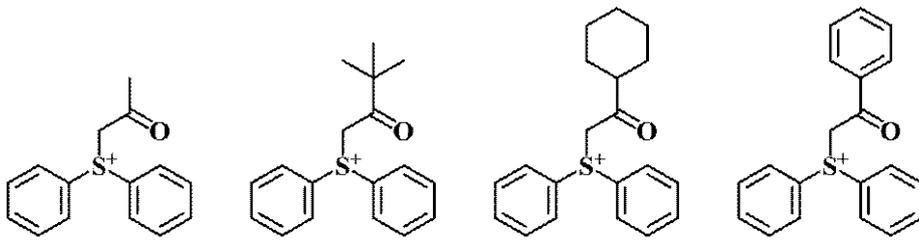


【 0 0 3 4 】

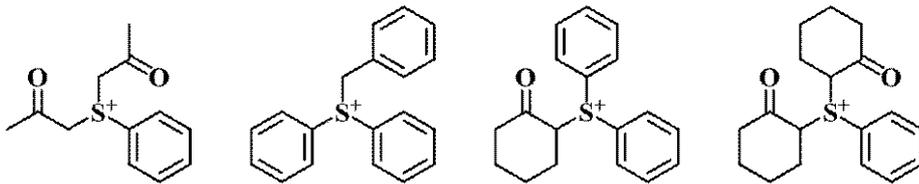
【化 2 0】



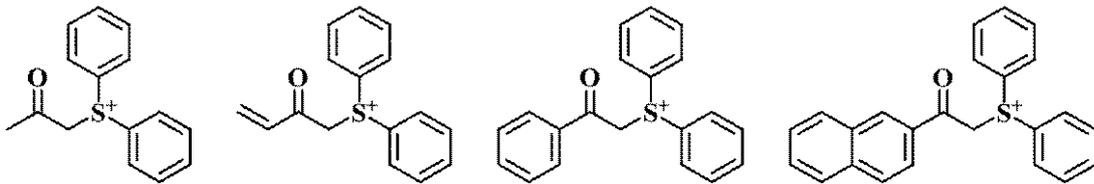
10



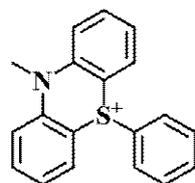
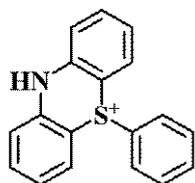
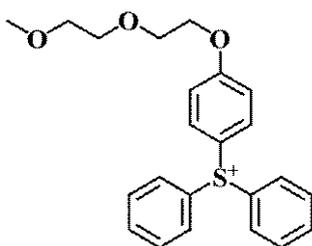
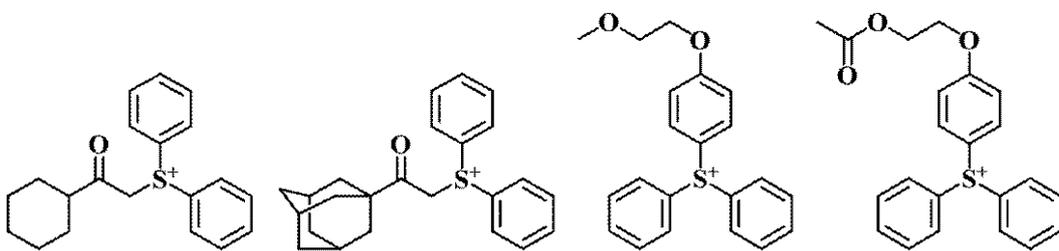
20



30

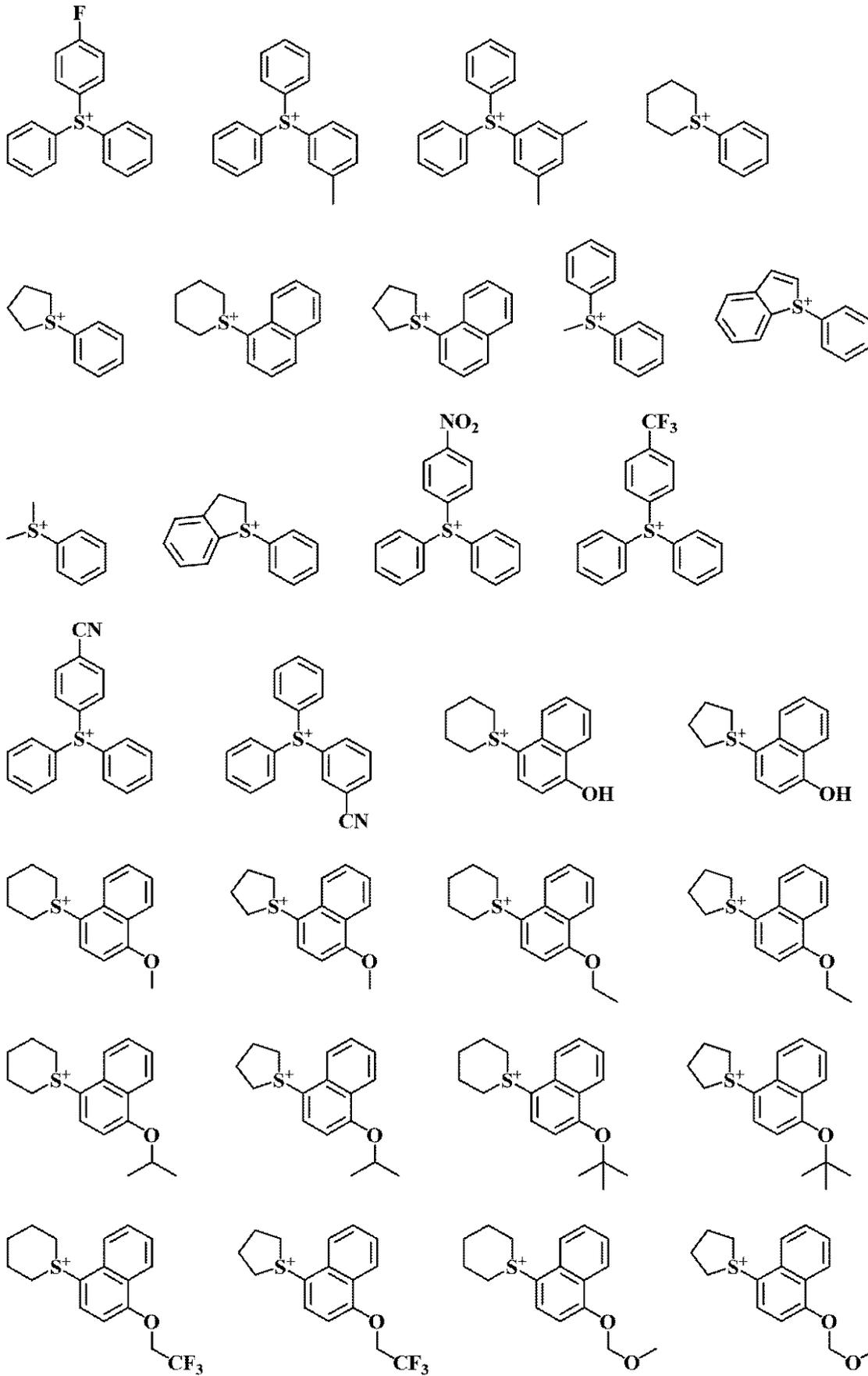


40



【 0 0 3 5 】

【化 2 1】



10

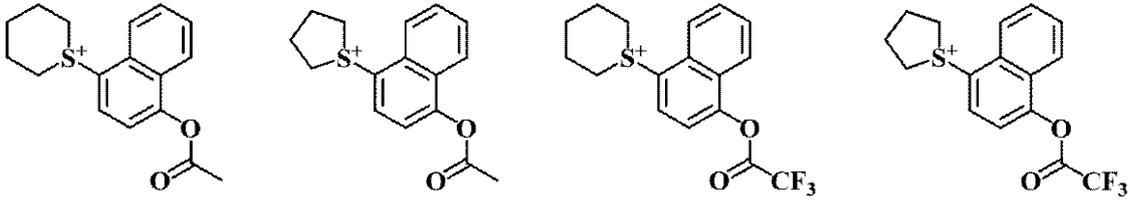
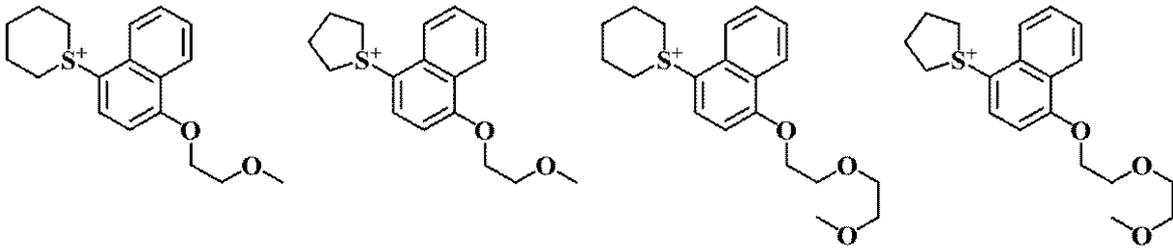
20

30

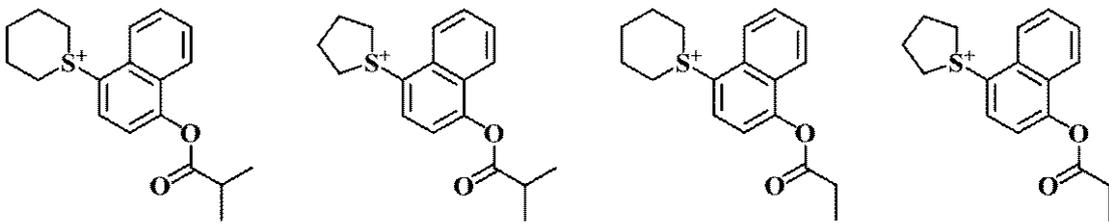
40

【 0 0 3 6 】

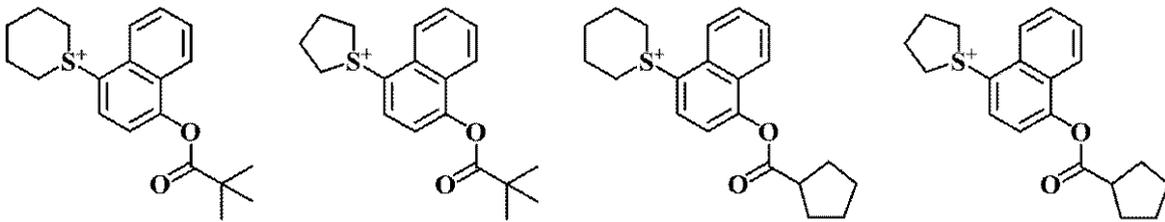
【化 2 2】



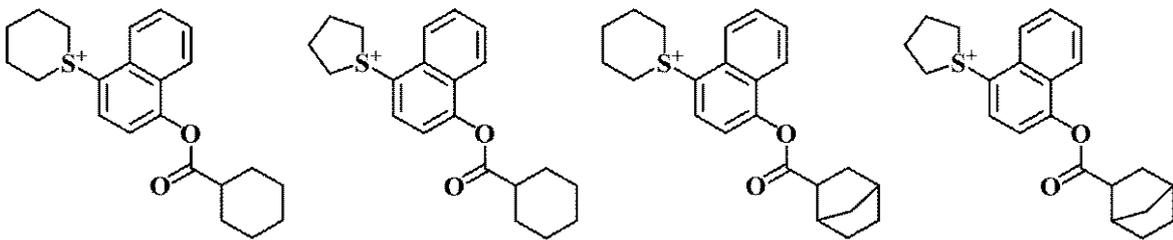
10



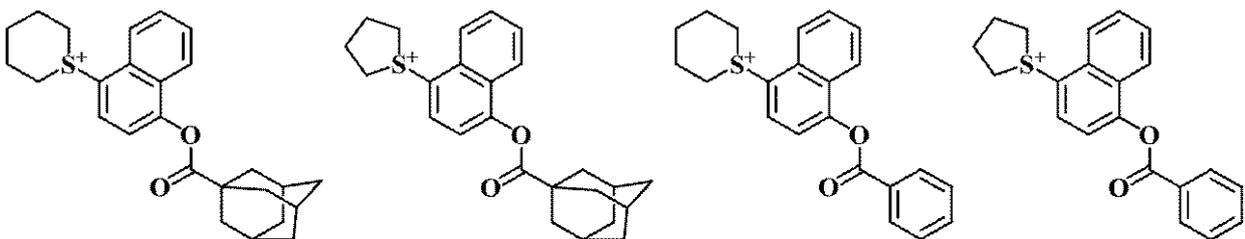
20



30

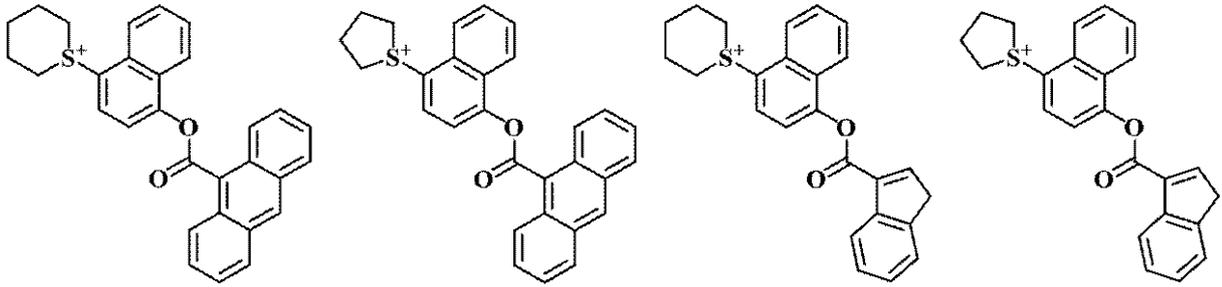
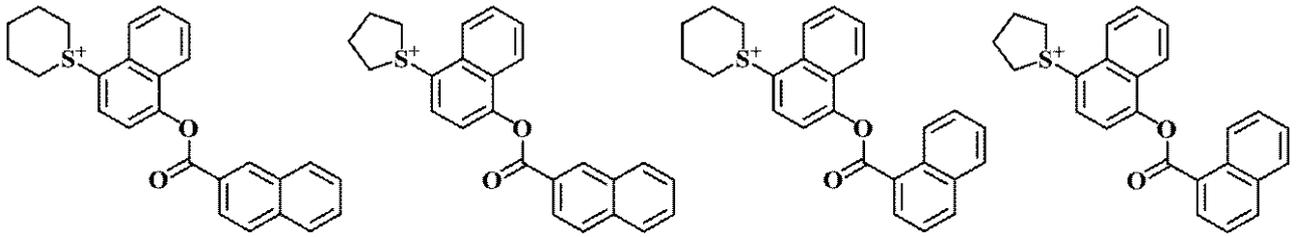


40

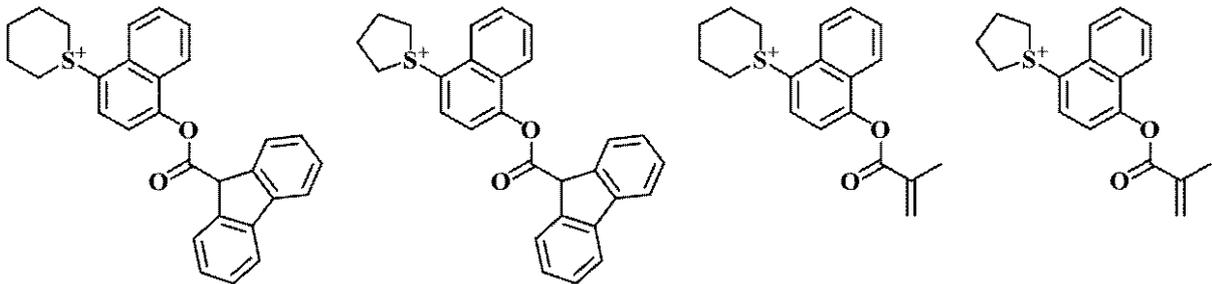


【 0 0 3 7 】

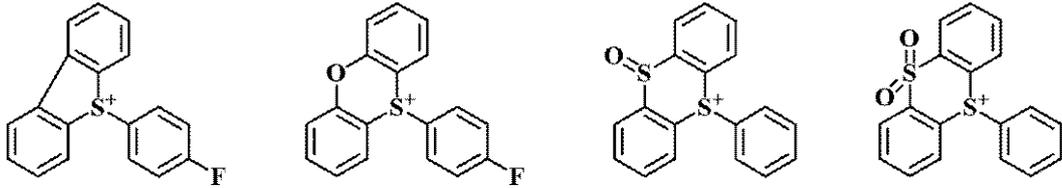
【化 2 3】



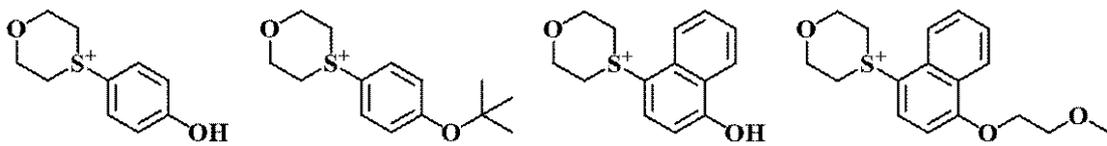
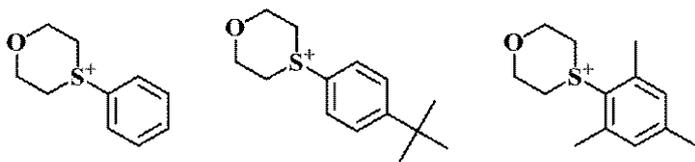
10



20



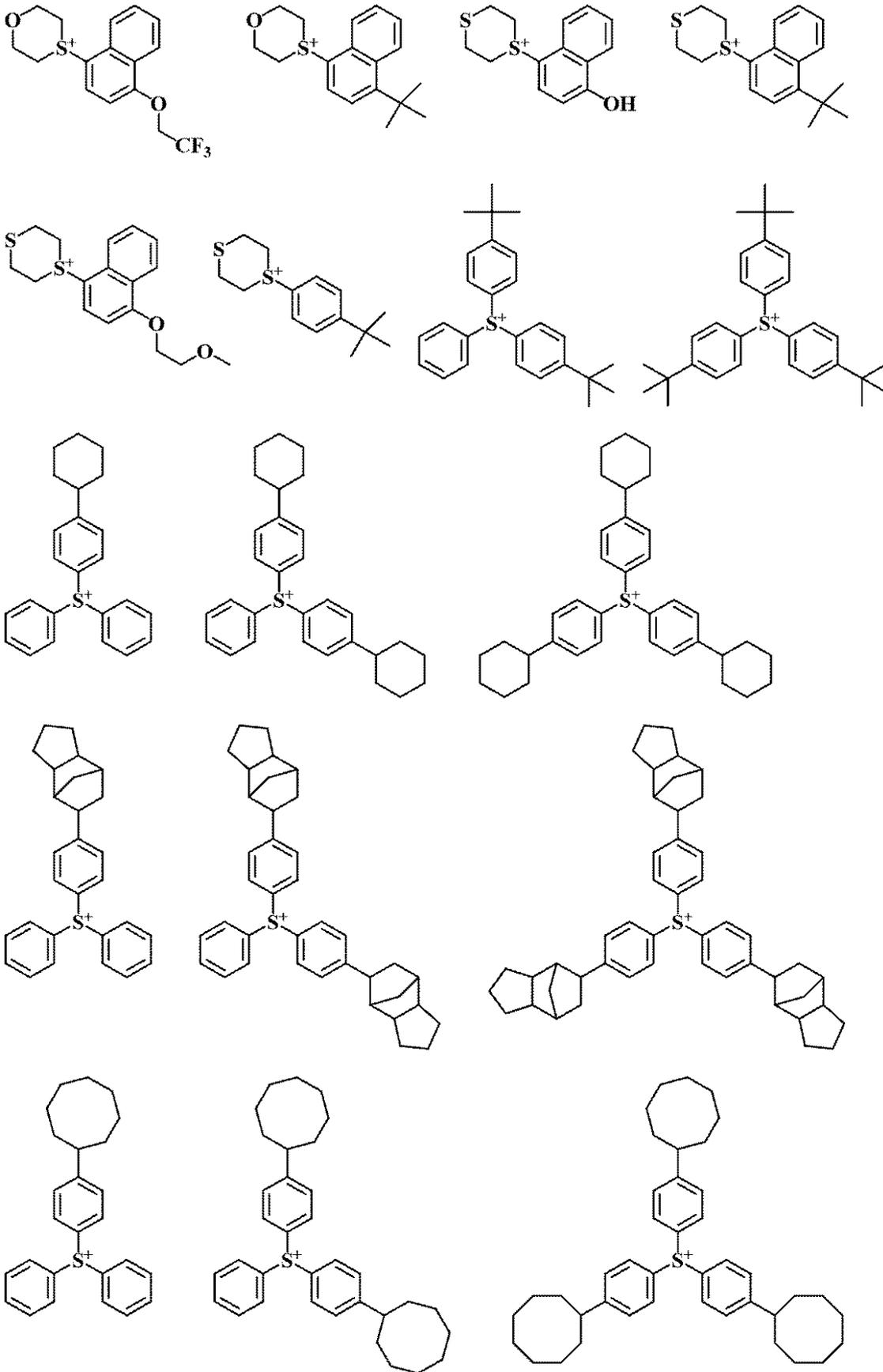
30



40

【 0 0 3 8 】

【化 2 4】



10

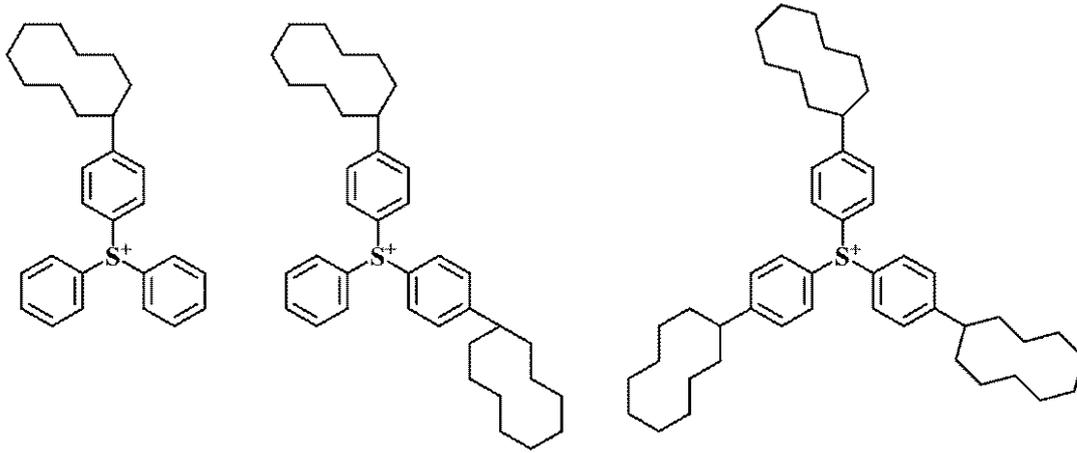
20

30

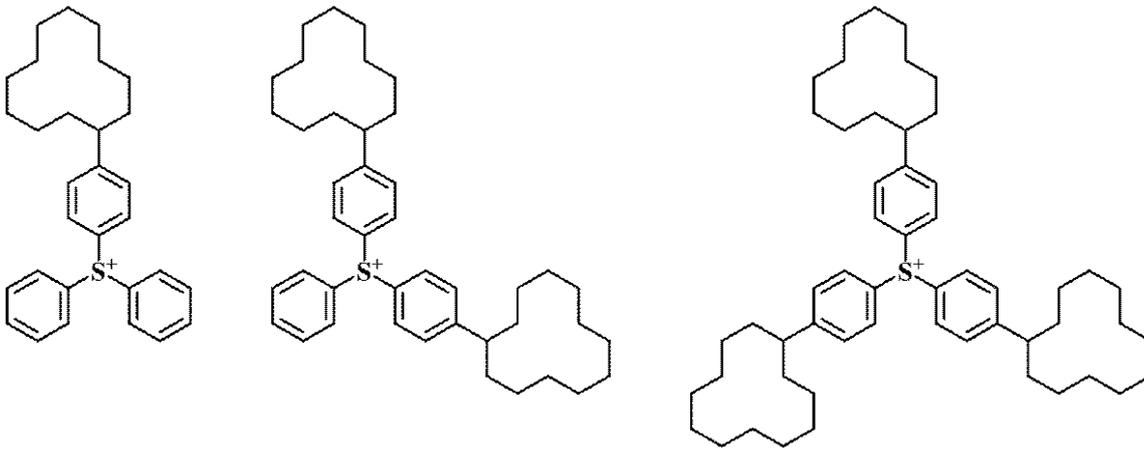
40

【 0 0 3 9 】

【化 2 5】



10

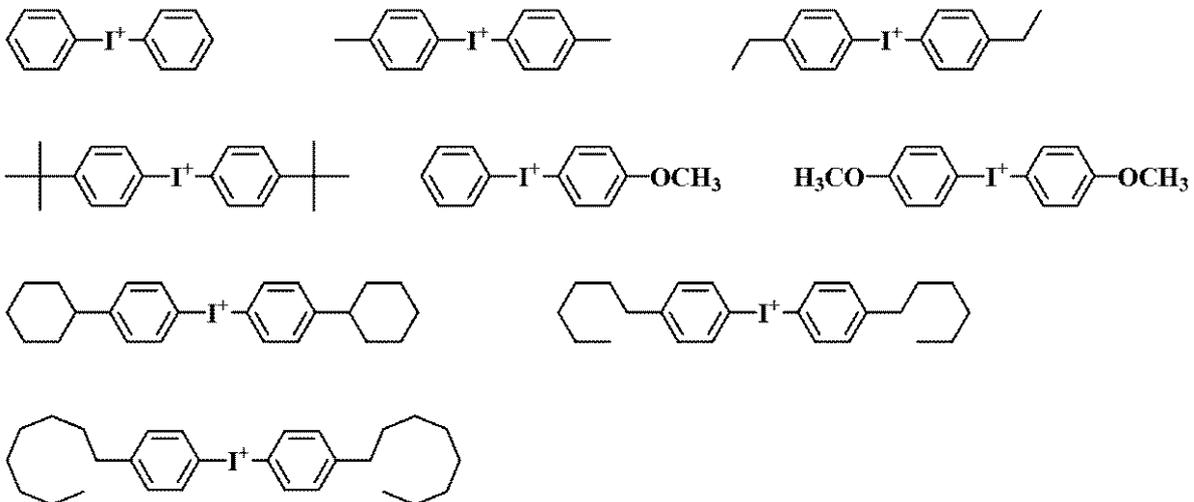


20

【0040】

式(2b)で表されるヨードニウムカチオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 2 6】



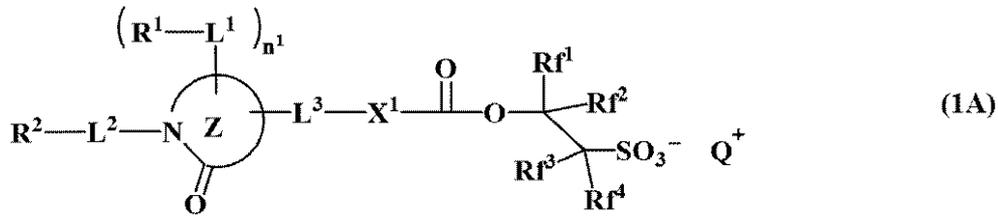
30

40

【0041】

式(1)で表されるオニウム塩のうち、下記式(1A)で表されるものが好ましい。

【化27】

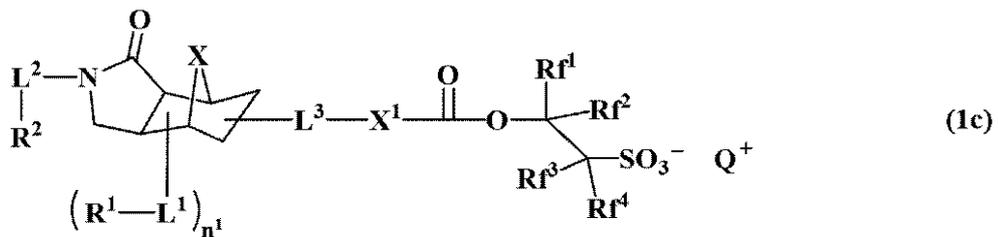
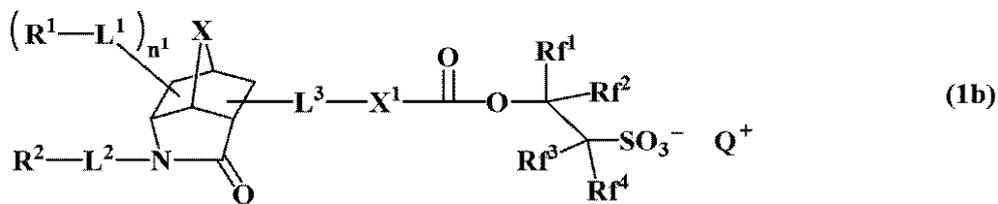
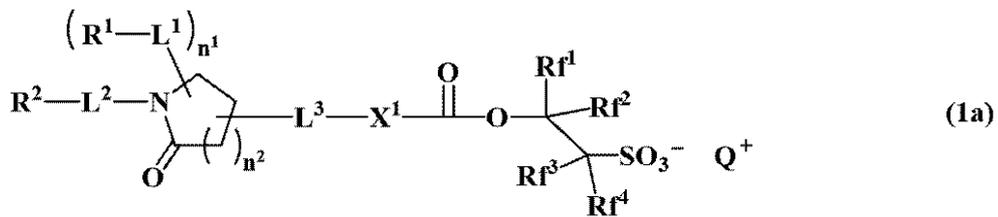


(式中、Z、Rf¹~Rf⁴、R¹、R²、L¹~L³、X¹、n¹及びQ⁺は、前記と同じ。)

【0042】

更に、式(1A)で表されるオニウム塩のうち、下記式(1a)~(1c)のいずれかで表されるものがより好ましい。 10

【化28】



(式中、Rf¹~Rf⁴、R¹、R²、L¹~L³、X¹、n¹及びQ⁺は、前記と同じ。Xは、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-、-S-又は互いに分離した2個の-Hである。n²は、1~4の整数である。)

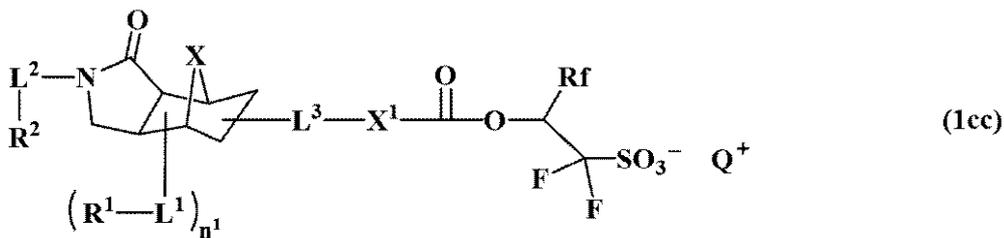
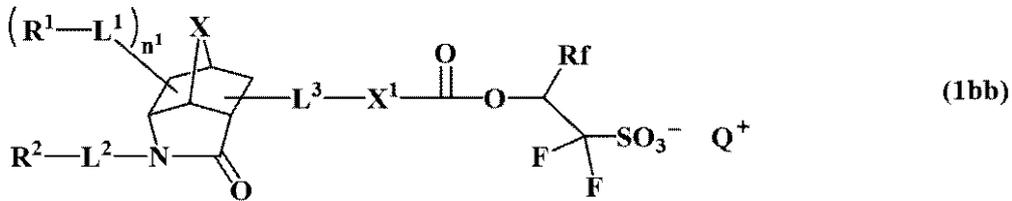
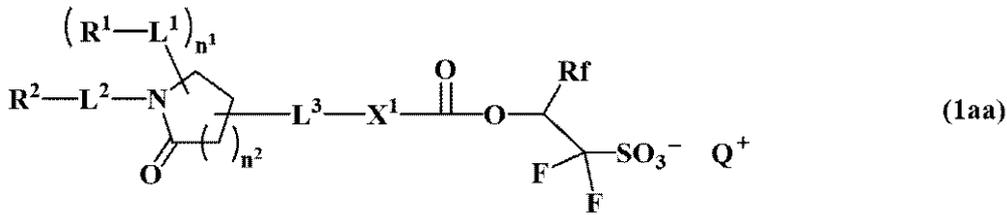
【0043】

式(1a)~(1c)中、Rf¹及びRf²の少なくとも一方はトリフルオロメチル基であることが好ましく、Rf³とRf⁴はいずれもフッ素原子であることが好ましい。

【0044】

式(1a)~(1c)で表されるオニウム塩は、それぞれ下記式(1aa)~(1cc)で表されるものが更に好ましい。 40

【化 2 9】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $L^1 \sim L^3$ 、 X 、 X^1 、 n^1 、 n^2 及び Q^+ は、前記と同じ。 R^f は、水素原子又はトリフルオロメチル基である。)

【0045】

式(1aa)～(1cc)中、 R^f は、発生酸の酸強度と溶剤溶解性の観点から、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0046】

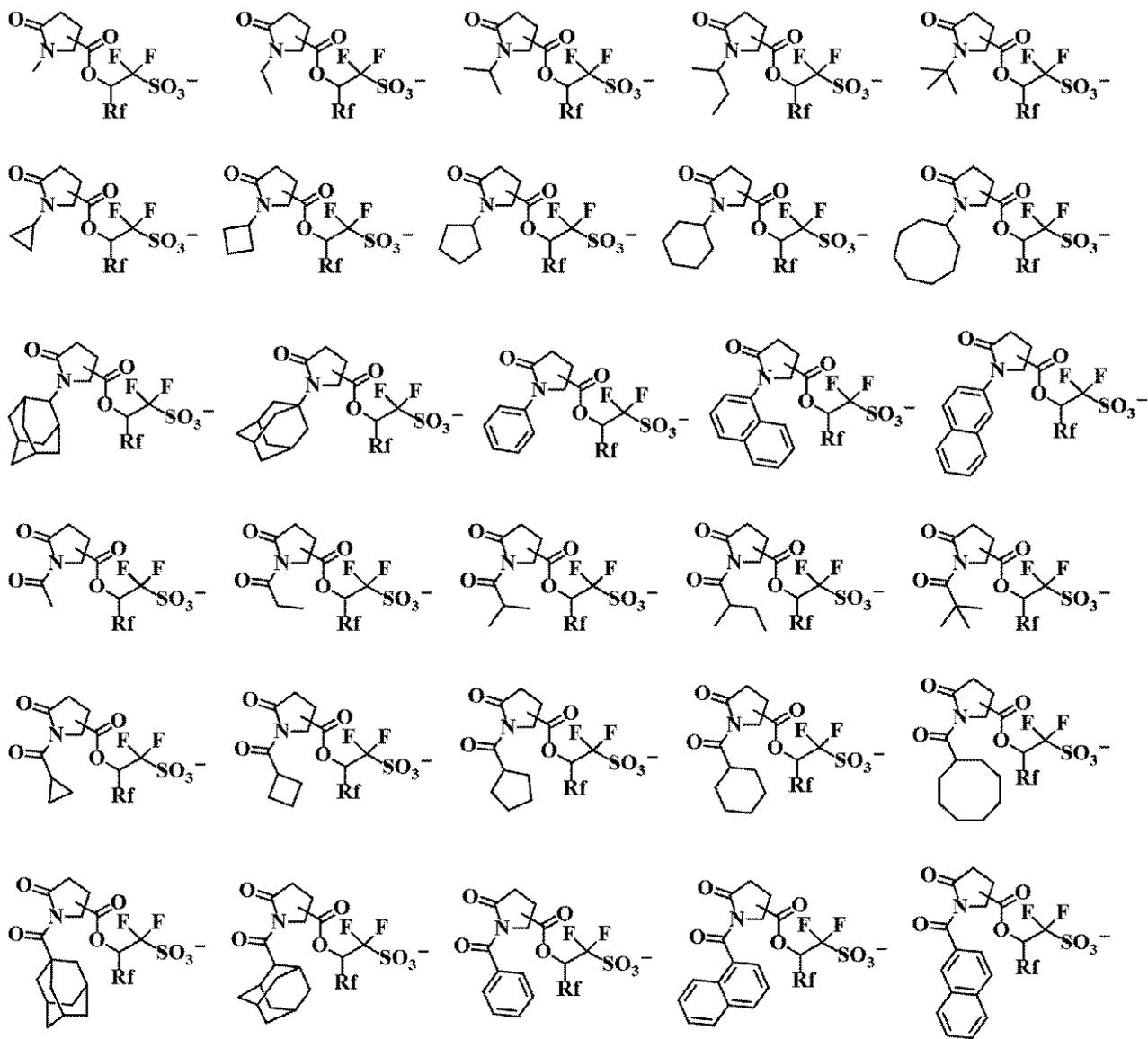
式(1)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^f は前記と同じである。

10

20

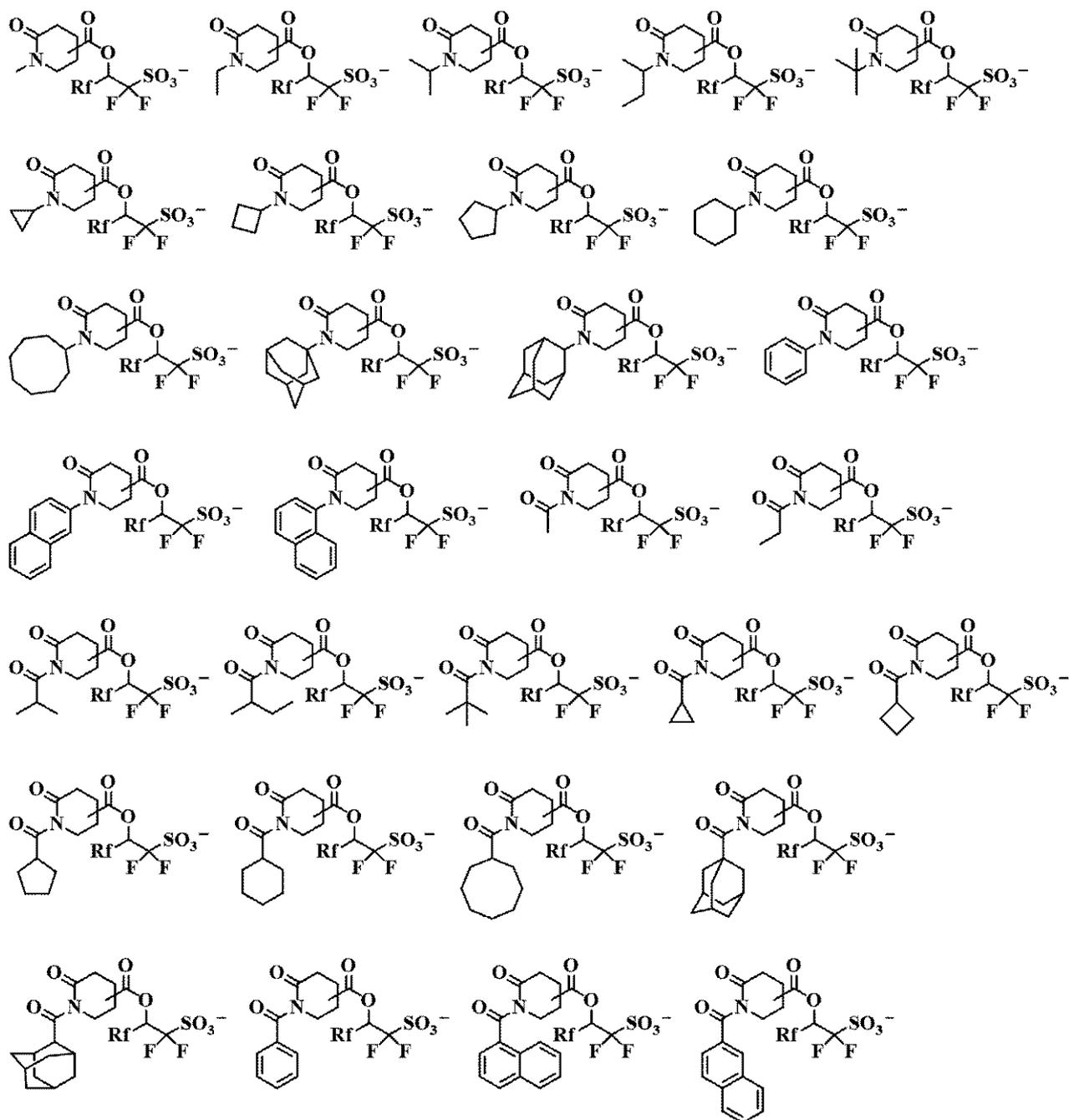
30

【化 3 0】



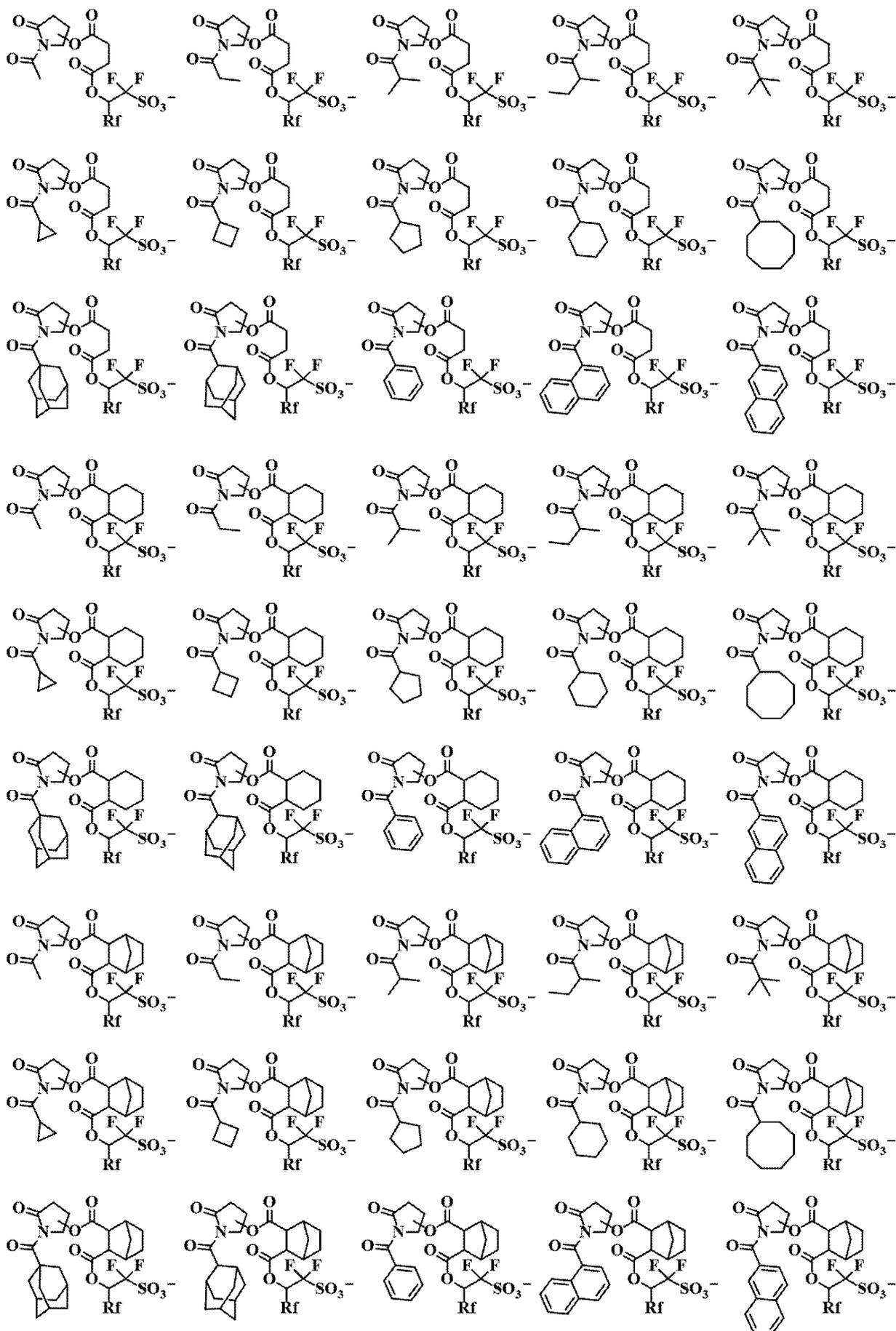
【 0 0 4 7 】

【化 3 1】



【 0 0 4 8 】

【化 3 2】



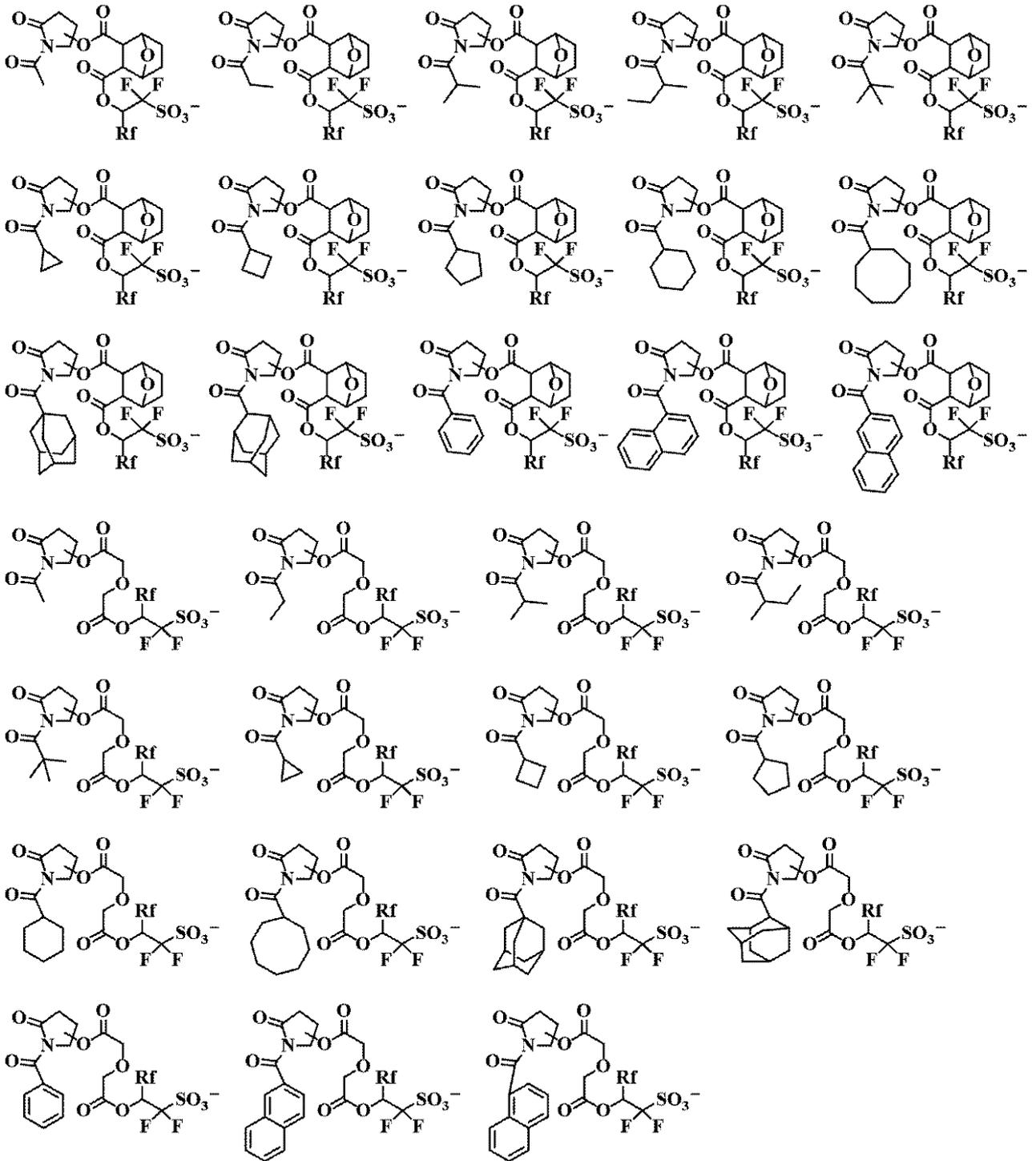
10

20

30

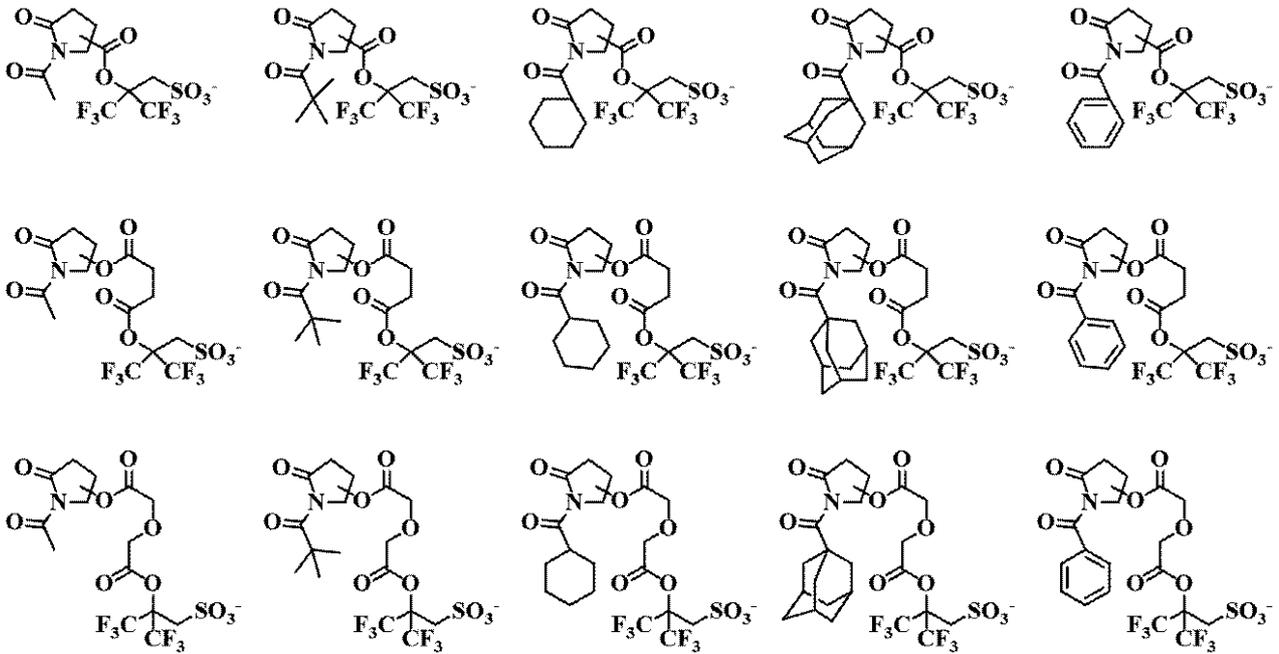
40

【化 3 3】



【 0 0 5 0 】

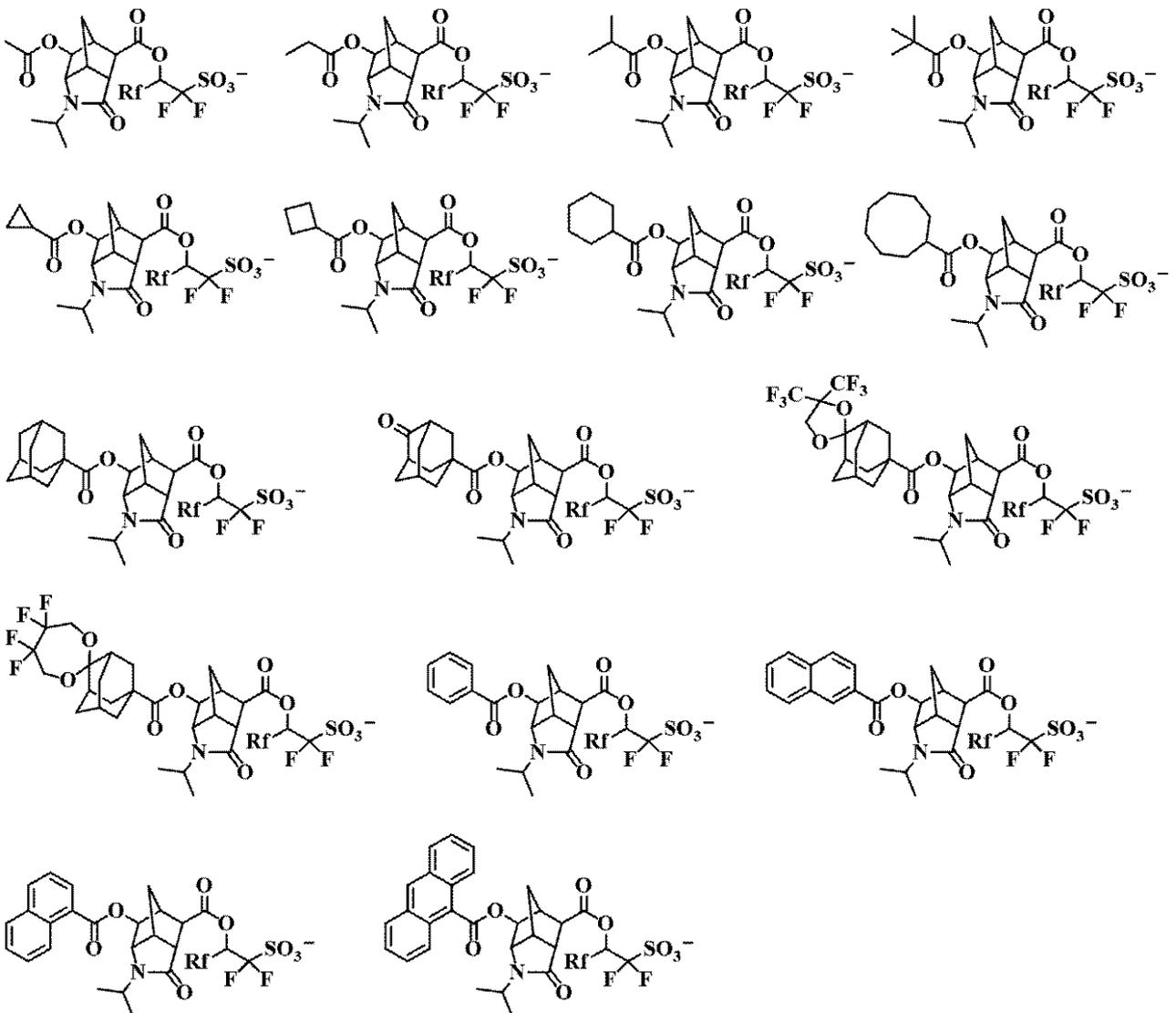
【化34】



10

【0051】

【化35】



20

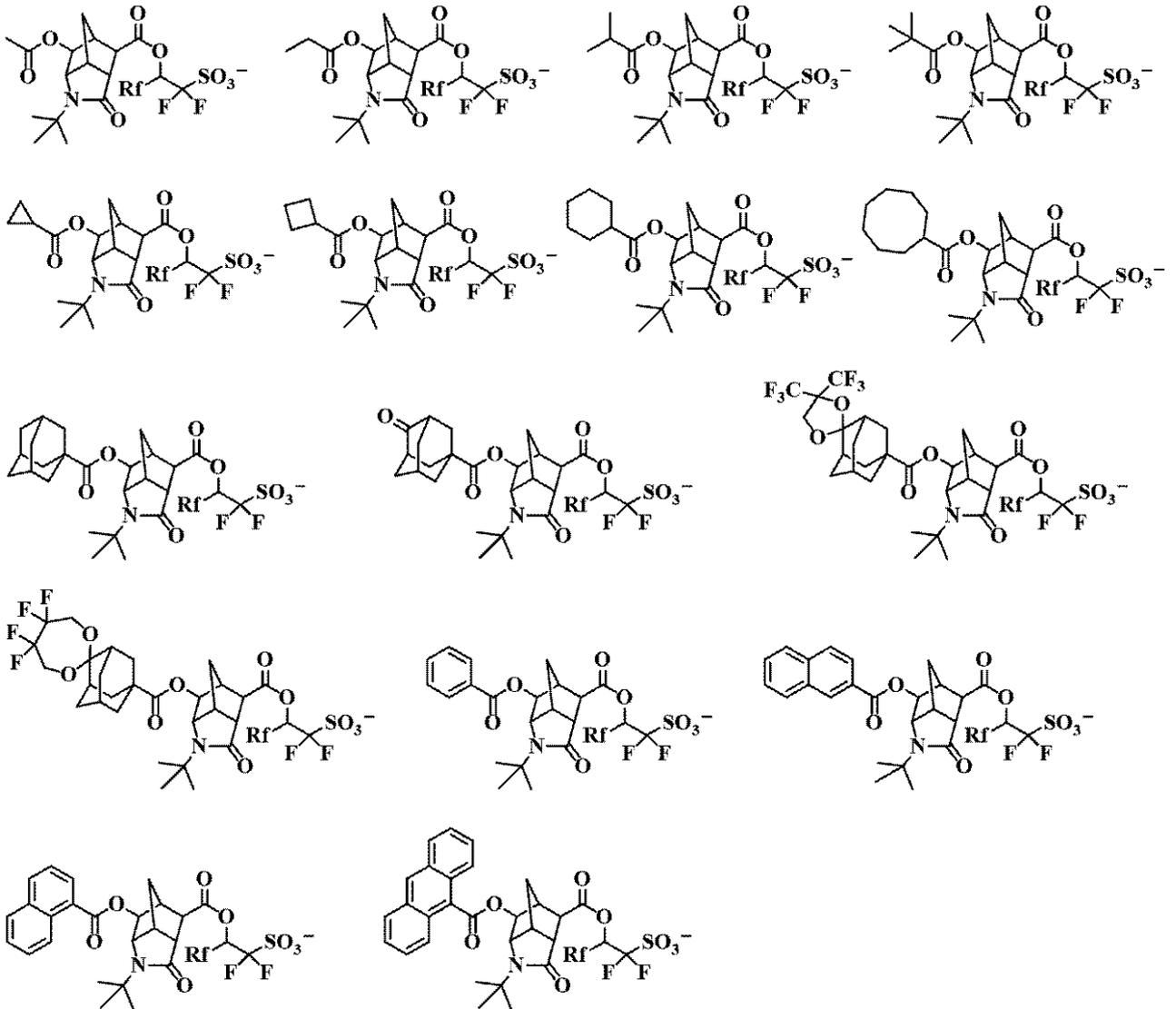
30

40

【0052】

50

【化 3 6】



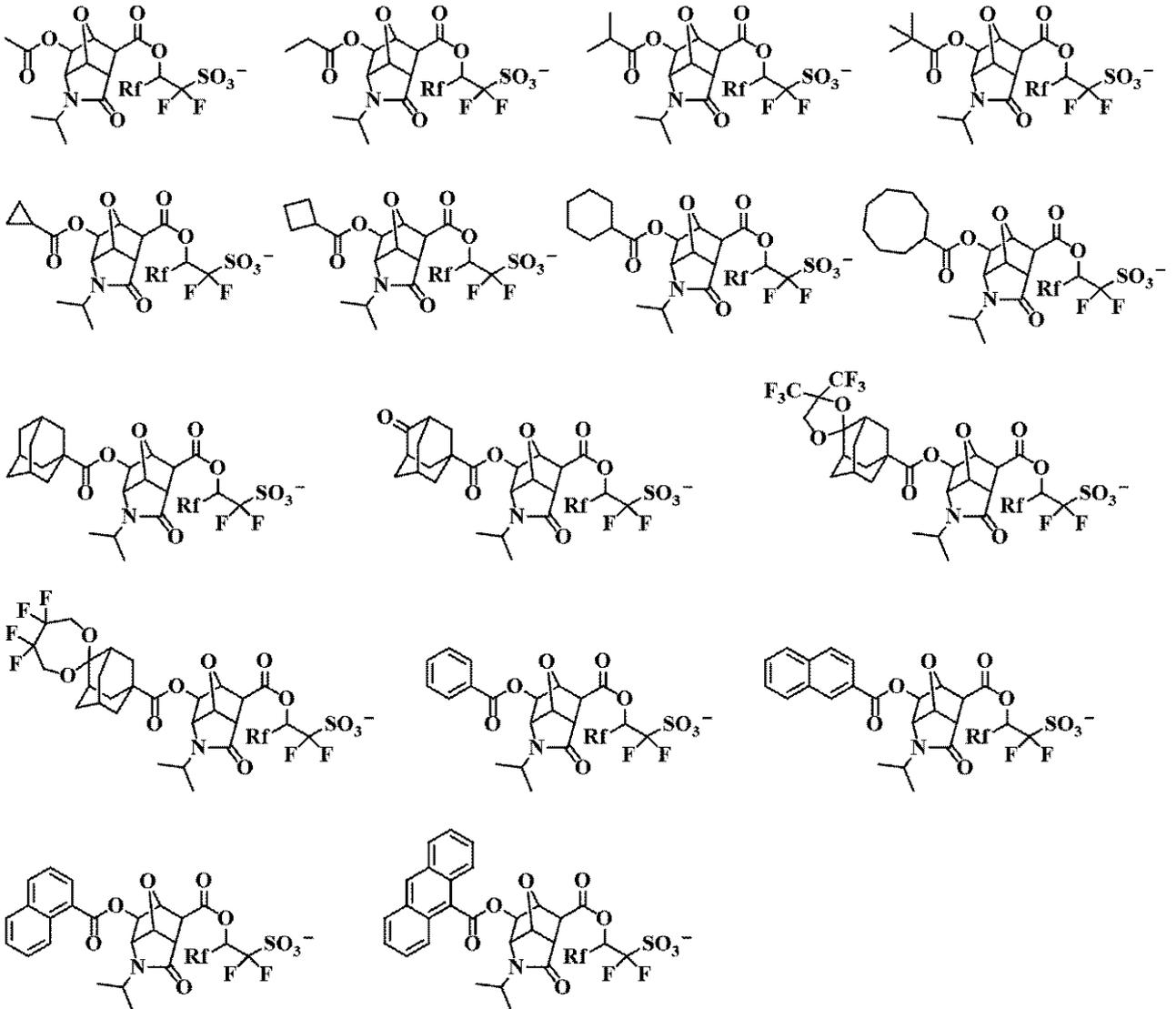
10

20

30

【 0 0 5 3 】

【化 3 7】



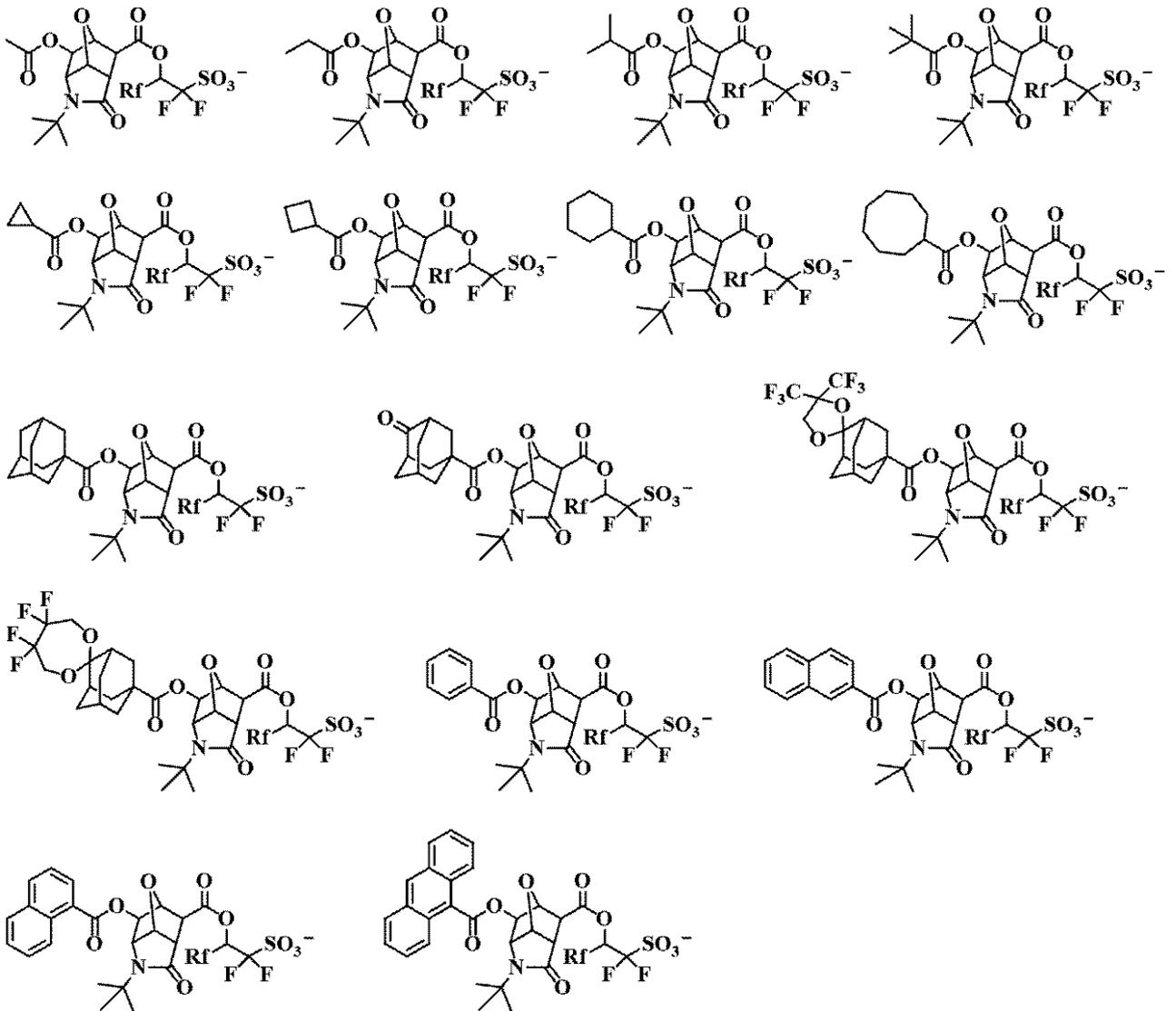
10

20

30

【 0 0 5 4 】

【化 3 8】



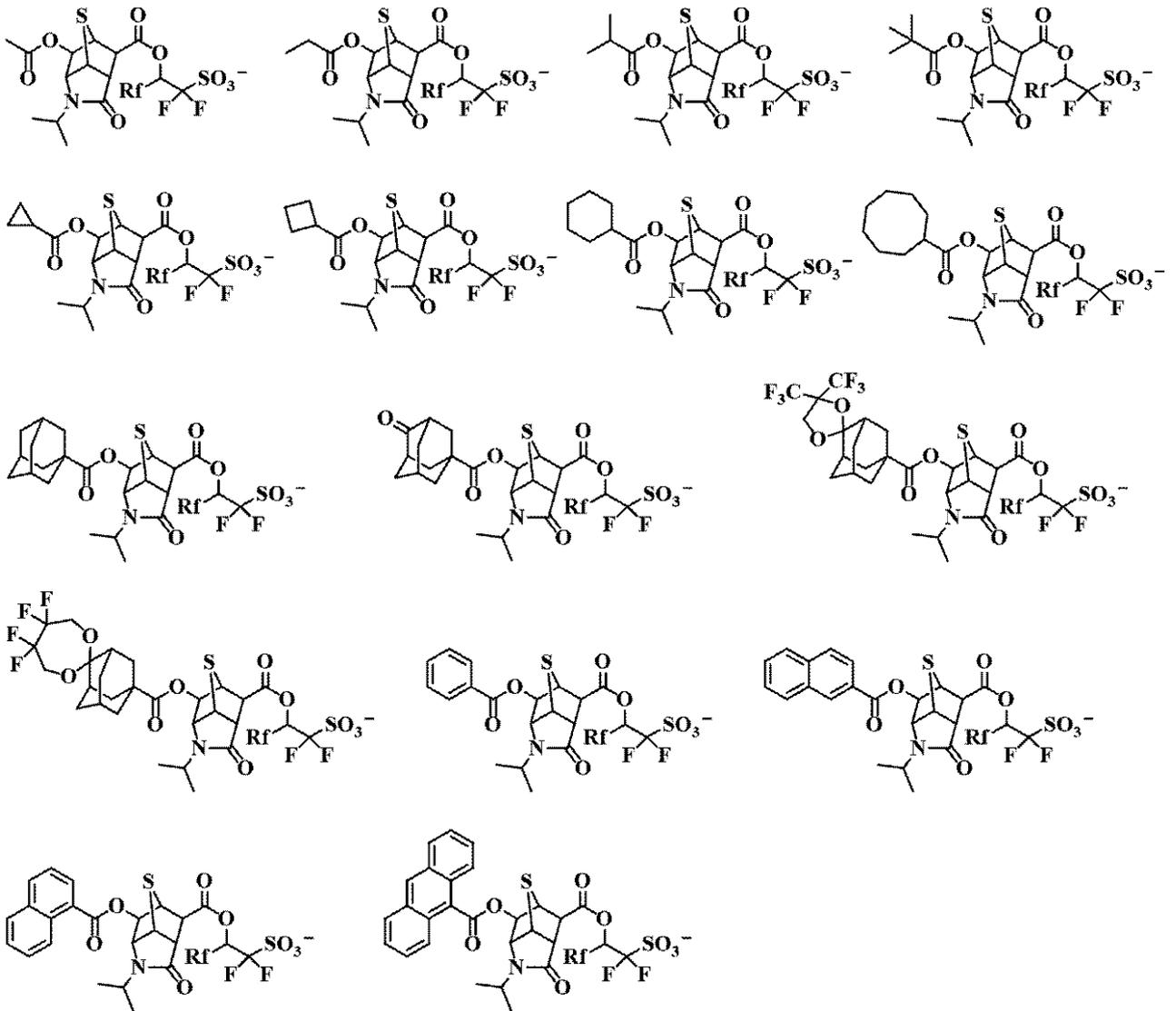
10

20

30

【 0 0 5 5 】

【化 3 9】



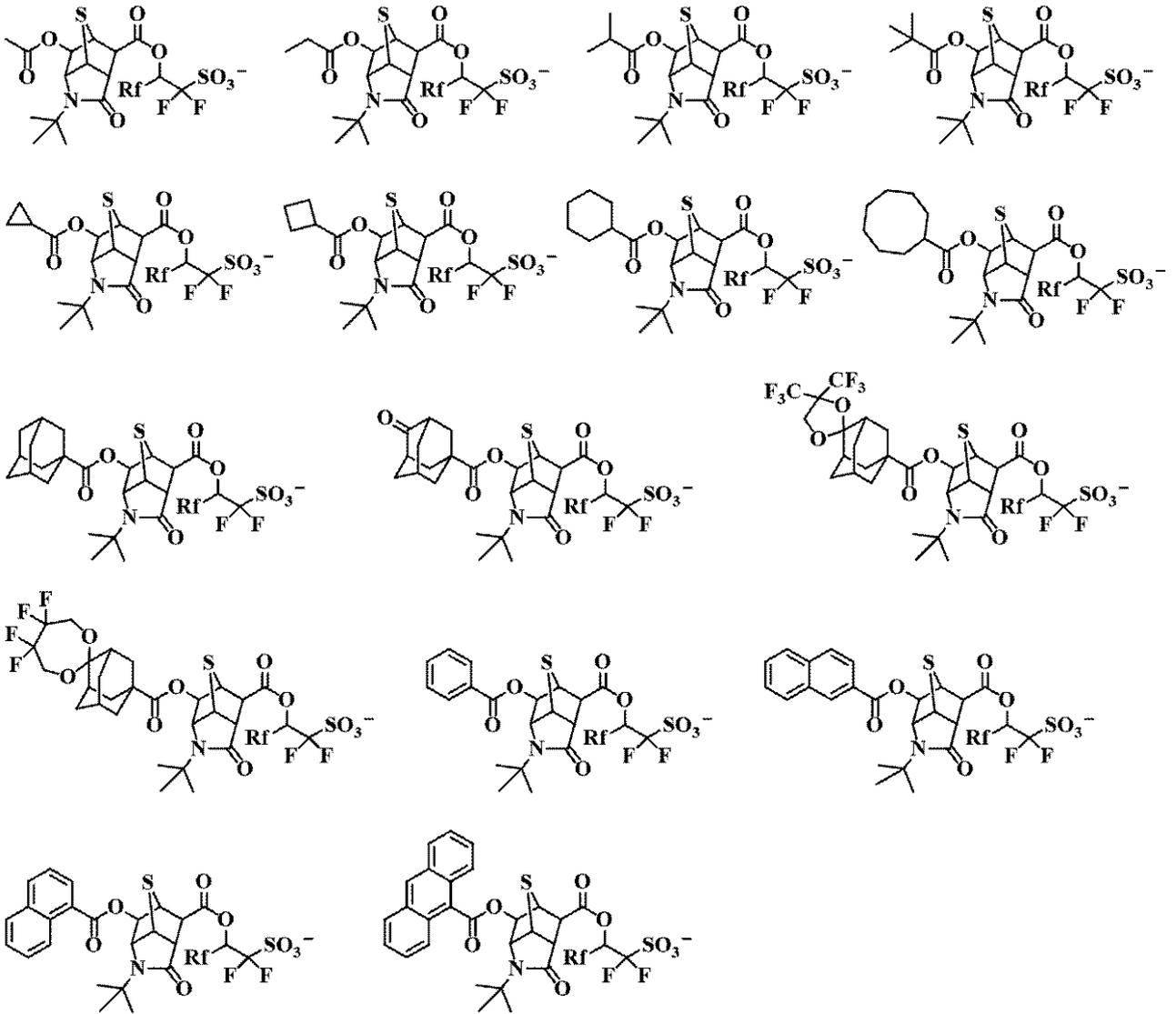
10

20

30

【 0 0 5 6 】

【化 4 0】



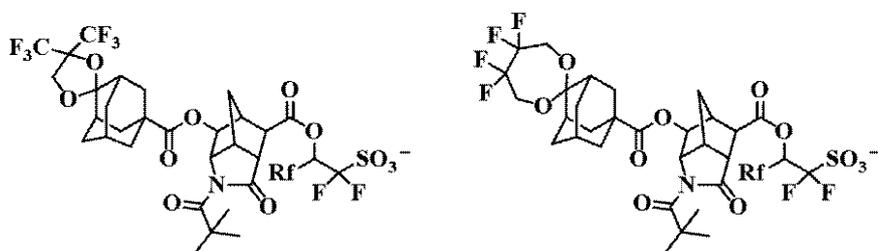
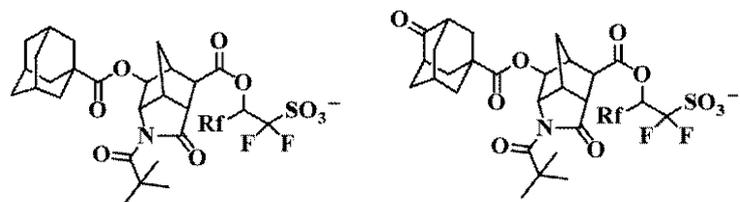
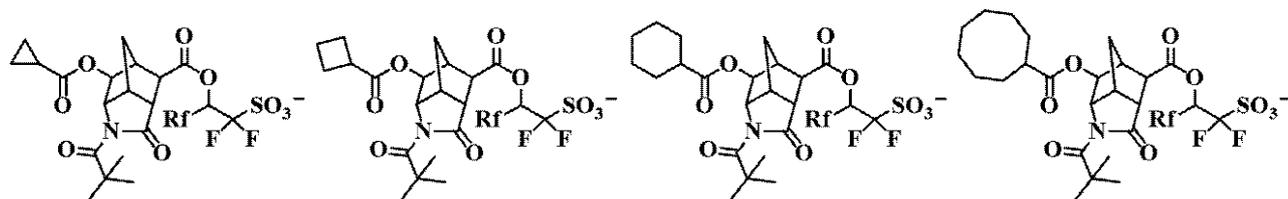
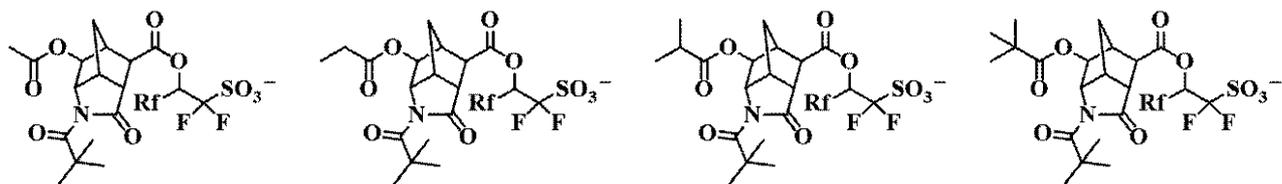
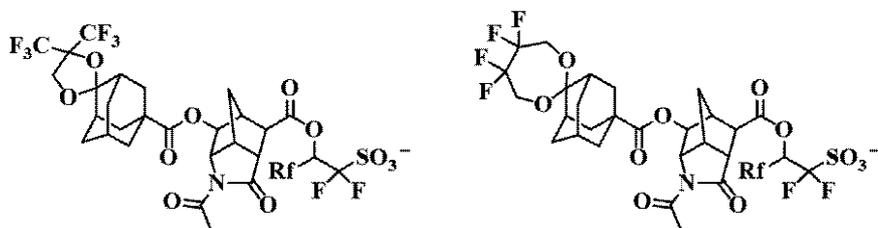
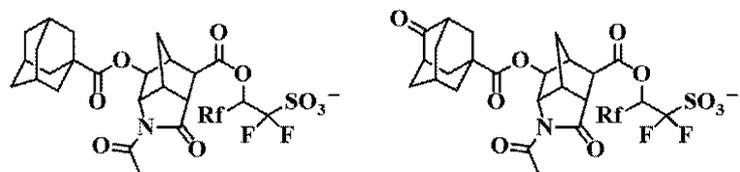
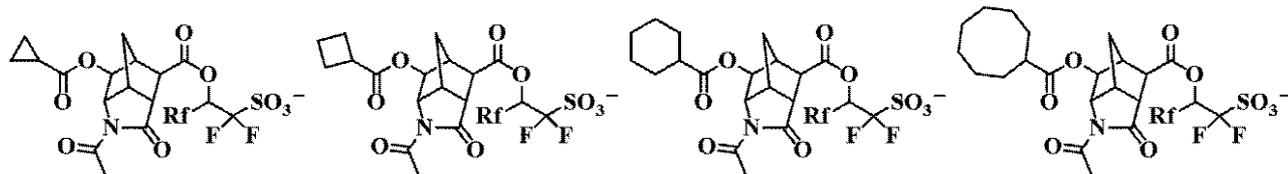
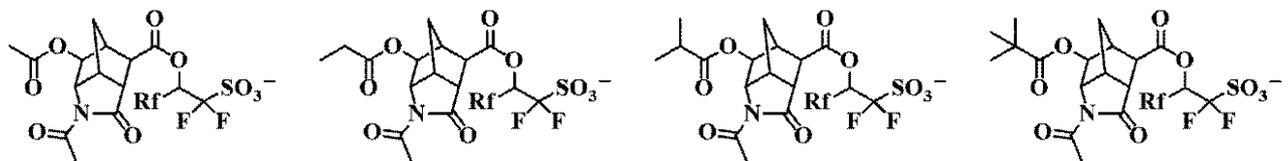
10

20

30

【 0 0 5 7 】

【化 4 1】



【 0 0 5 8 】

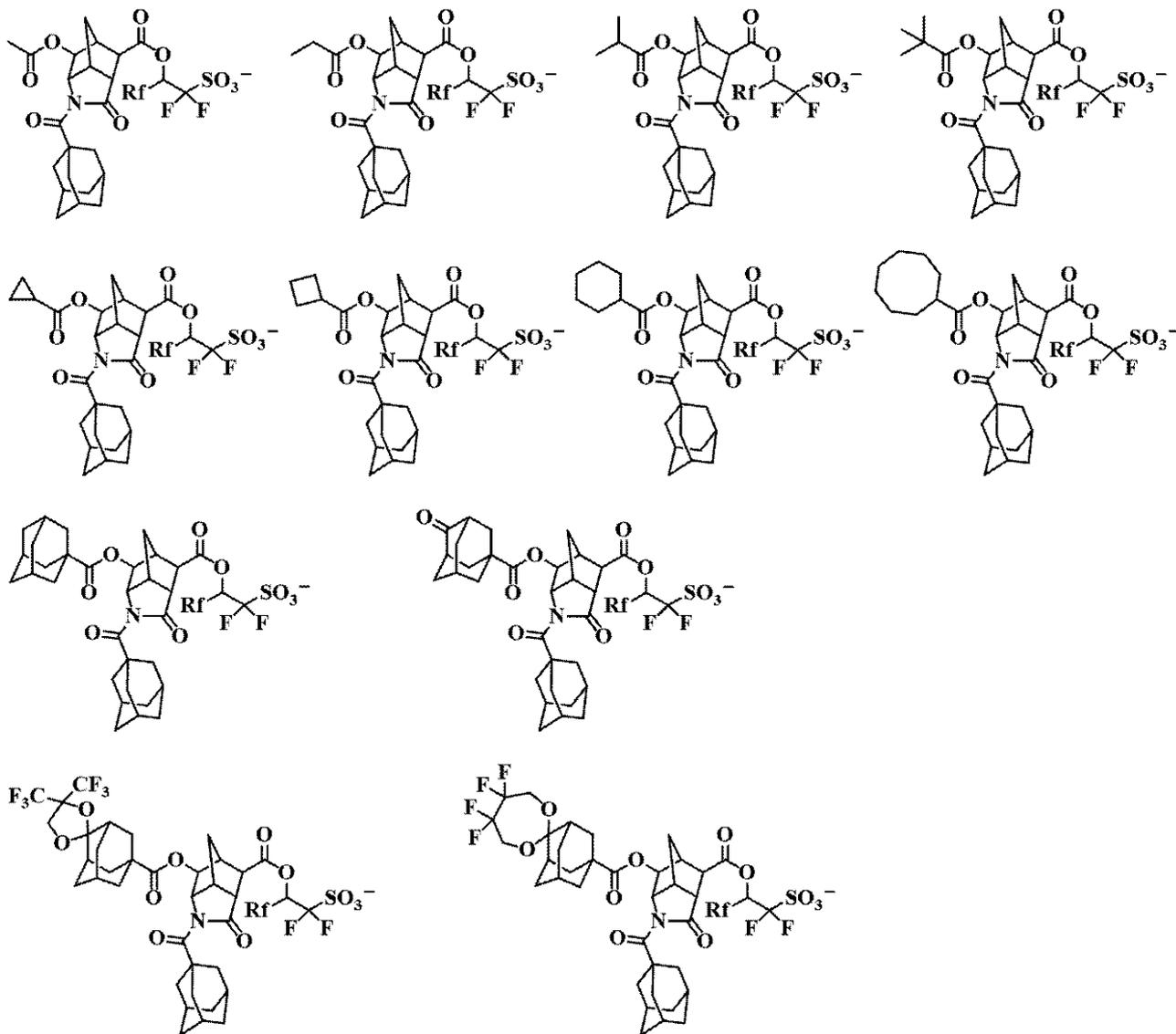
10

20

30

40

【化 4 2】



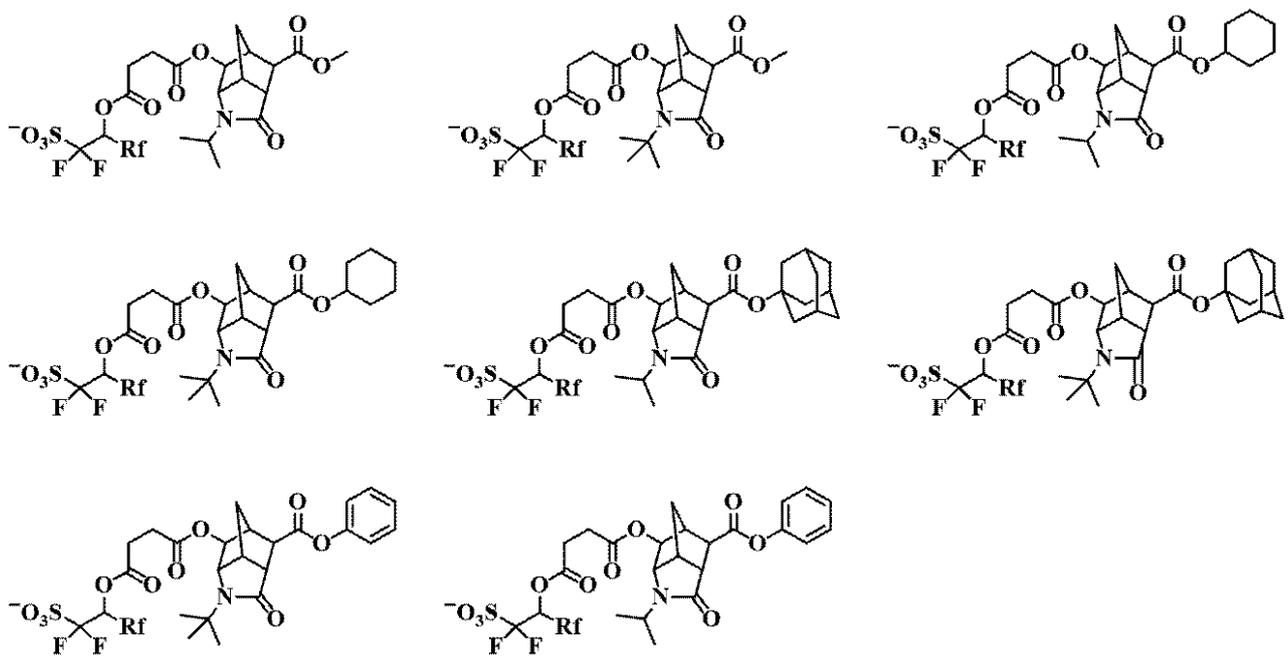
10

20

30

【 0 0 5 9 】

【化 4 3】

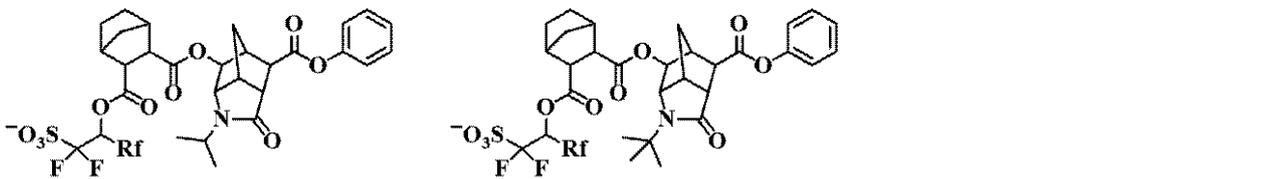
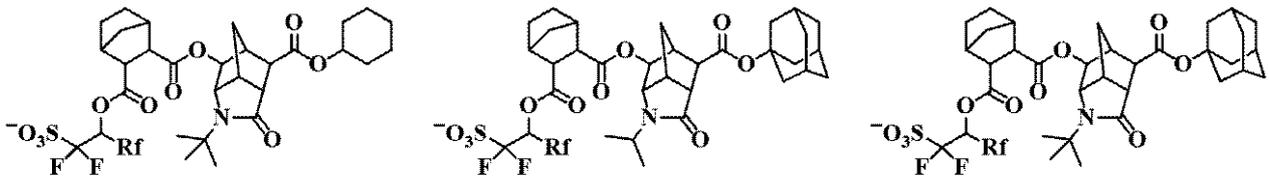
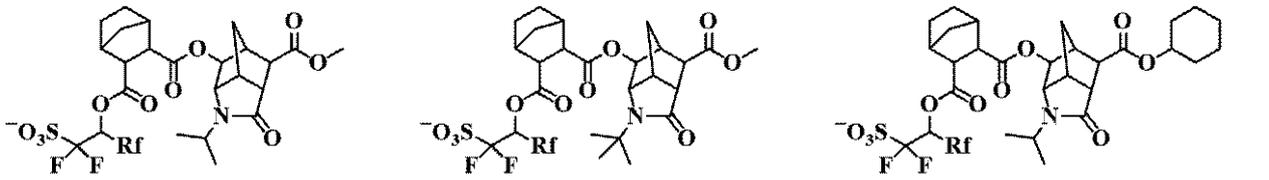
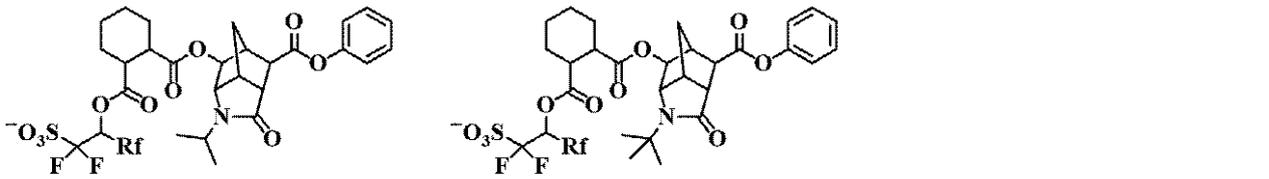
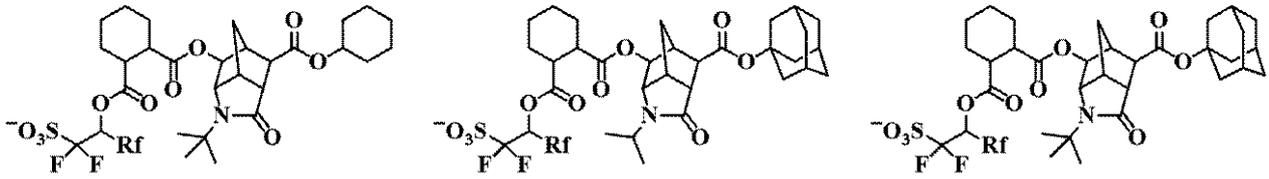
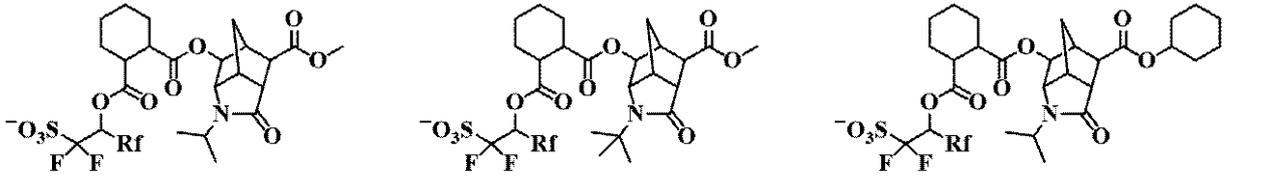


40

50

【 0 0 6 0 】

【 化 4 4 】



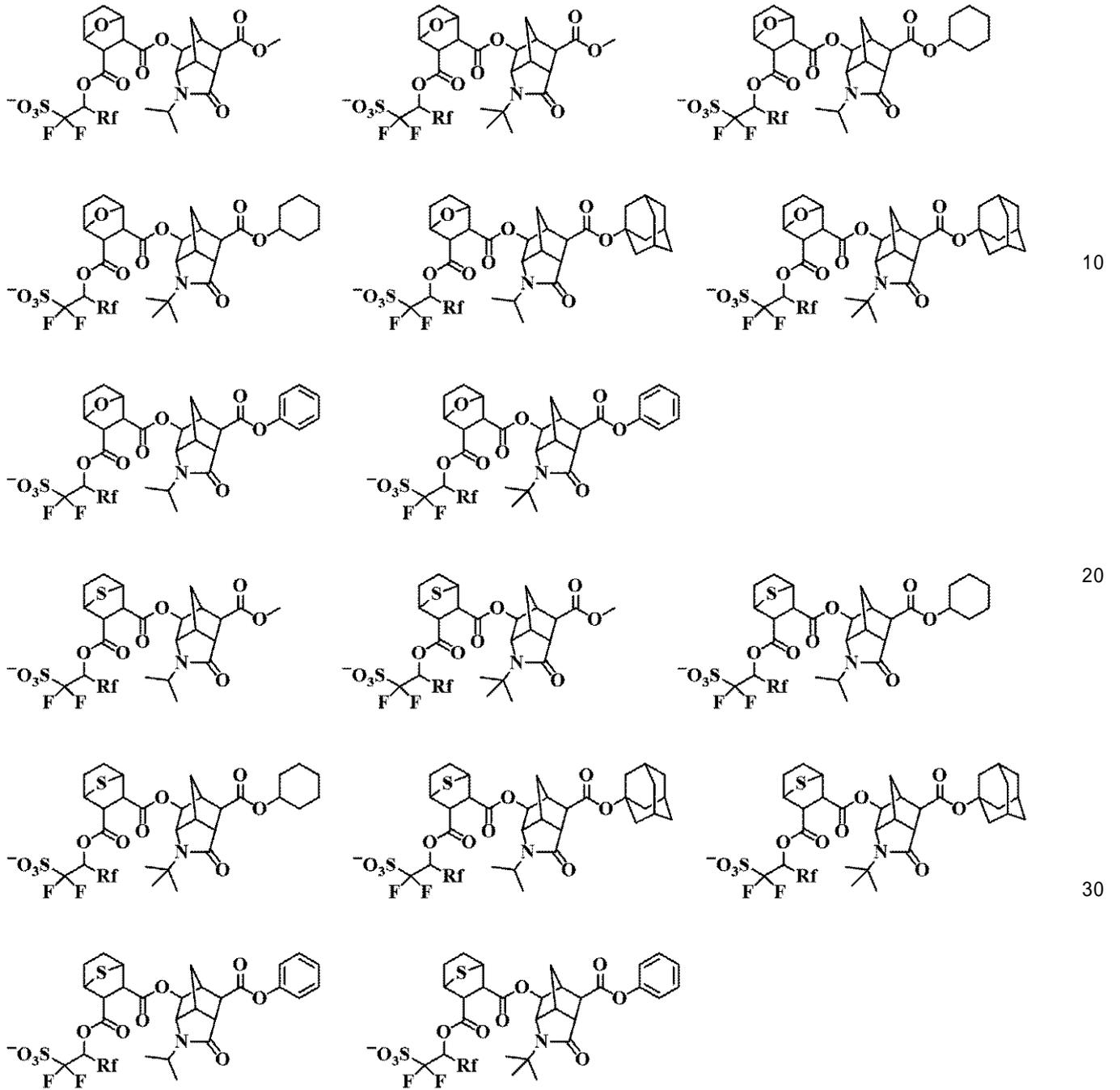
【 0 0 6 1 】

10

20

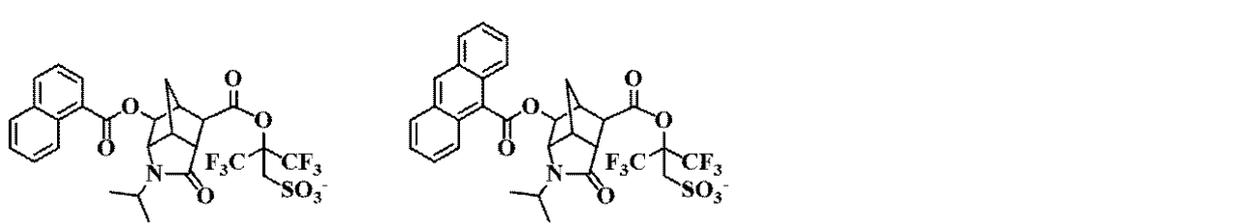
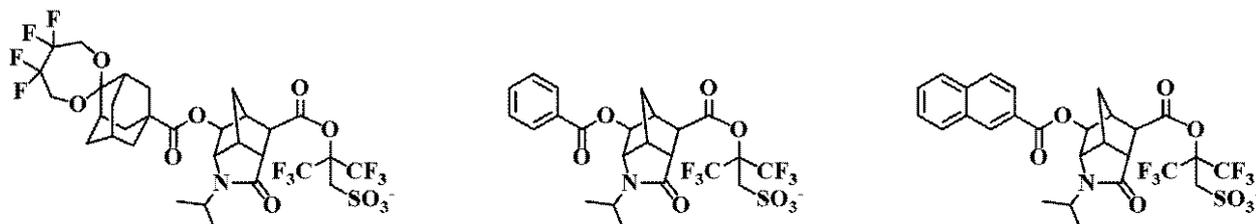
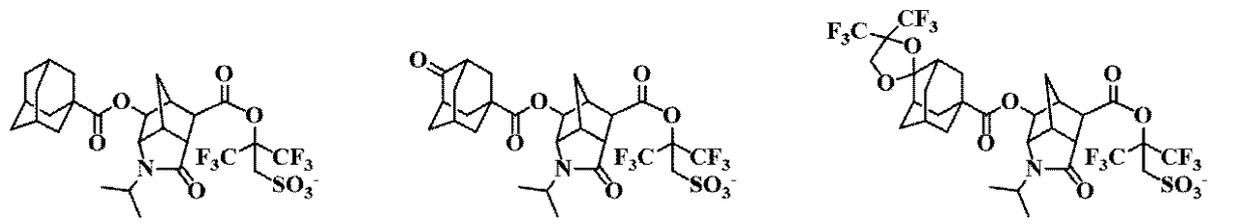
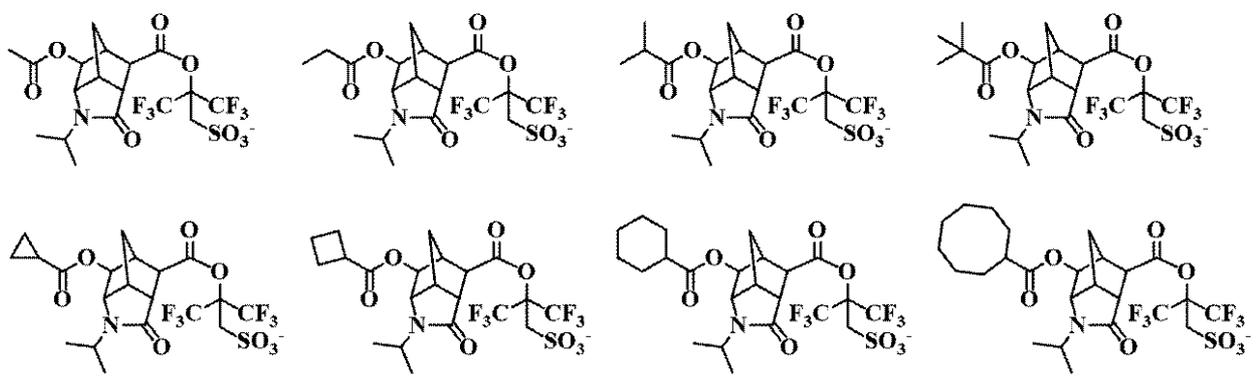
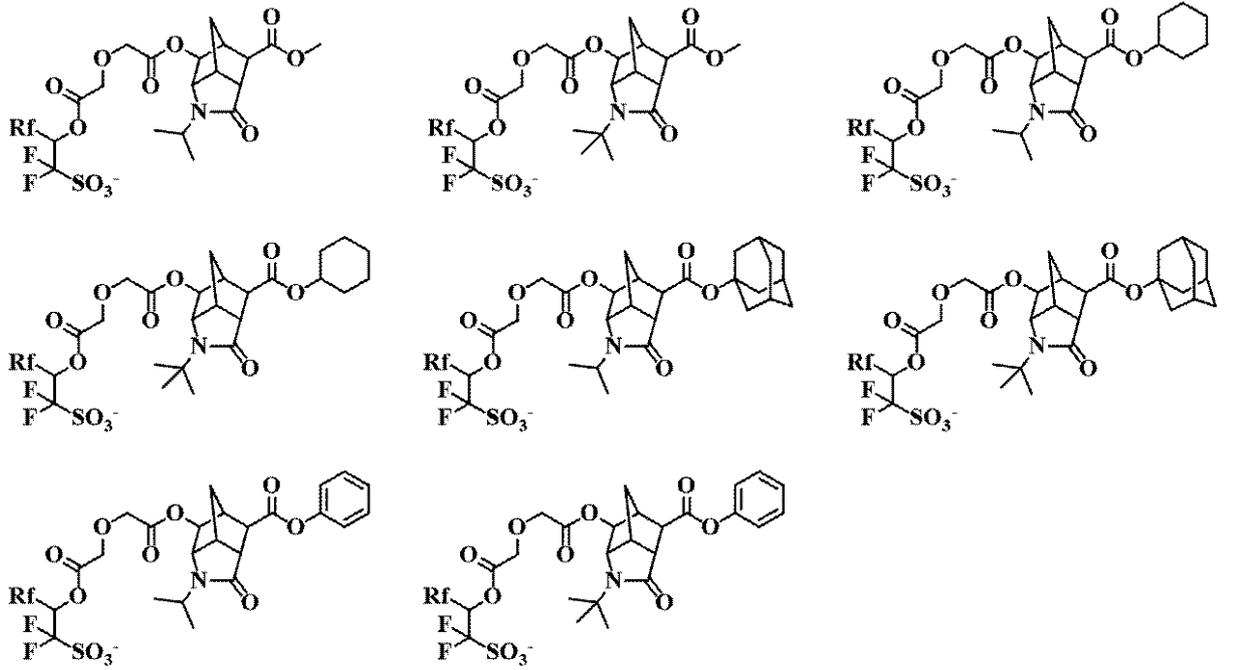
30

【化 4 5】



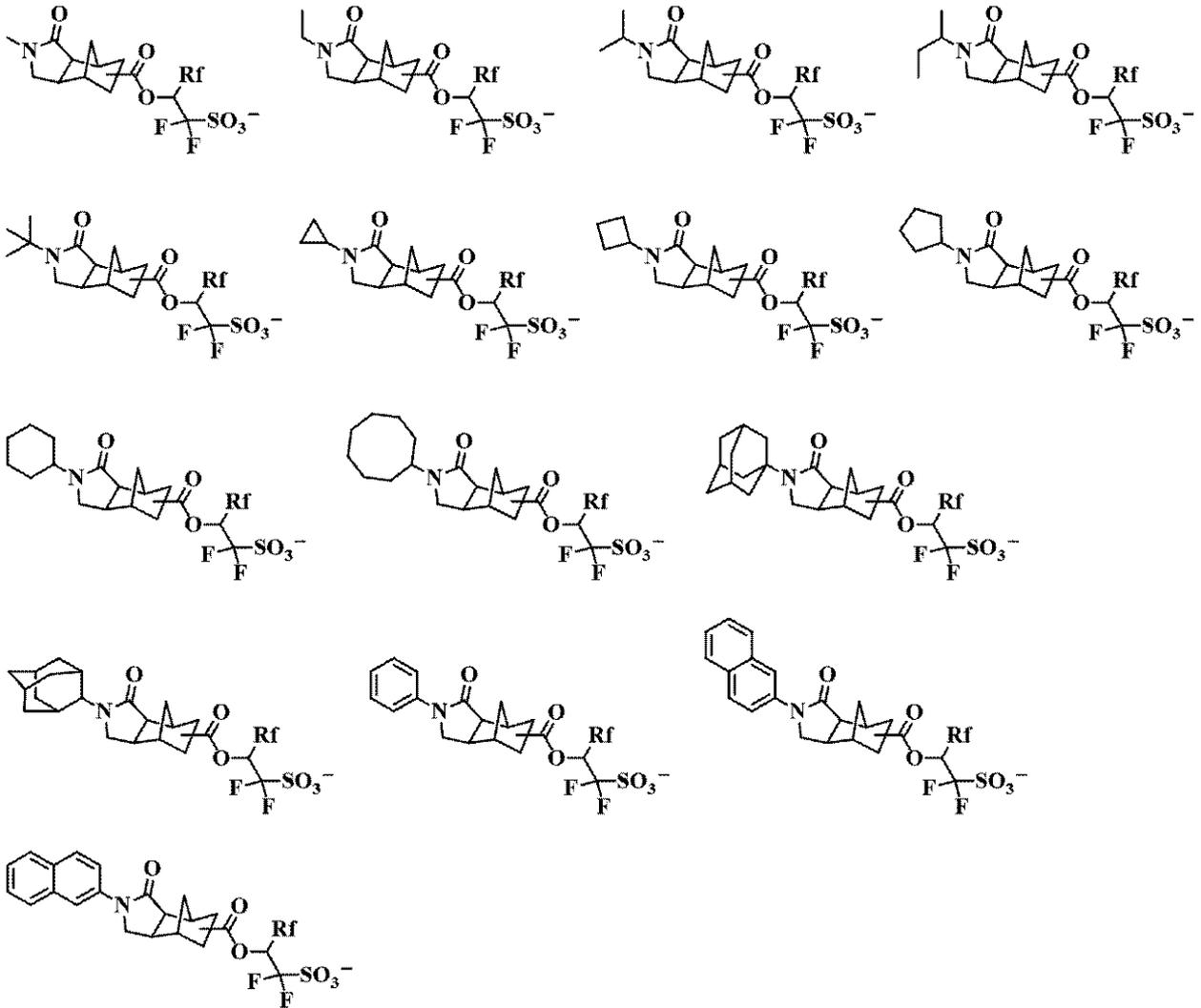
【 0 0 6 2 】

【化 4 6】



【 0 0 6 3 】

【化 4 7】



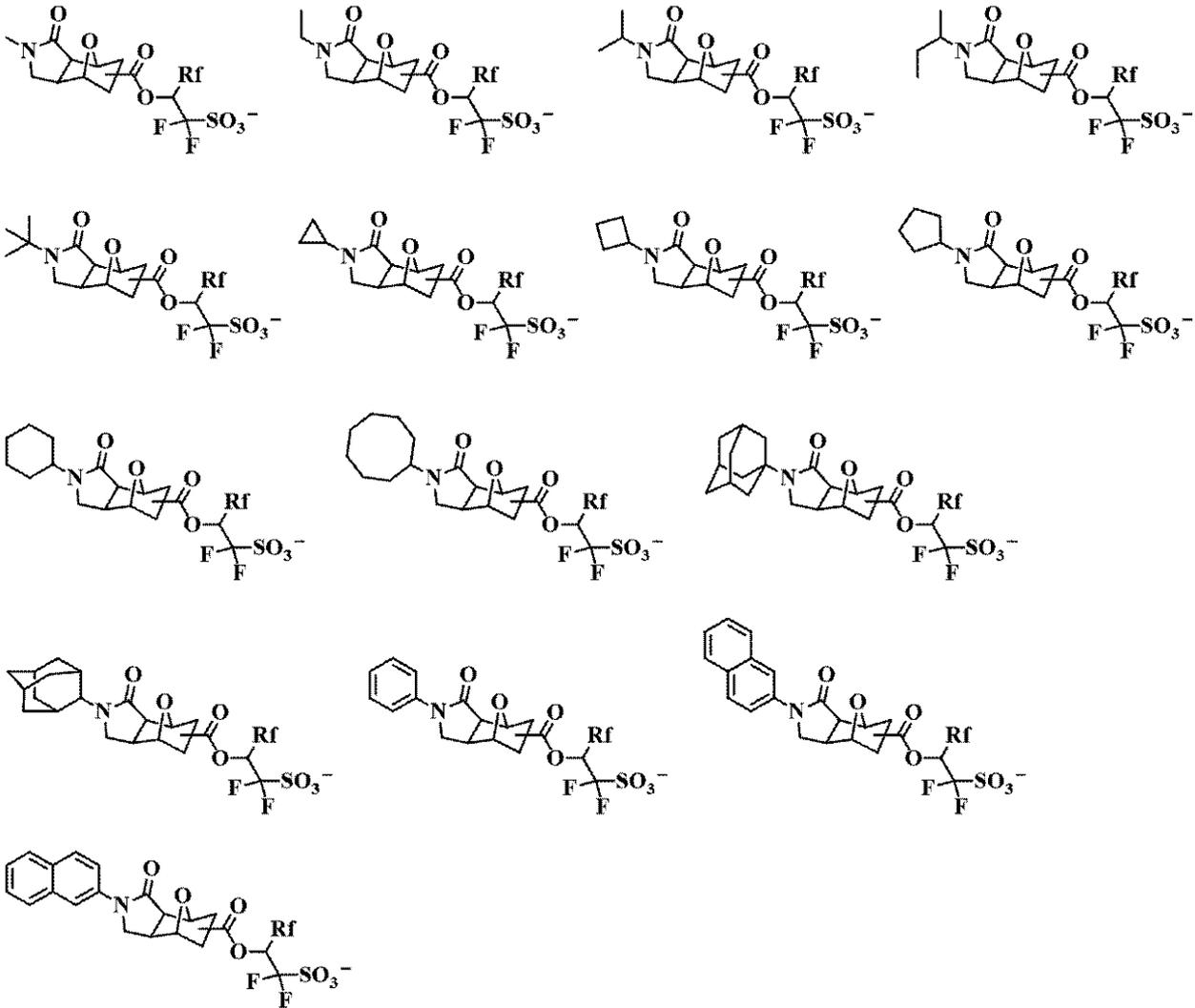
10

20

30

【 0 0 6 4 】

【化 4 8】



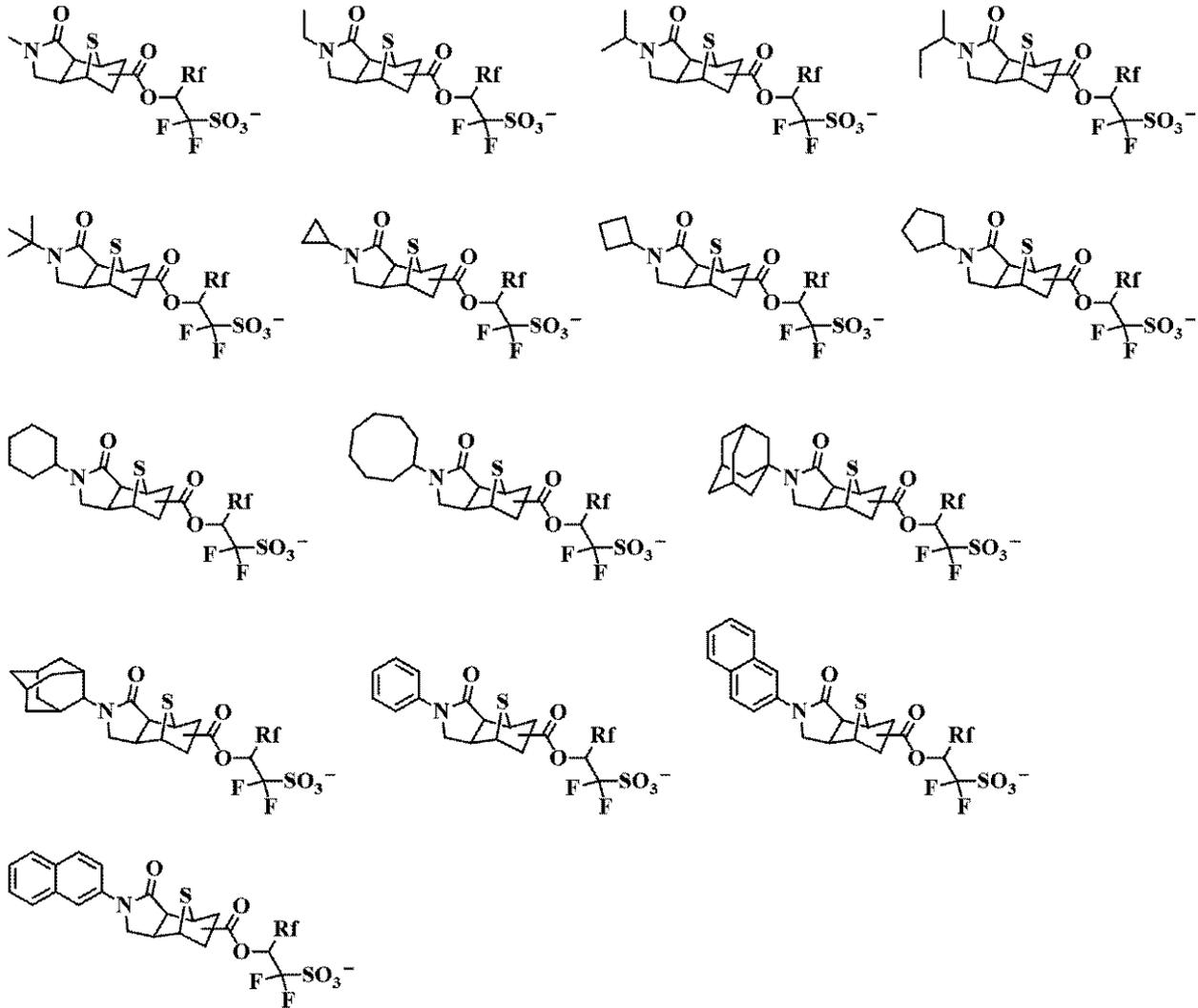
10

20

30

【 0 0 6 5 】

【化 4 9】



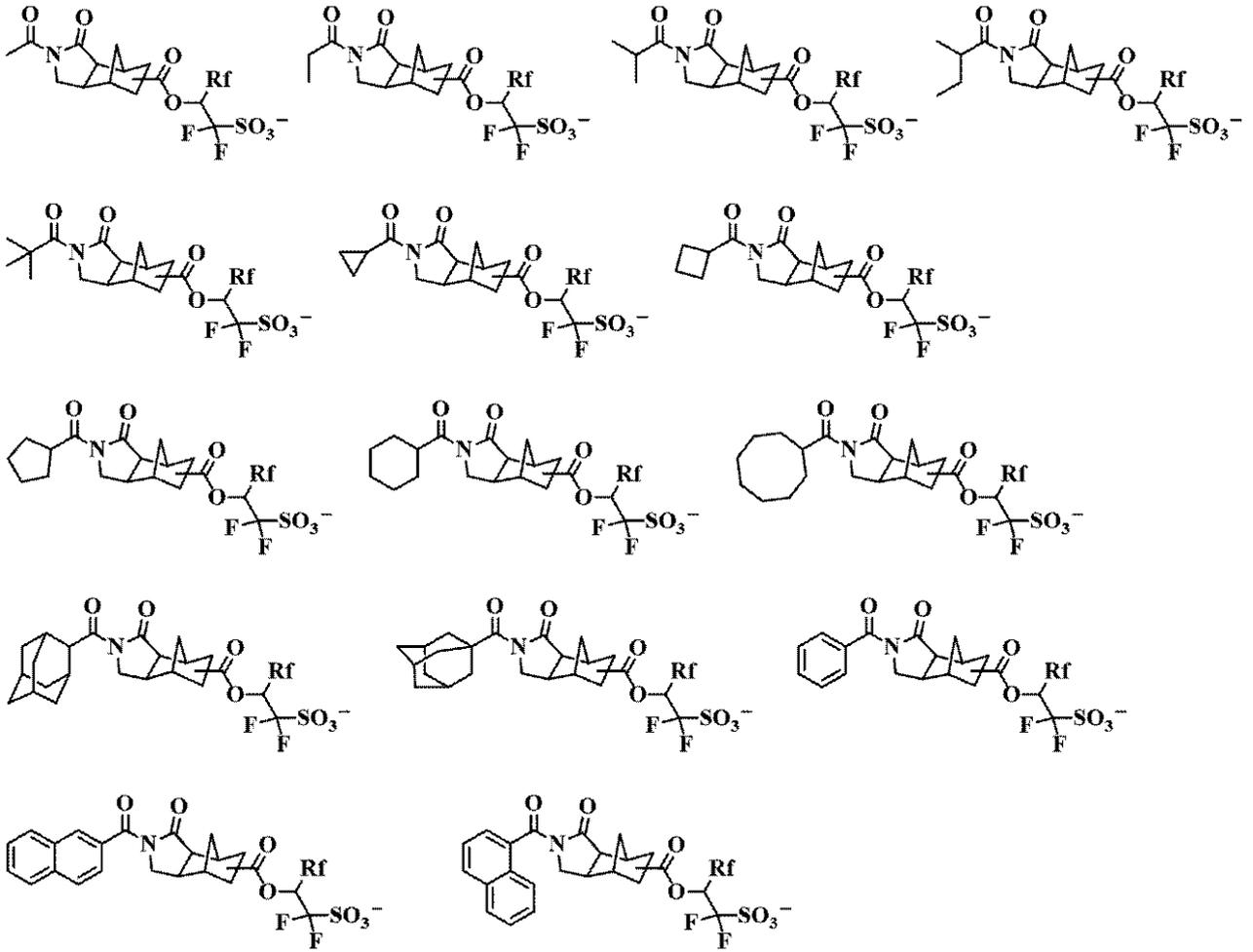
10

20

30

【 0 0 6 6 】

【化 5 0】

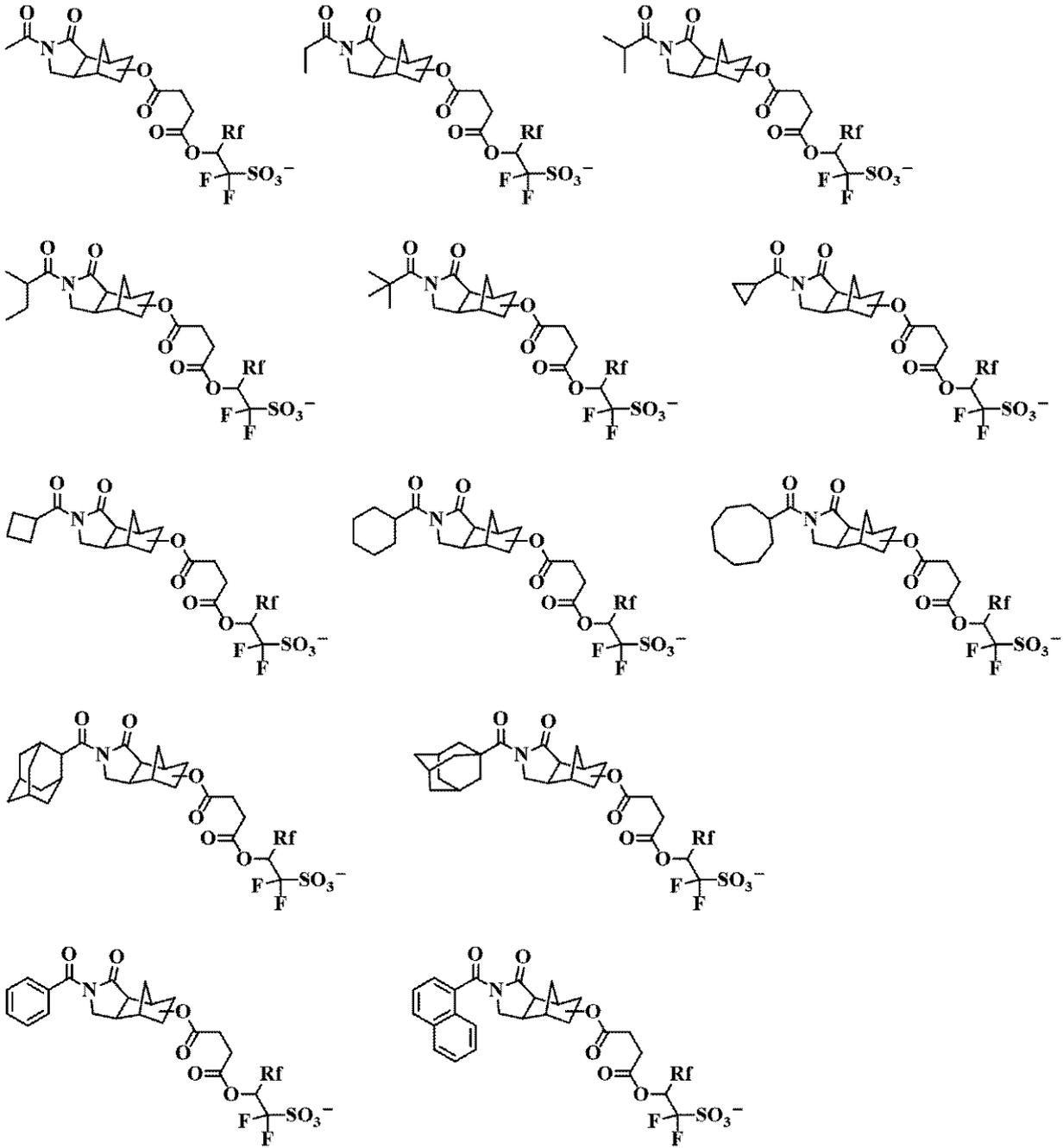


10

20

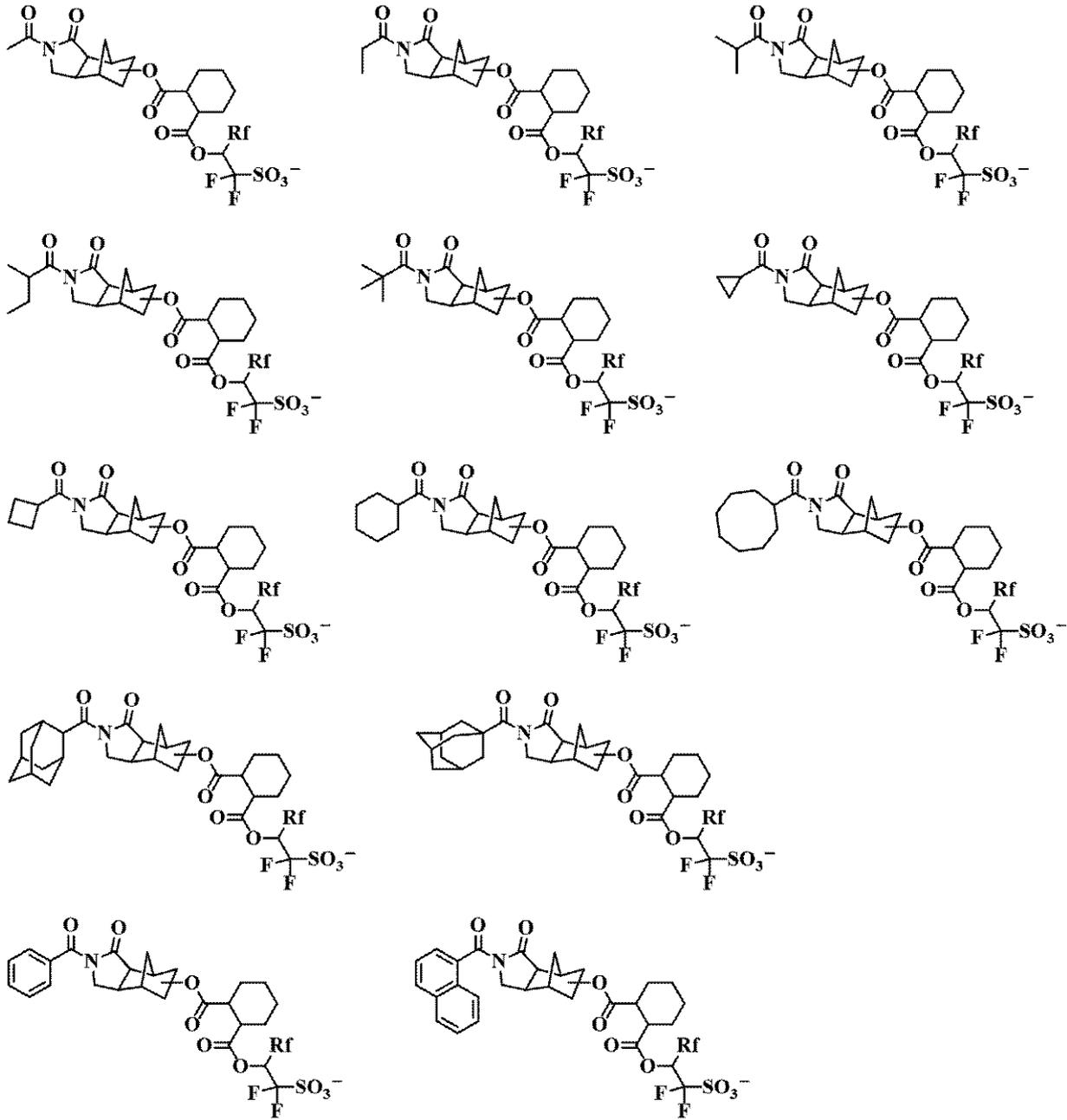
【 0 0 6 7 】

【化 5 1】



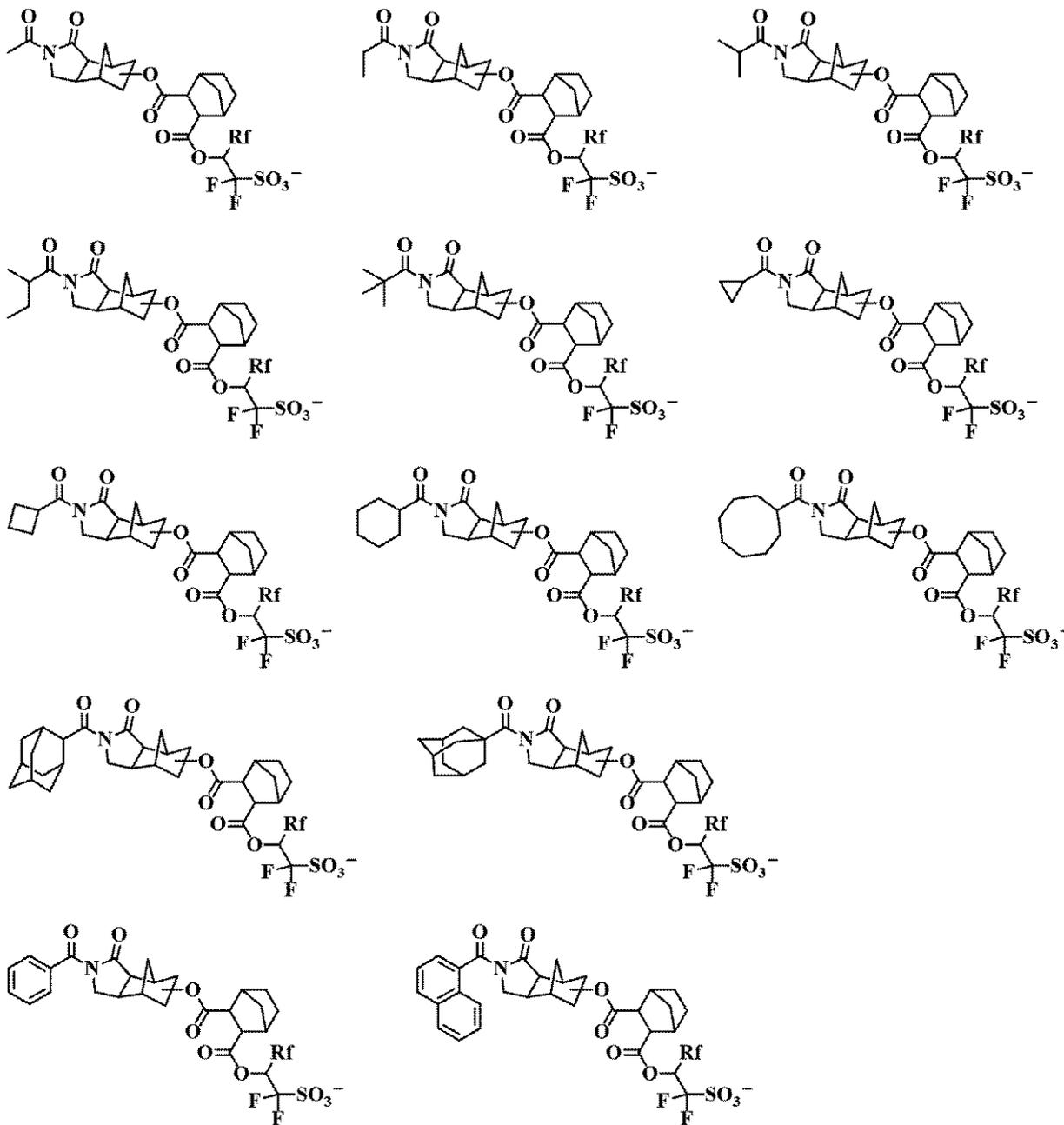
【 0 0 6 8 】

【化 5 2】



【 0 0 6 9 】

【化 5 3】



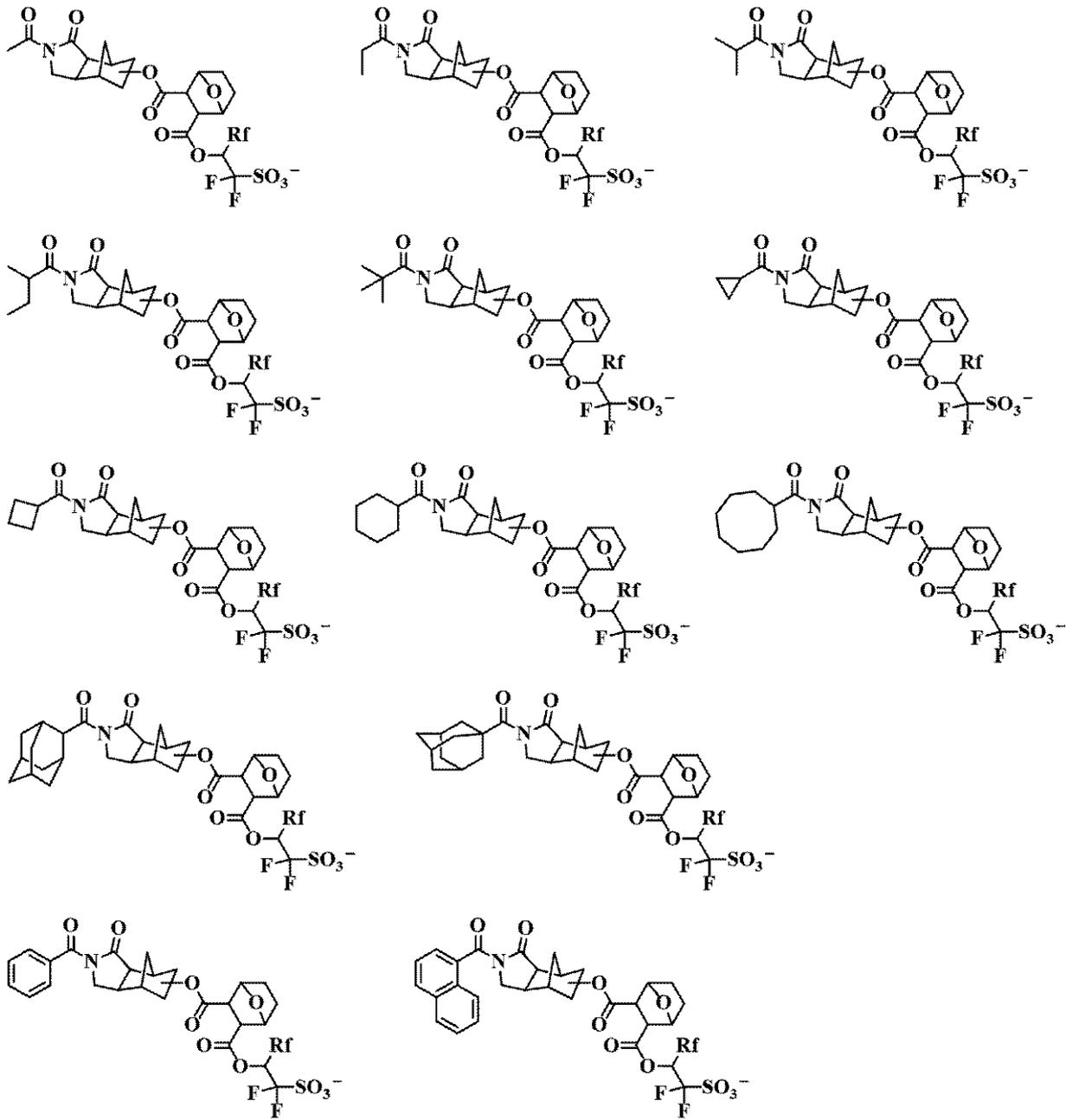
10

20

30

【 0 0 7 0 】

【化 5 4】



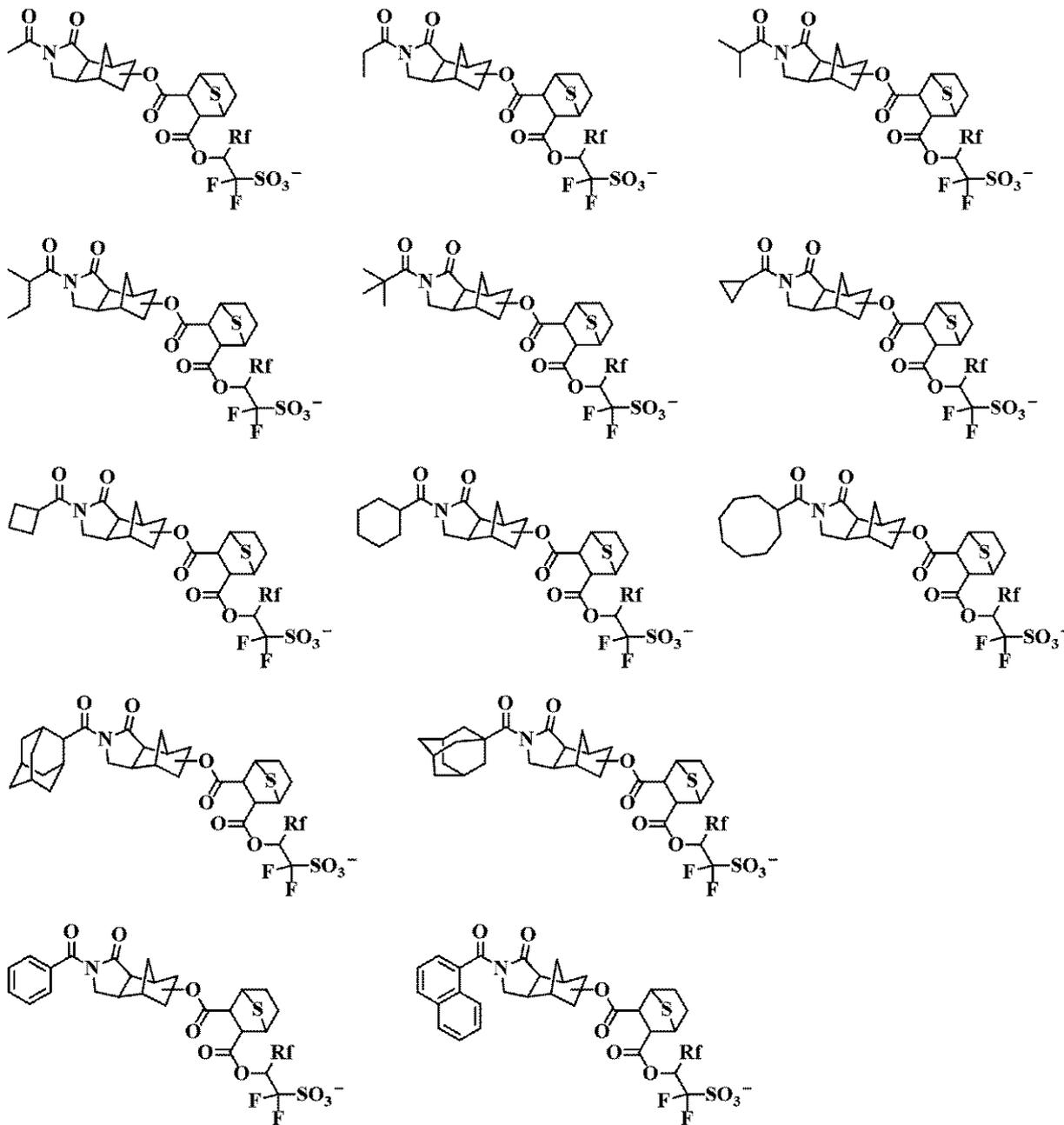
10

20

30

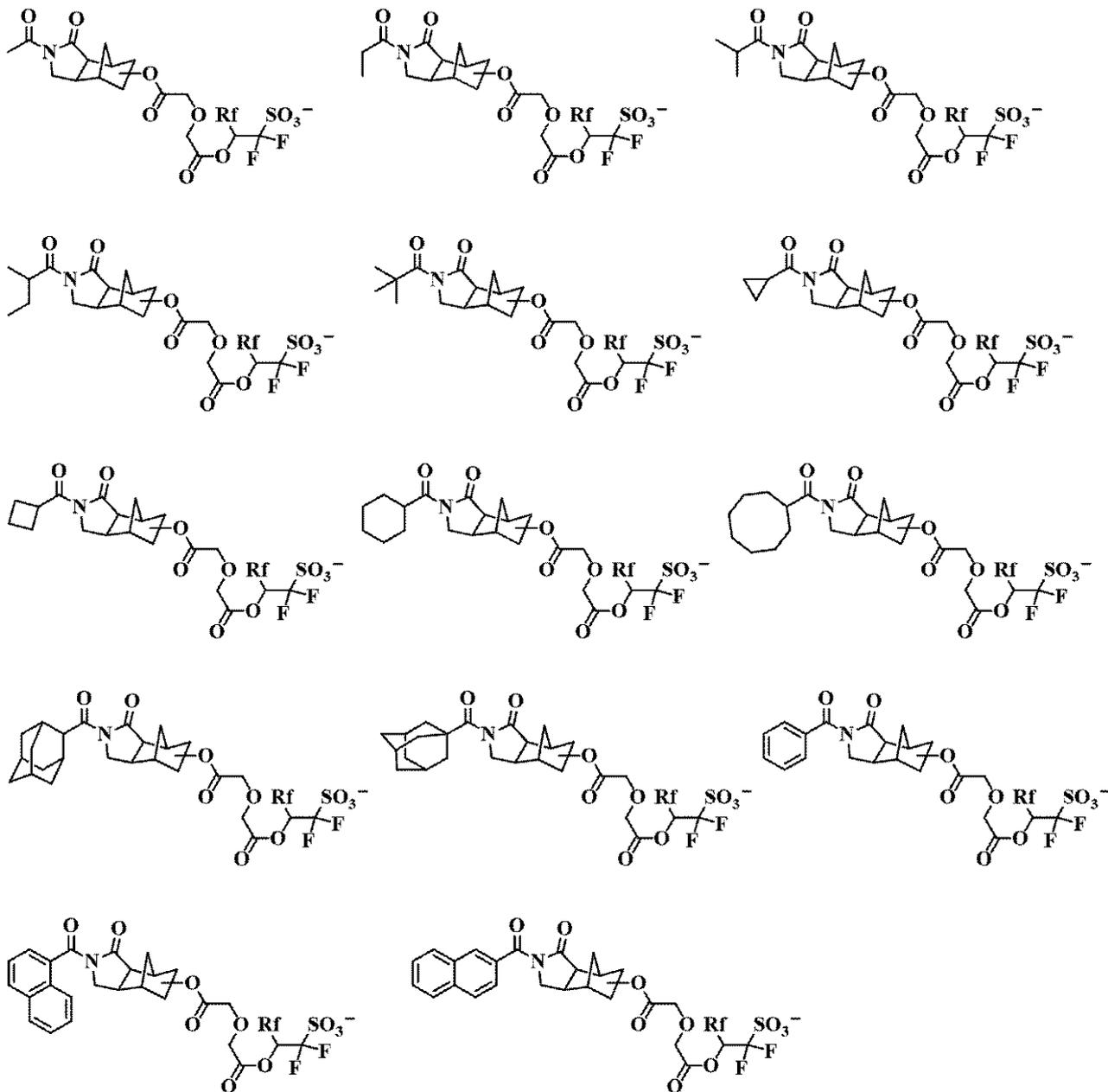
【 0 0 7 1 】

【化 5 5】



【 0 0 7 2 】

【化 5 6】



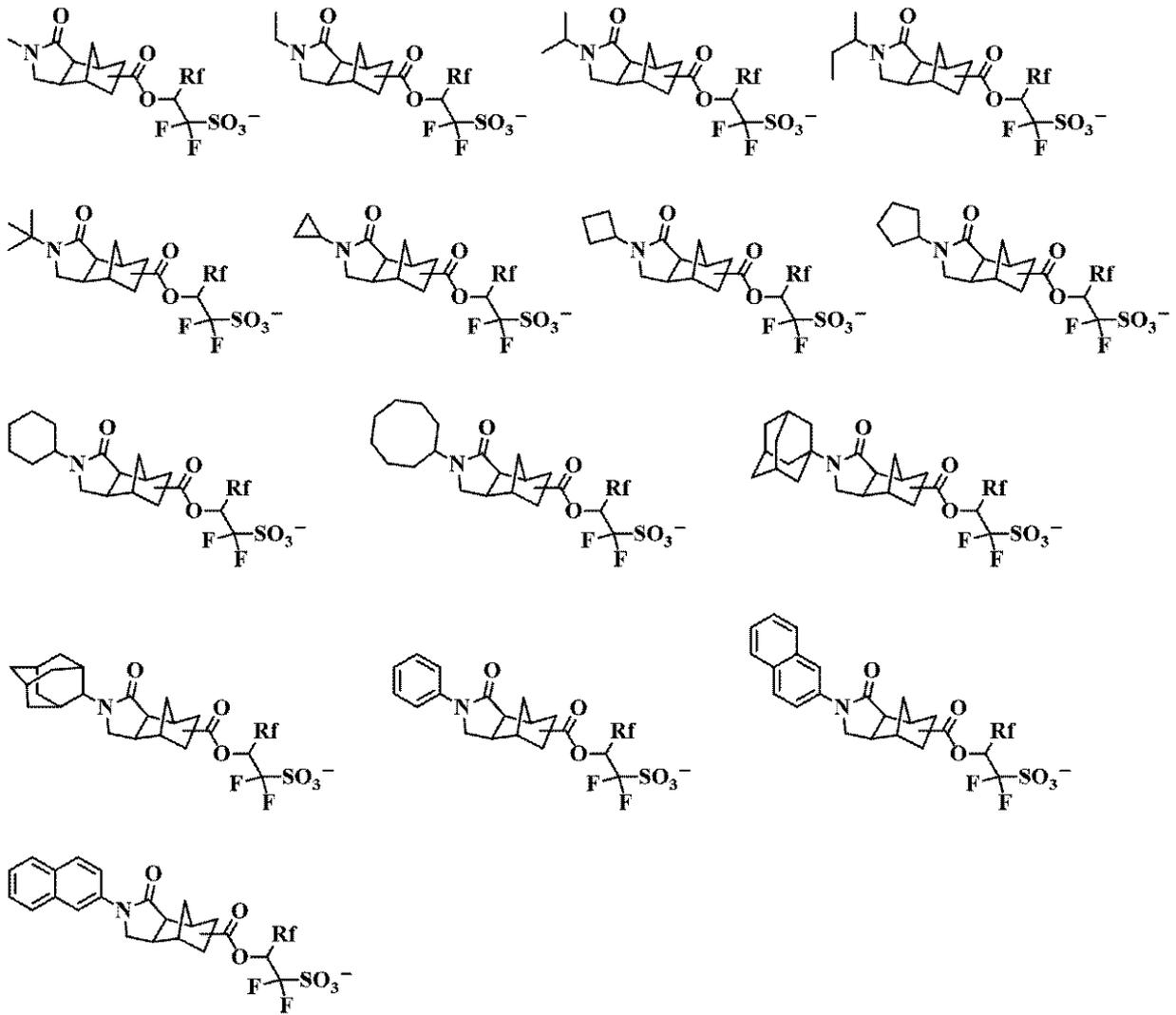
10

20

30

【 0 0 7 3 】

【化 5 7】



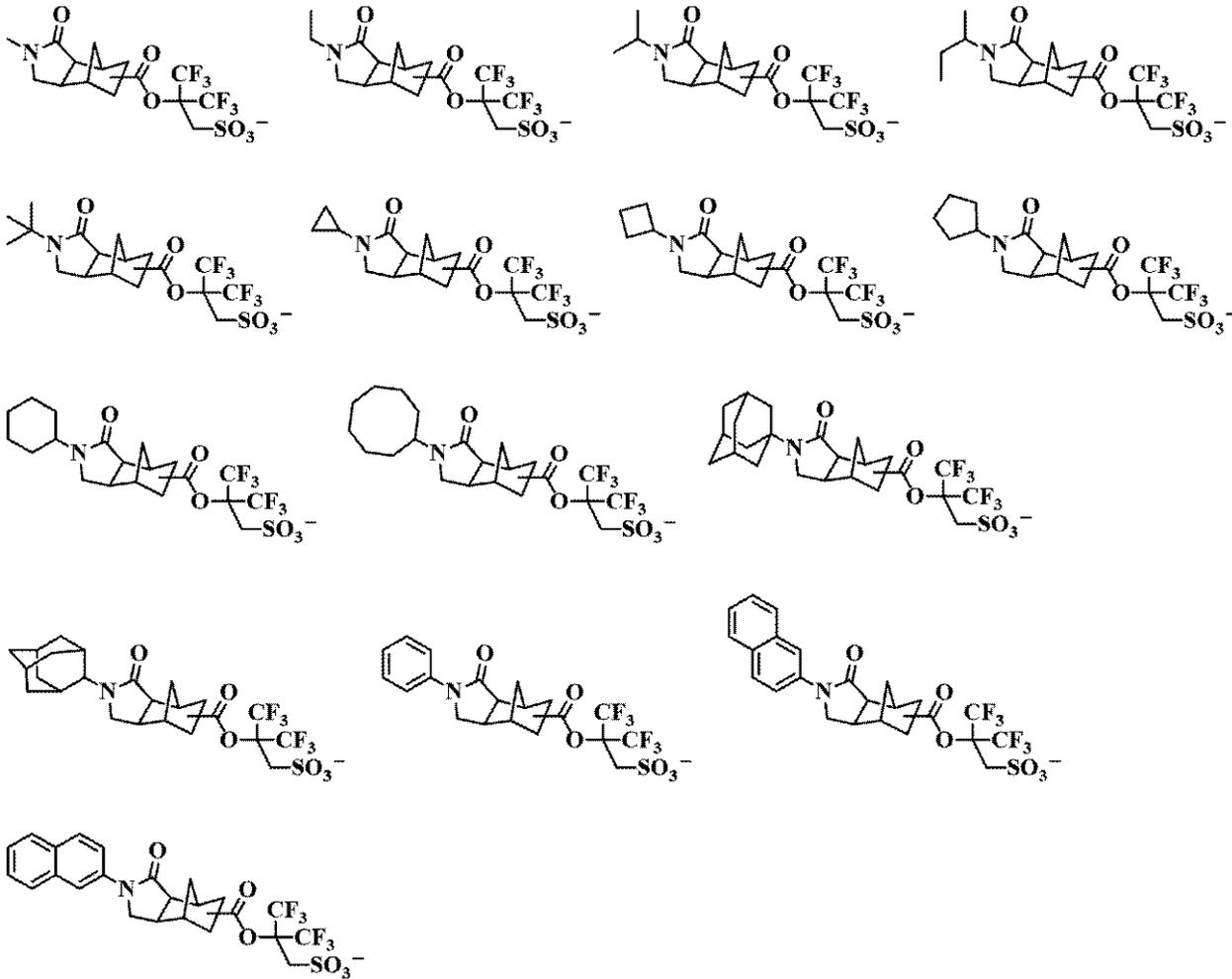
10

20

30

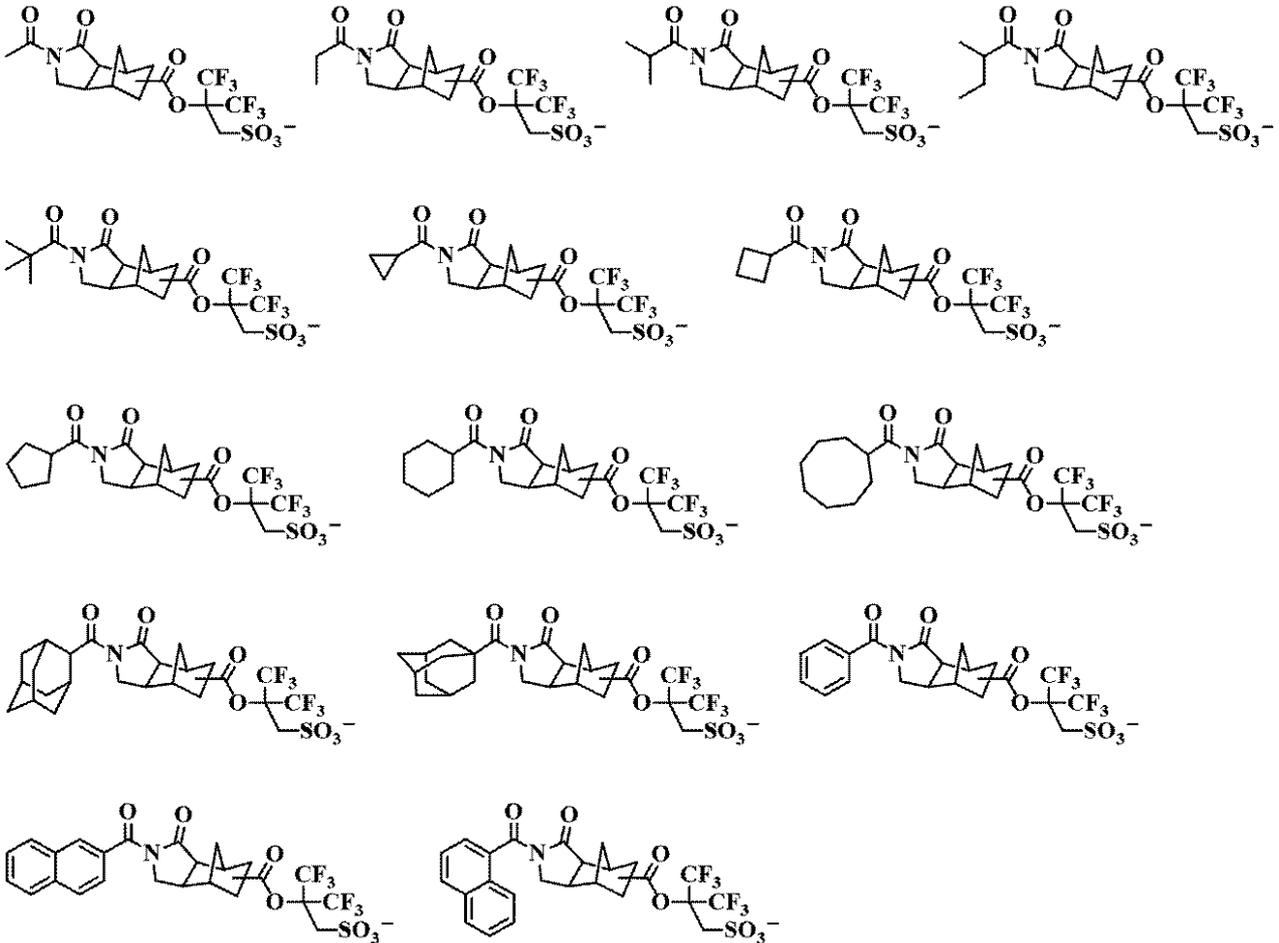
【 0 0 7 4 】

【化 5 8】



【 0 0 7 5 】

【化59】



10

20

【0076】

本発明のオニウム塩の具体的構造としては、前述したアニオンとカチオンとの任意の組み合わせが挙げられる。

【0077】

本発明のオニウム塩のアニオンの構造的な特徴として、高極性なラクタム環構造を有することが挙げられる。本発明のオニウム塩は光酸発生剤として機能するが、露光後に酸が発生すると、酸によるベース樹脂の酸不安定基の脱保護反応が進行すると共に酸が拡散していく。このとき、アニオン中にラクタム環構造を有しているため、該ラクタム環構造中の窒素原子と発生酸とが水素結合を形成する。ラクタム環中の窒素原子は、共役したカルボニル基により塩基性が低下しているため、酸を完全にトラップするには至らず、過度な酸拡散を抑制していると考えられる。この結果、適度な酸拡散長の光酸発生剤として機能し、感度を損なうことなくLWR、MEFを改善する。

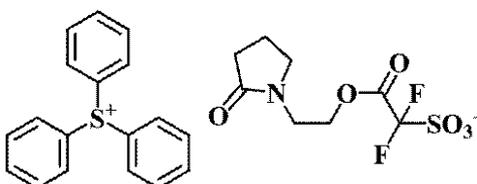
30

【0078】

本発明のオニウム塩に類似した先行技術として、特許第5756672号公報には下記酸発生剤(PAG-Z)が記載されている。

40

【化60】



PAG-Z

【0079】

本発明のオニウム塩と同様に、PAG-Z中にもラクタム環構造が含まれているが、本発明のオニウム塩との構造的な違いは、ラクタム環の窒素原子をジフルオロスルホネート

50

部位とのリンカー構造に使用している点である。その結果、発生酸と水素結合を形成し得るラクタム環中のアミド結合が分子内の内側を向いてしまい、効果的な水素結合を形成できない。また、単環のラクタム環は水溶性が高いため、このような構造ではオニウム塩全体の水溶性が高く、特に液浸露光でのリソグラフィを実施した場合、液浸水へ溶出（リーチング）する可能性がある。結果として、リソグラフィ性能の劣化、及び装置の汚染を引き起こすことがある。

【0080】

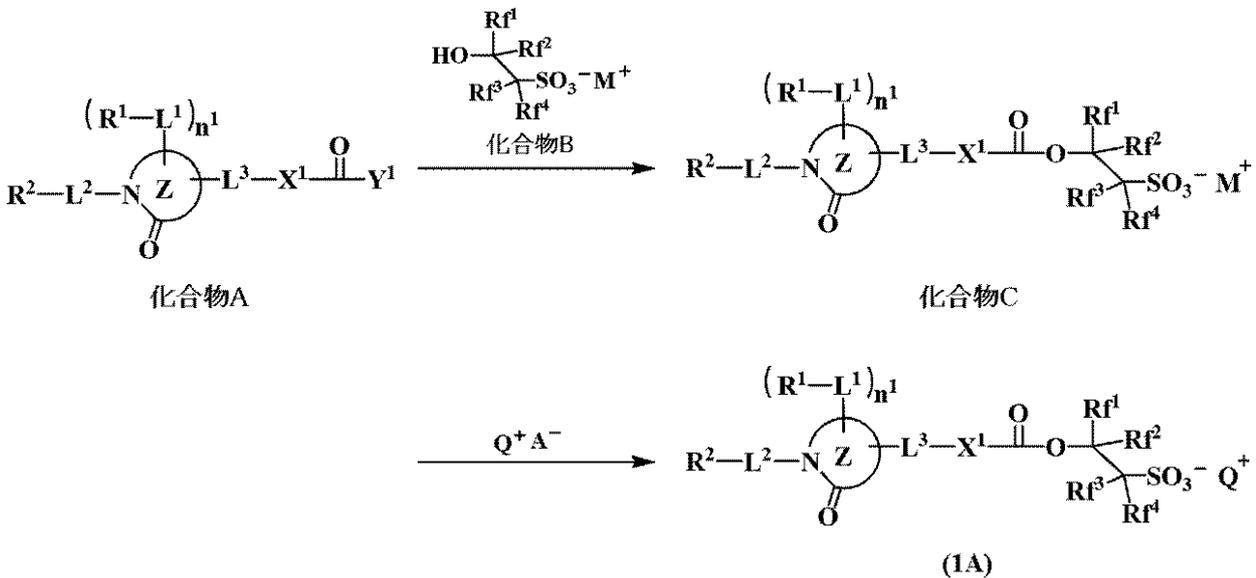
本発明のオニウム塩は、ラクタム環中の窒素原子に、ジフルオロスルホネート構造を含まない置換基を導入しているという点に特徴がある。導入する置換基としては、アシル基、又は2級若しくは3級のアルキル基が好ましい。前者の構造を導入した場合はイミド構造を形成するため、イミド構造と発生酸との間で水素結合を形成し、酸拡散を制御し得る。また、後者の構造を導入した場合はラクタム環上に嵩高い置換基を導入することになり、オニウム塩全体の構造が嵩高くなると共にラクタム環のアミド結合の電子密度も向上することから、発生酸と効果的な水素結合を形成することで酸拡散を抑制することができる。また、ラクタム環上の窒素原子に種々の置換基を導入することで水溶性を抑えながら脂溶性を適宜コントロールすることが可能であるため、液浸露光でのリソグラフィにおいても液浸水へ溶出（リーチング）を抑制することができる。

【0081】

本発明のオニウム塩は、既知の有機化学的方法を組み合わせることで合成することができる。一例として、式(1A)で表されるオニウム塩は、下記スキームAに従って製造することができる。

【化61】

スキームA



(式中、Z、R¹、R²、Rf¹～Rf⁴、L¹～L³、X¹、n¹及びQ⁺は、前記と同じ。Y¹は、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。M⁺は、対カチオンである。A⁻は、対アニオンである。)

【0082】

第一工程は、市販品、又は公知の合成方法で合成可能な化合物Aと、アルコール化合物である化合物Bとの反応により、化合物Cを得る工程である。

【0083】

第一工程において、化合物AのY¹がヒドロキシ基の場合、化合物Aのカルボキシ基と化合物Bのヒドロキシ基とエステル結合を形成する。反応は、公知の有機合成方法で行うことができる。具体的には、化合物Aと化合物Bとを1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶剤に溶解し、酸触媒の存在下で反応を行う。用いる酸触媒としては、塩酸、硝酸、

硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。反応温度は50 から用いる溶媒の沸点程度で行う。反応の進行とともに生成する水を系外に除去するか、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウム等の脱水剤を反応系中に添加することで反応の平衡を生成物側に偏らせることができる。反応時間は、シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常12~24時間程度である。反応混合物から通常の水系処理(aqueous work-up)により化合物Cを得ることができる。得られた化合物Cは、必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【0084】

化合物Aのカルボキシ基と化合物Bのヒドロキシ基とがエステル結合を形成する際、種々の縮合剤を用いることもできる。用いる縮合剤としては、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカルボジイミド、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等が挙げられるが、反応後に副生成物として生成する尿素化合物の除去のしやすさの観点から、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドを使用することが好ましい。反応は、化合物Aと化合物Bとを塩化メチレン等のハロゲン系溶剤に溶解し、縮合剤を添加して行う。反応の触媒として、4-ジメチルアミノピリジンを添加すると反応速度を向上させることができる。反応時間は、TLCで反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常12~24時間程度である。反応を停止後、必要により副生する尿素化合物を濾過で除去した後、反応液を通常の水系処理(aqueous work-up)することで化合物Cを得ることができる。得られた化合物Cは、必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【0085】

第一工程の別法として、化合物AにおいてY¹がハロゲン原子である酸ハロゲン化物を用いることもできる。カルボン酸を酸ハロゲン化物に変換する際、Xは塩素原子が望ましい。具体的には、塩化オキサリルや塩化チオニルを用いる公知の有機合成方法にて酸ハロゲン化物を調製することができる。調製した酸ハロゲン化物、化合物B、及びトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の塩を、無溶剤あるいは塩化メチレン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の溶剤に順次又は同時に加え、必要に応じ冷却あるいは加熱する等して反応を行うことができる。反応時間は、TLCで反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5~24時間程度である。反応混合物から通常の水系処理(aqueous work-up)により化合物Cを得ることができる。得られた化合物Cは、必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【0086】

第二工程は、得られた化合物CをQ⁺A⁻で表されるオニウム塩と塩交換させ、オニウム塩(1A)を得る工程である。なお、A⁻としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン又はメチル硫酸アニオンが、交換反応が定量的に進行しやすく好ましい。反応の進行は、TLCにて確認することが収率の点で望ましい。反応混合物から通常の水系処理(aqueous work-up)によりオニウム塩(1A)を得ることができる。必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【0087】

スキームAにおいて、第二工程のイオン交換は、公知の方法で容易に行うことができ、例えば特開2007-145797号公報を参考にすることができる。

【0088】

なお、スキームAによる製造方法はあくまでも一例であり、本発明のオニウム塩の製造方法は、これに限定されない。また、スキームAは、エステル化合物についての合成例であったが、当業者であれば常識の範囲内にある有機化学的方法を用いることにより、エーテル結合型やスルホン酸エステル結合、カーボネート結合あるいはカーバメート結合を有

10

20

30

40

50

するオニウム塩を合成することもできる。

【0089】

[レジスト組成物]

本発明のレジスト組成物は、

(A)式(1)で表されるオニウム塩からなる光酸発生剤を必須成分とし、その他の成分として

(B)ベース樹脂、及び

(C)有機溶剤

を含む。必要により、

(D)その他の光酸発生剤、及び

(E)クエンチャー

を含んでもよく、更に必要により、

(F)水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤

を含んでもよく、なお更に必要により、

(G)その他の成分

を含んでもよい。

【0090】

(A)成分の式(1)で表されるオニウム塩からなる光酸発生剤の配合量は、後述する

(B)ベース樹脂80質量部に対し、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。(A)成分の含有量が前記範囲であれば、感度、解像性が良好であり、レジスト膜の現像後又は剥離時において異物の問題が生じるおそれがないため好ましい。

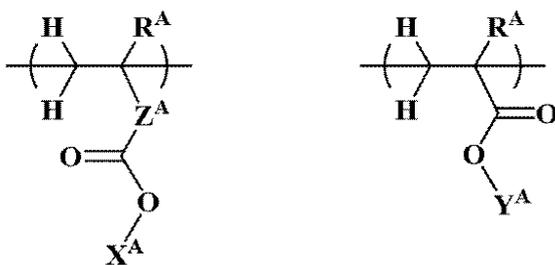
(A)成分の光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0091】

[(B)ベース樹脂]

(B)成分のベース樹脂は、下記式(a)で表される繰り返し単位及び下記式(b)で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むものである。

【化62】



(a)

(b)

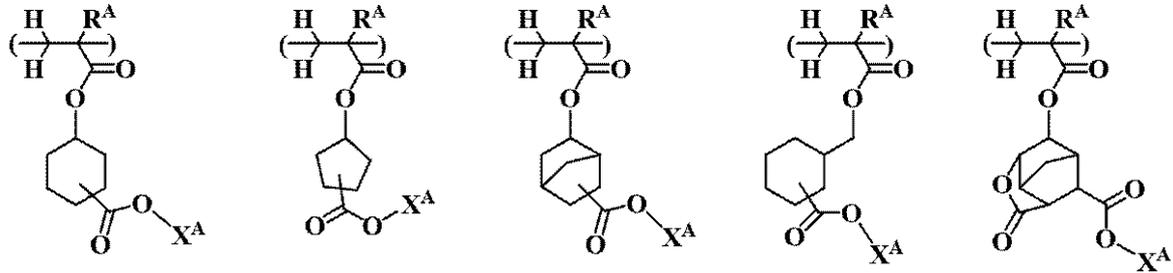
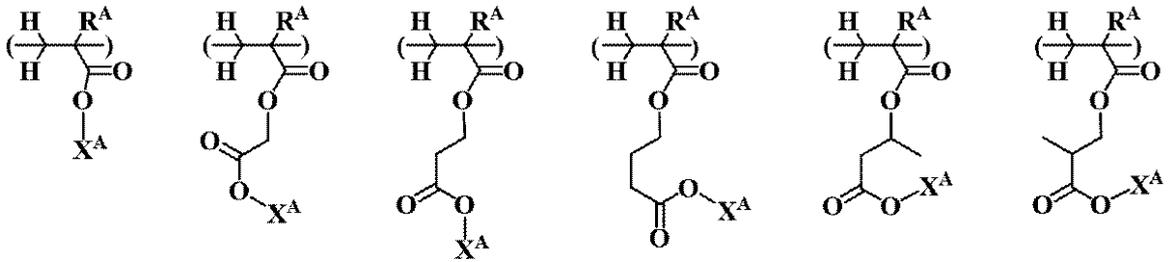
【0092】

式(a)及び(b)中、R^Aは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Z^Aは、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖)-C(=O)-O-Z'-であり、Z'は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでもよい炭素数1~10のアルカンジイル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。X^Aは、酸不安定基である。Y^Aは、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1つ以上の構造を含む極性基である。

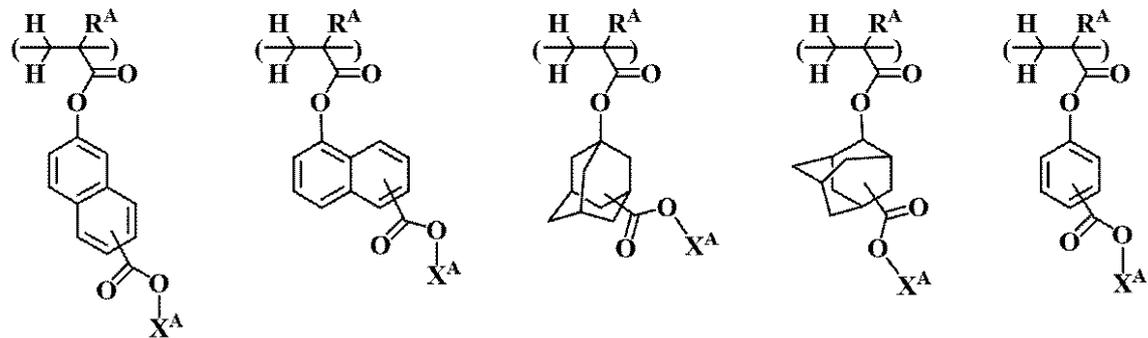
【0093】

式(a)中のZ^Aを変えた構造としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、R^A及びX^Aは、前記と同じである。

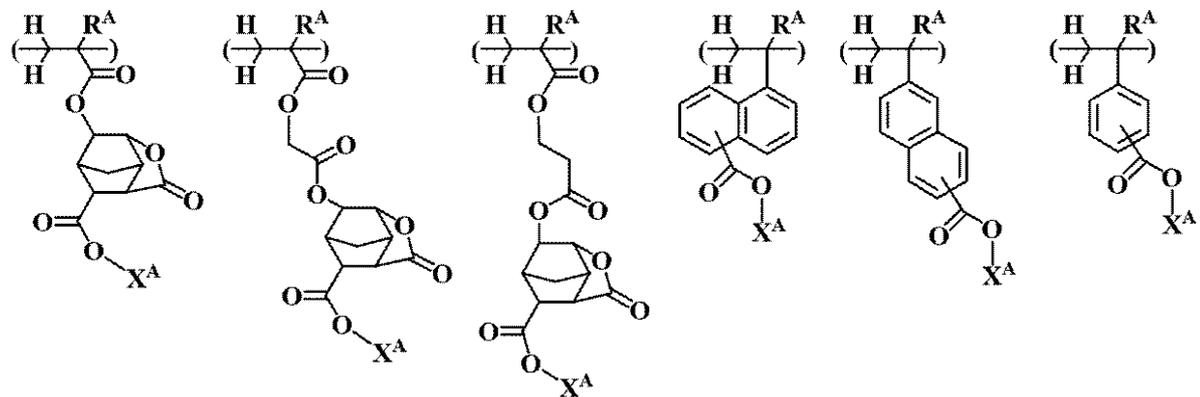
【化 6 3】



10



20



30

【0094】

式(a)で表される繰り返し単位を含むポリマーは、酸の作用で分解してカルボン酸を発生し、アルカリ可溶性となる。

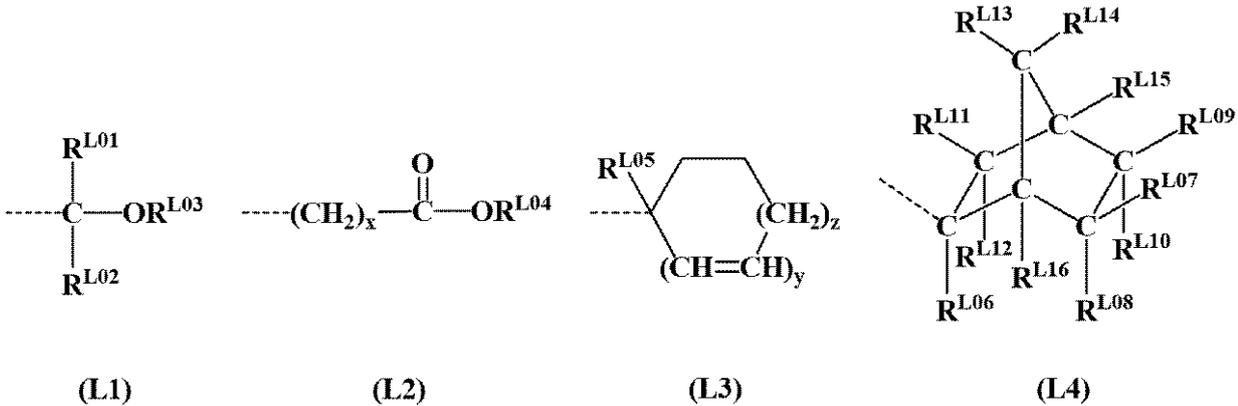
40

【0095】

酸不安定基 X^A としては特に限定されないが、例えば、下記式(L1)~(L4)から選ばれる基、炭素数4~20、好ましくは4~15の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が好ましい。

【0096】

【化 6 4】



10

(式中、破線は、結合手である。)

【0097】

式(L1)中、 $\text{R}^{\text{L}01}$ 及び $\text{R}^{\text{L}02}$ は、水素原子、又は炭素数1~18、好ましくは1~10のアルキル基である。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、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、アダマンチル基等が挙げられる。

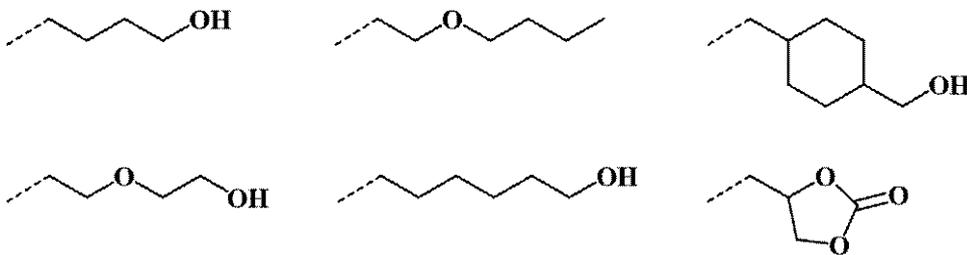
【0098】

$\text{R}^{\text{L}03}$ は、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~18、好ましくは1~10の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等で置換されたもの、これらの炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子含有基で置換されたもの等が挙げられる。前記アルキル基としては、 $\text{R}^{\text{L}01}$ 及び $\text{R}^{\text{L}02}$ で表されるアルキル基として前述したものと同様のものが挙げられる。また、置換アルキル基としては、以下に示す基等が挙げられる。

20

【0099】

【化 6 5】



30

(式中、破線は、結合手である。)

【0100】

$\text{R}^{\text{L}01}$ と $\text{R}^{\text{L}02}$ と、 $\text{R}^{\text{L}01}$ と $\text{R}^{\text{L}03}$ と、又は $\text{R}^{\text{L}02}$ と $\text{R}^{\text{L}03}$ とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子や酸素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に關与する $\text{R}^{\text{L}01}$ 、 $\text{R}^{\text{L}02}$ 及び $\text{R}^{\text{L}03}$ は、それぞれ炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基である。

40

【0101】

式(L2)中、 $\text{R}^{\text{L}04}$ は、炭素数4~20、好ましくは4~15の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基、又は式(L1)で表される基である。前記3級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペ

50

ンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。前記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。前記オキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソラン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-5-イル基等が挙げられる。xは、0~6の整数である。

【0102】

式(L3)中、 R^{L05} は、置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基である。前記置換されていてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの基の水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されたもの等が挙げられる。前記置換されていてもよいアリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、これらの基の水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されたもの等が挙げられる。yは0又は1、zは0~3の整数であり、 $2y+z=2$ 又は3である。

10

20

【0103】

式(L4)中、 R^{L06} は、置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基である。前記アルキル基及びアリール基の具体例としては、それぞれ R^{L05} で表されるものとして説明したものと同様のものが挙げられる。

【0104】

$R^{L07} \sim R^{L16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換されていてもよい炭素数1~15の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等で置換されたもの等が挙げられる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は、これらから選ばれる2個が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L07} と R^{L10} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には、環の形成に参与する基は炭素数1~15の2価炭化水素基である。前記2価炭化水素基としては、前記1価炭化水素基として挙げたものから水素原子を1個除いたもの等が挙げられる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は、隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 、 R^{L14} と R^{L15} 等)。

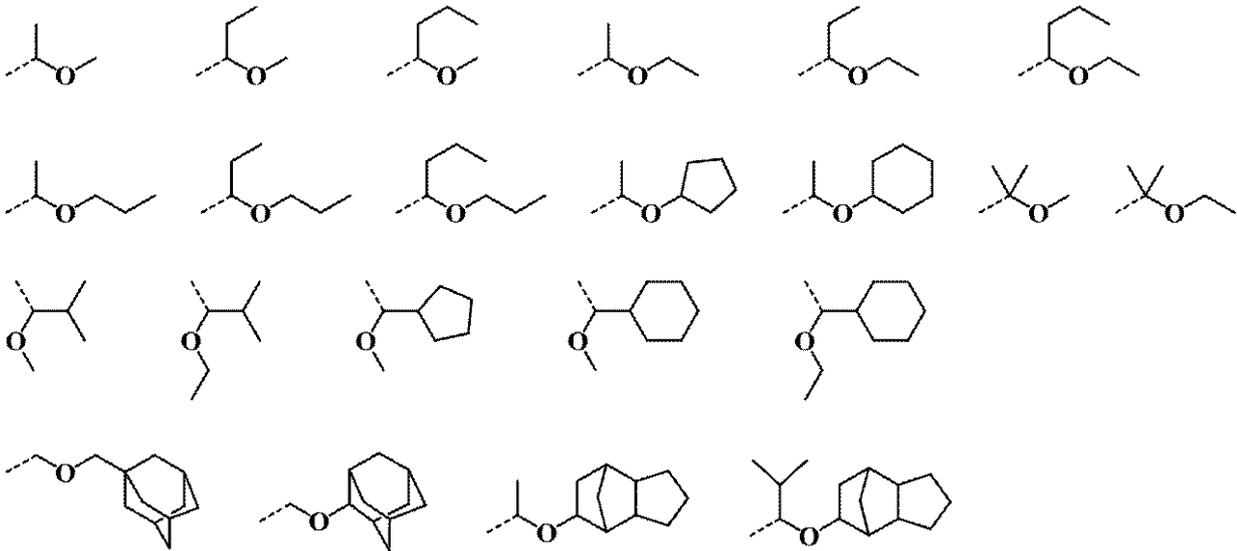
30

40

【0105】

式(L1)で表される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。

【化 6 6】



10

(式中、破線は、結合手である。)

【0106】

式(L1)で表される酸不安定基のうち環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

20

【0107】

式(L2)で表される酸不安定基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

30

【0108】

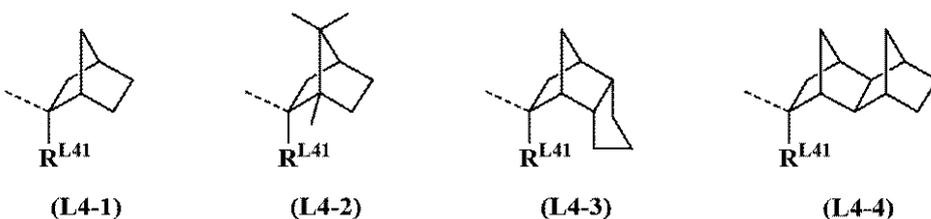
式(L3)で表される酸不安定基としては、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-n-プロピルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-n-ブチルシクロペンチル基、1-sec-ブチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-(4-メトキシ-n-ブチル)シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル基、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル基、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル基、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル基等が挙げられる。

40

【0109】

式(L4)で表される酸不安定基としては、下記式(L4-1)~(L4-4)で表される基が特に好ましい。

【化 6 7】



50

【0110】

式(L4-1)~(L4-4)中、破線は、結合位置及び結合方向を表す。R^{L41}は、それぞれ独立に、炭素数1~10の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基等が挙げられる。

【0111】

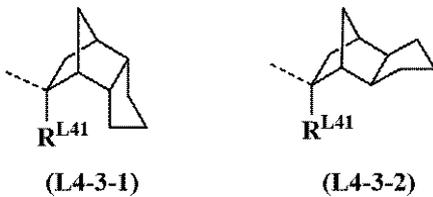
式(L4-1)~(L4-4)で表される基には、立体異性体(エナンチオマー又はジアステレオマー)が存在し得るが、式(L4-1)~(L4-4)をもってこれらの立体異性体の全てを代表して表す。酸不安定基X^Aが式(L4)で表される基である場合は、複数の立体異性体が含まれていてもよい。

10

【0112】

例えば、式(L4-3)は、下記式(L4-3-1)及び(L4-3-2)で表される基から選ばれる1種又は2種の混合物を代表して表すものとする。

【化68】



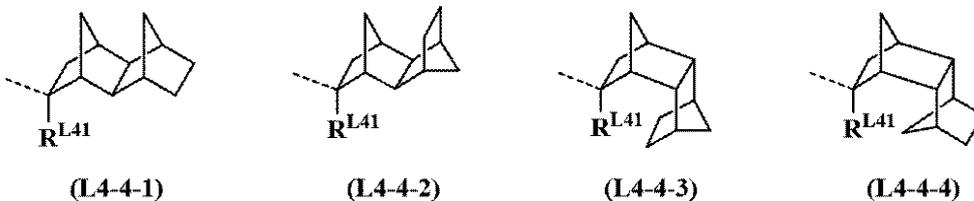
20

(式中、R^{L41}は、前記と同じ。)

【0113】

また、式(L4-4)は、下記式(L4-4-1)~(L4-4-4)で表される基から選ばれる1種又は2種以上の混合物を代表して表すものとする。

【化69】



30

(式中、R^{L41}は、前記と同じ。)

【0114】

式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)は、それらのエナンチオマー及びエナンチオマーの混合物をも代表して表すものとする。

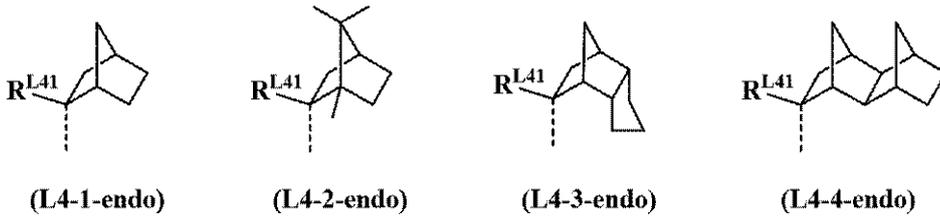
【0115】

なお、式(L4-1)~(L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2)、及び式(L4-4-1)~(L4-4-4)の結合方向が、それぞれビスクロ[2.2.1]ヘプタン環に対してexo側であることによって、酸触媒脱離反応における高反応性が実現される(特開2000-336121号公報参照)。ビスクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有する3級exo-アルキル基を置換基とする単量体の製造において、下記式(L4-1-endo)~(L4-4-endo)で表されるendo-アルキル基で置換された単量体を含む場合があるが、良好な反応性の実現のためにはexo比率が50モル%以上であることが好ましく、exo比率が80モル%以上であることが更に好ましい。

40

【0116】

【化70】

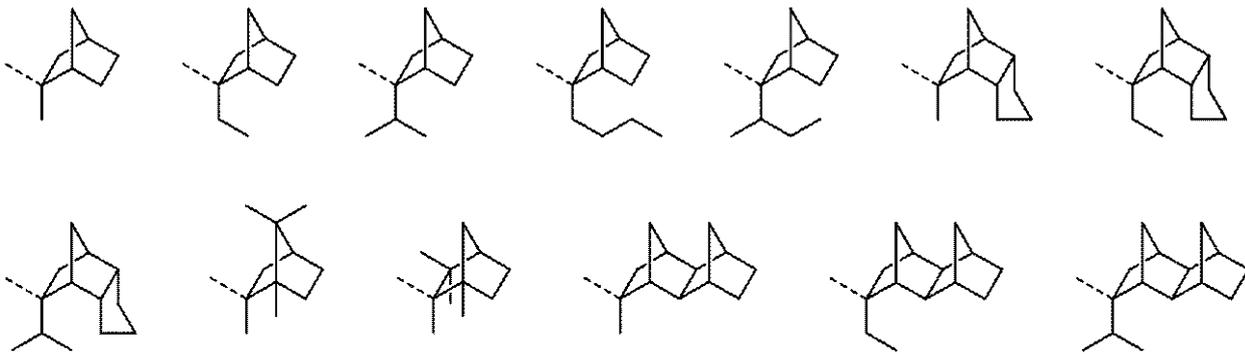


(式中、 R^{L41} は、前記と同じ。)

【0117】

式(L4)で表される酸不安定基としては、以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されない。 10

【化71】



20

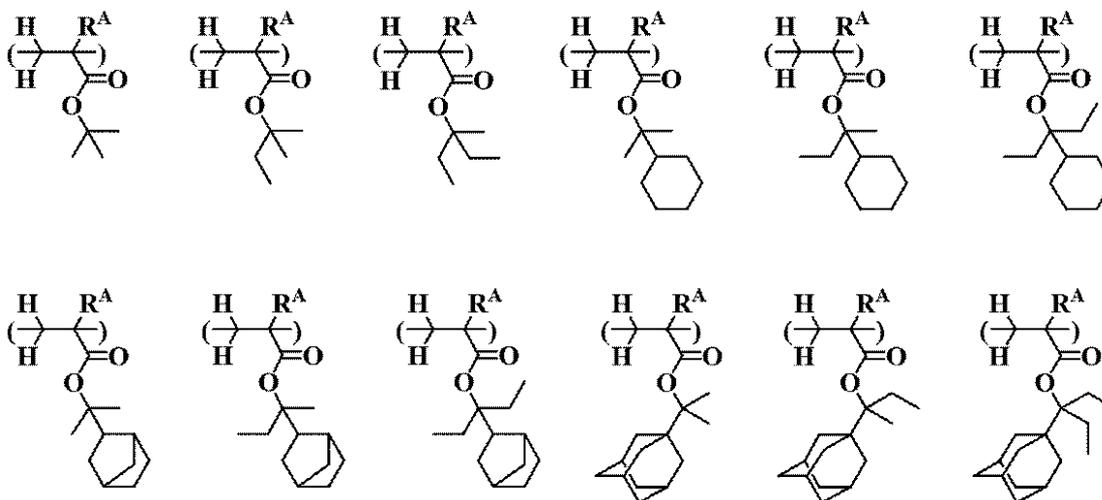
【0118】

また、 X^A で表される炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のアルキル基であるトリアルキルシリル基、及び炭素数4~20のオキソアルキル基としては、それぞれ R^{L04} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0119】

式(a)で表される繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

【化72】

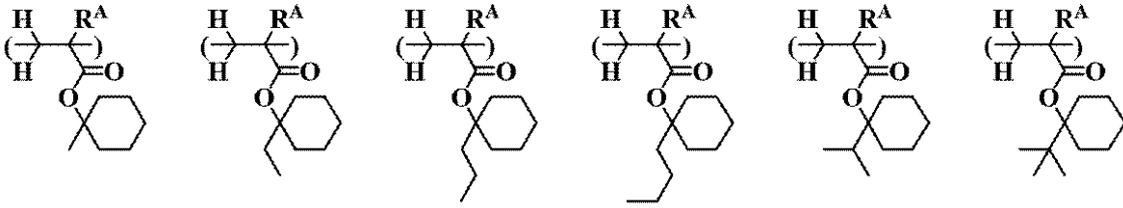
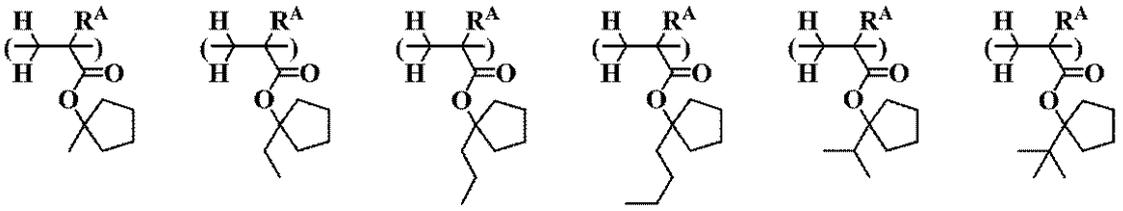


30

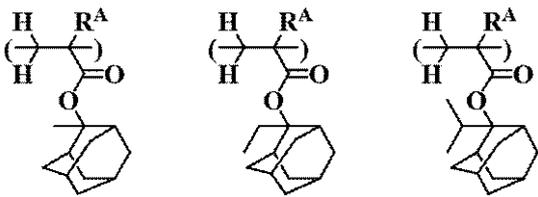
40

【0120】

【化 7 3】



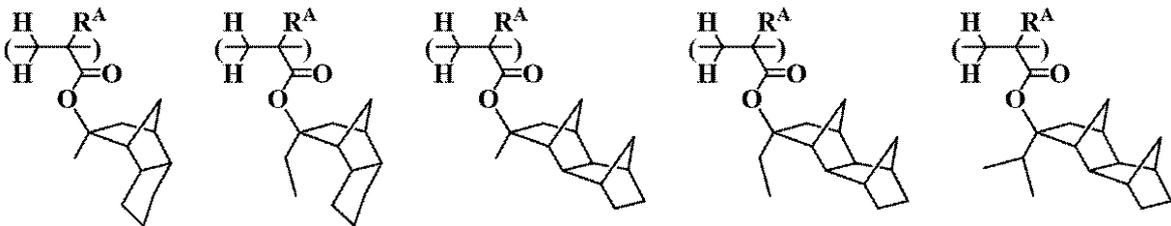
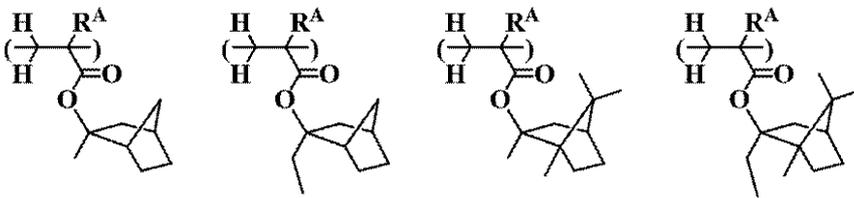
10



20

【 0 1 2 1】

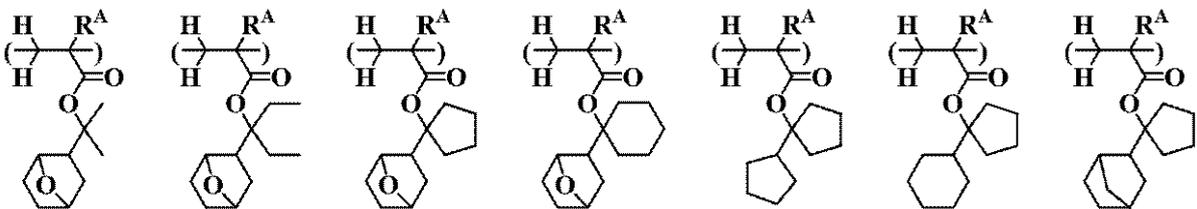
【化 7 4】



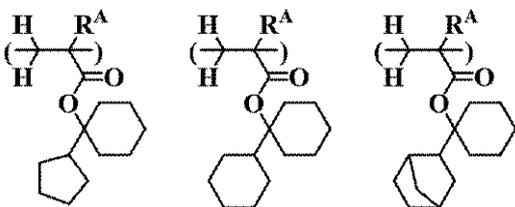
30

【 0 1 2 2】

【化 7 5】



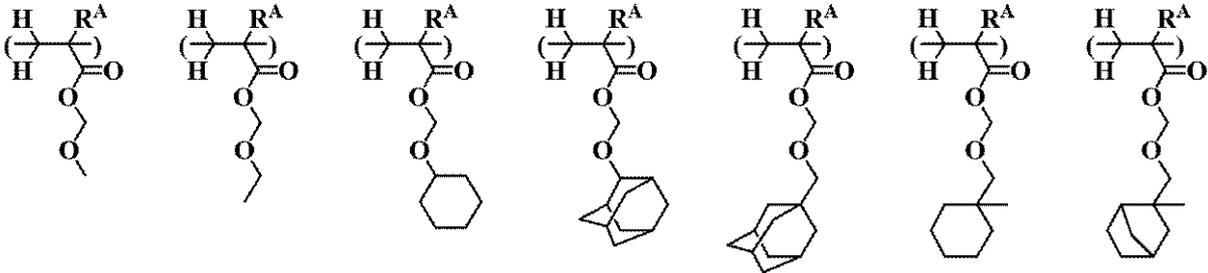
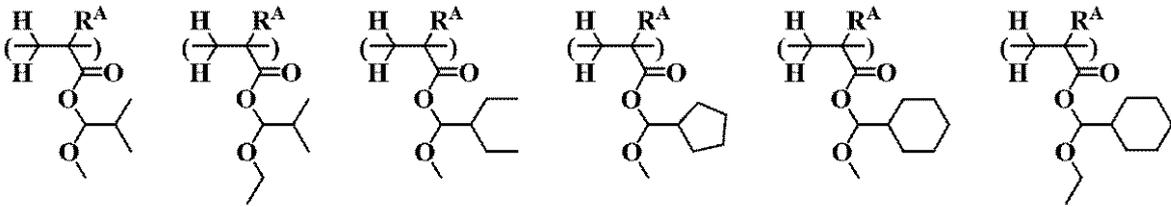
40



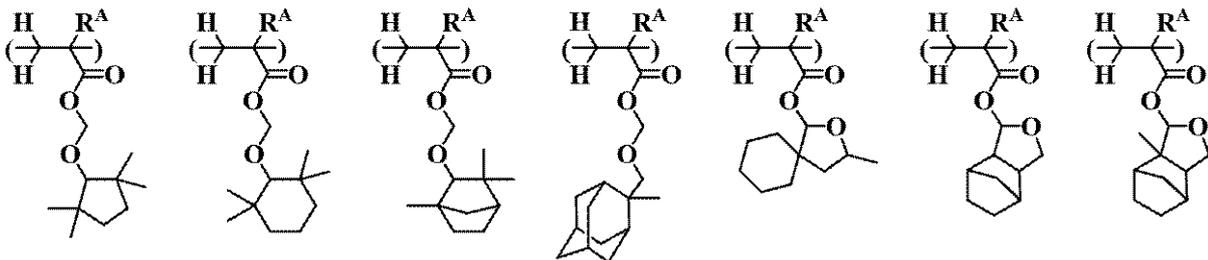
50

【 0 1 2 3 】

【 化 7 6 】



10



20

【 0 1 2 4 】

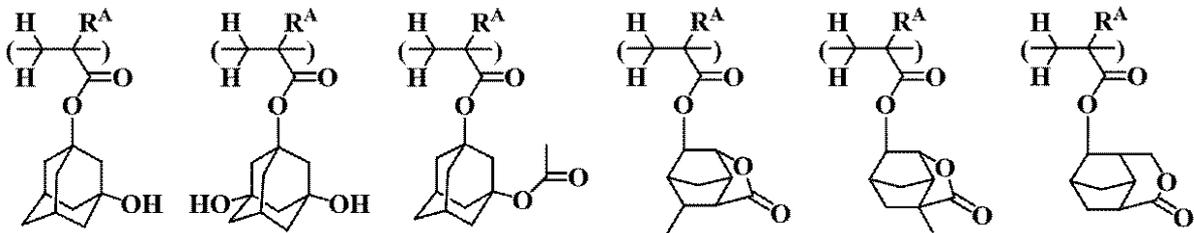
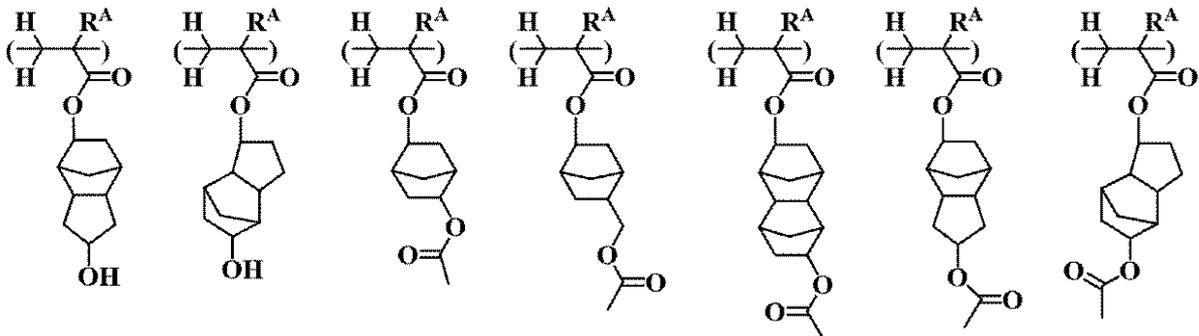
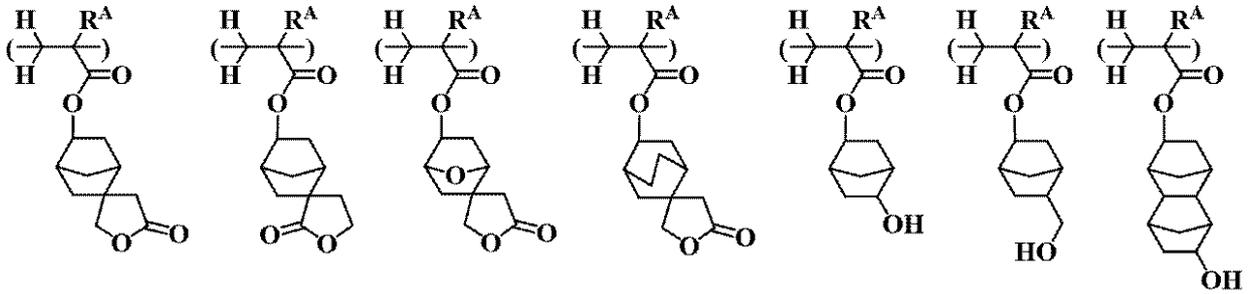
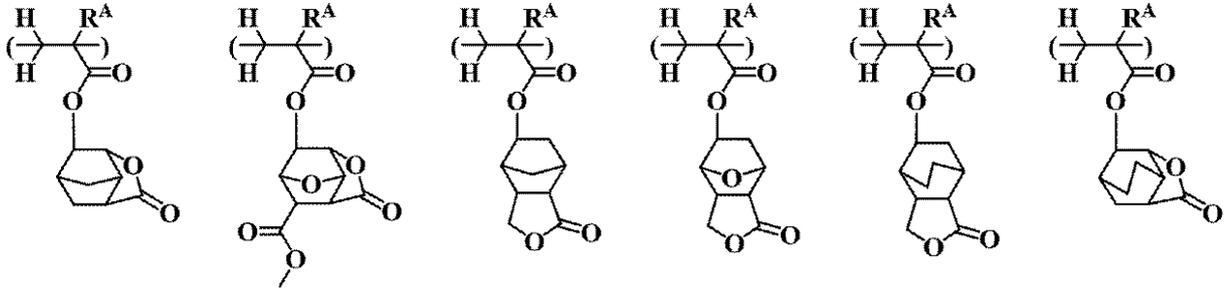
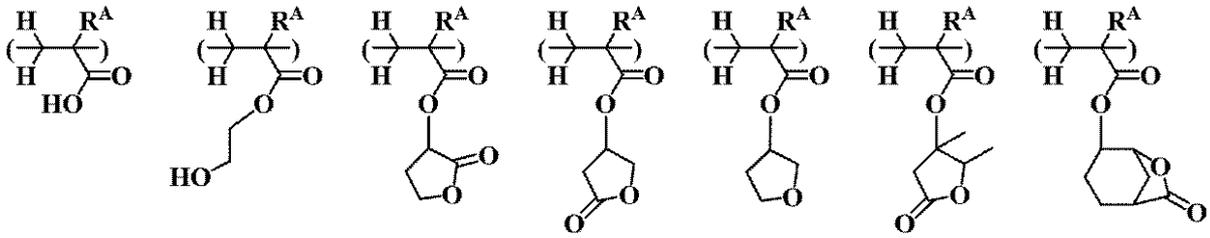
なお、これらの具体例は Z^A が単結合の場合であるが、 Z^A が単結合以外の場合においても同様の酸不安定基と組み合わせることができる。 Z^A が単結合以外のものである場合の具体例は、前述したとおりである。

【 0 1 2 5 】

30

式 (b) で表される繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^A は、前記と同じである。

【化 7 7】



【 0 1 2 6 】

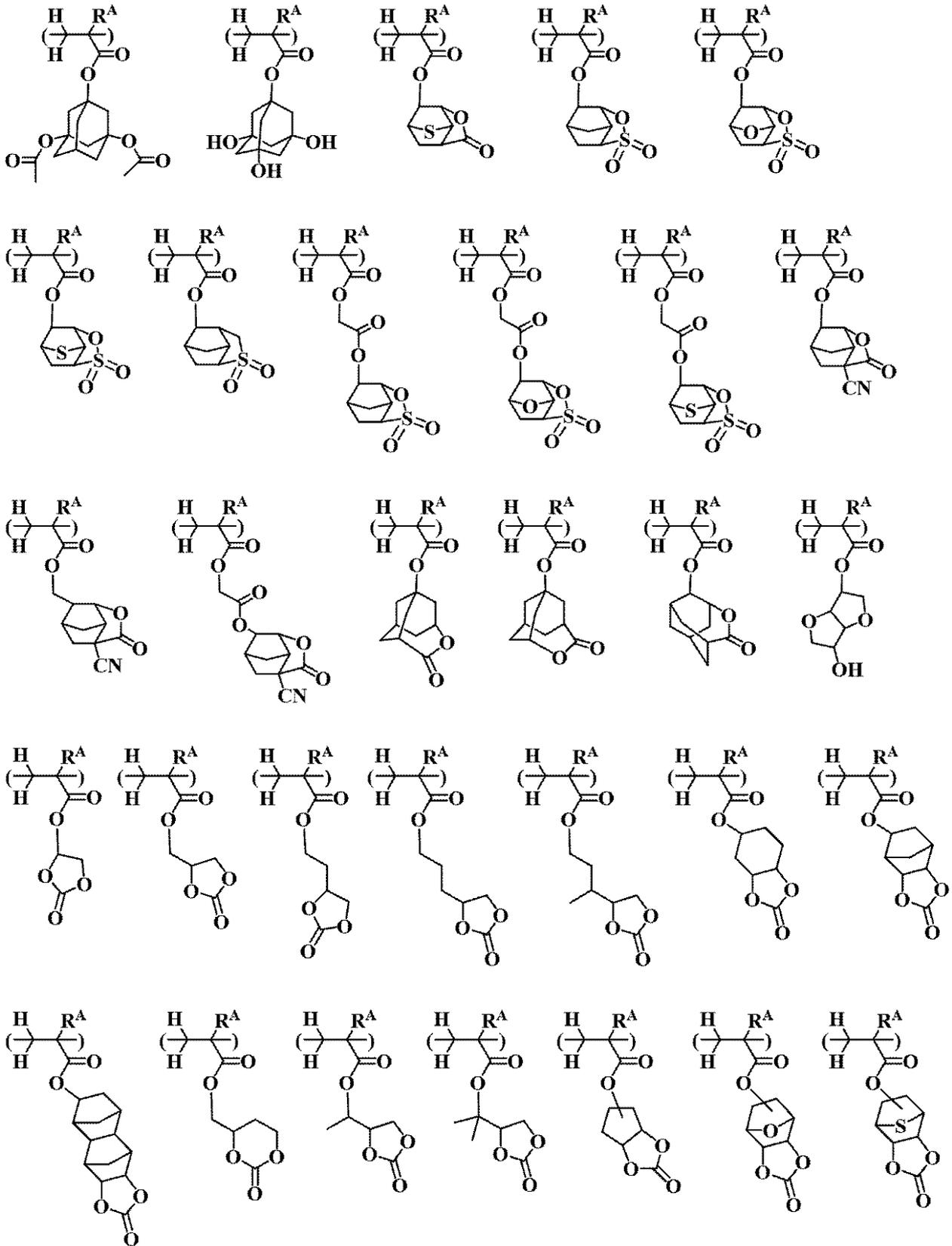
10

20

30

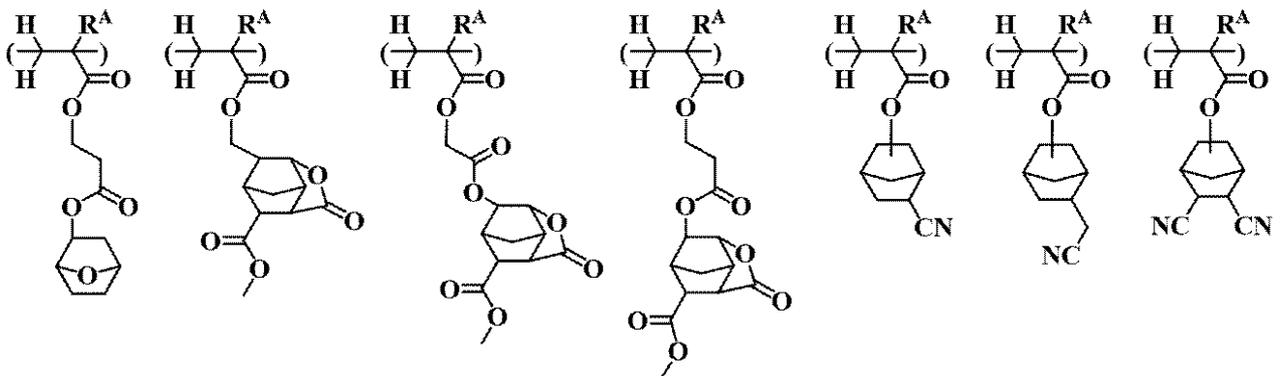
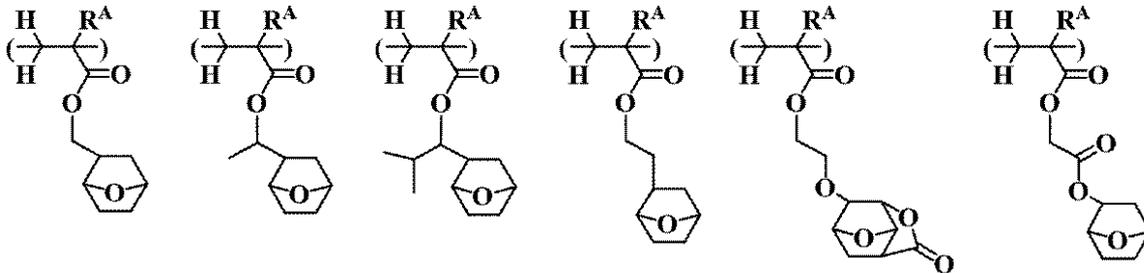
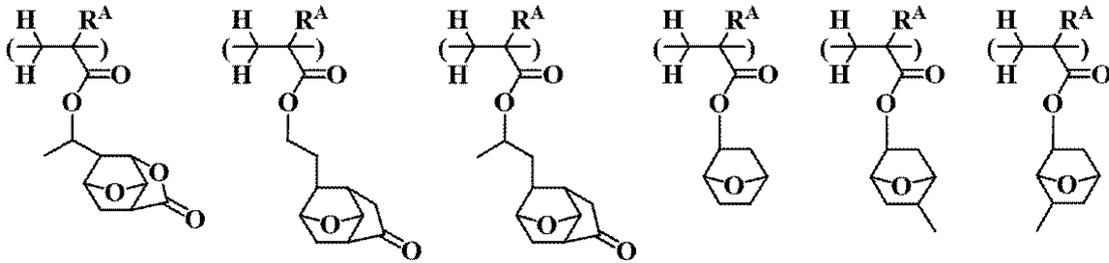
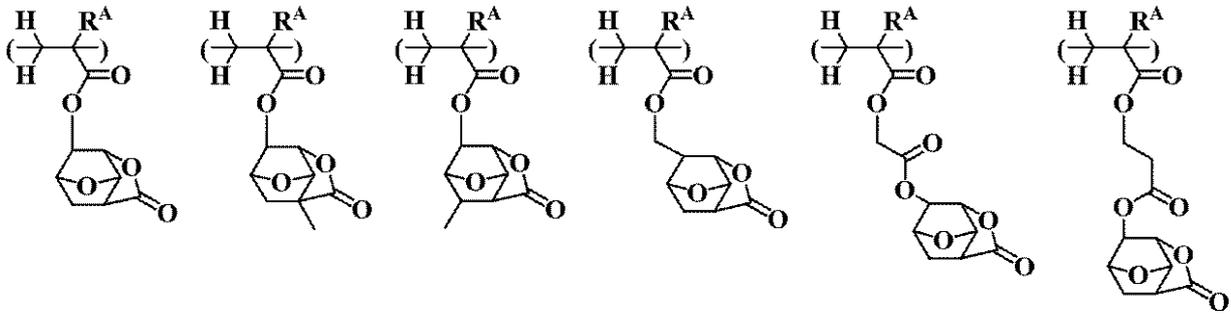
40

【化 7 8】

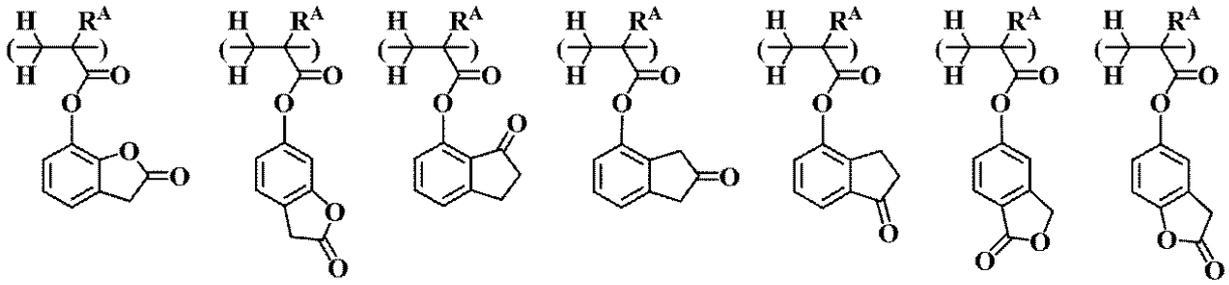


【 0 1 2 7】

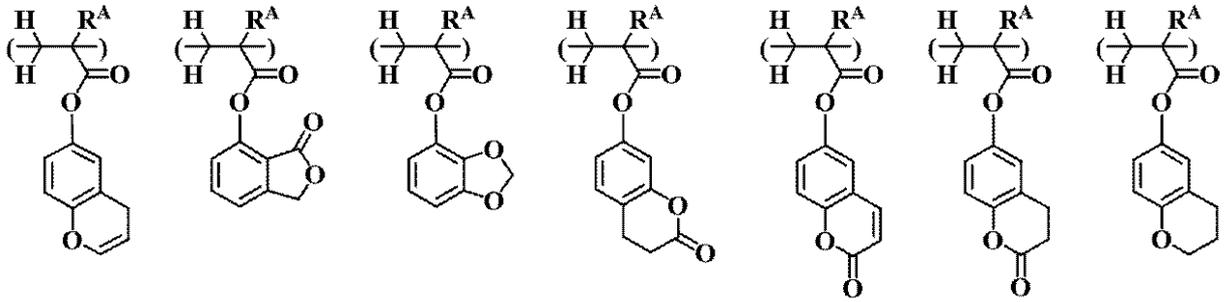
【化 7 9】



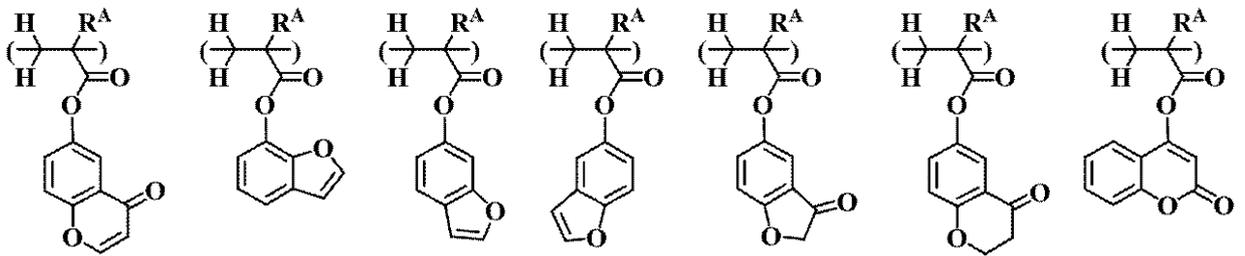
【化 8 0】



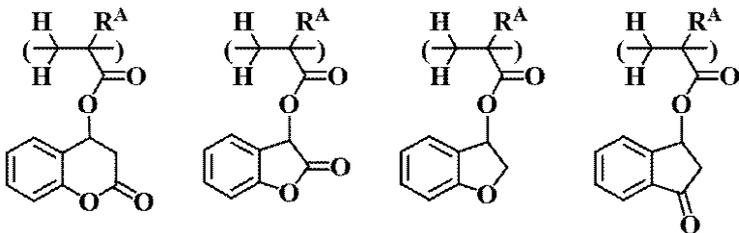
10



20

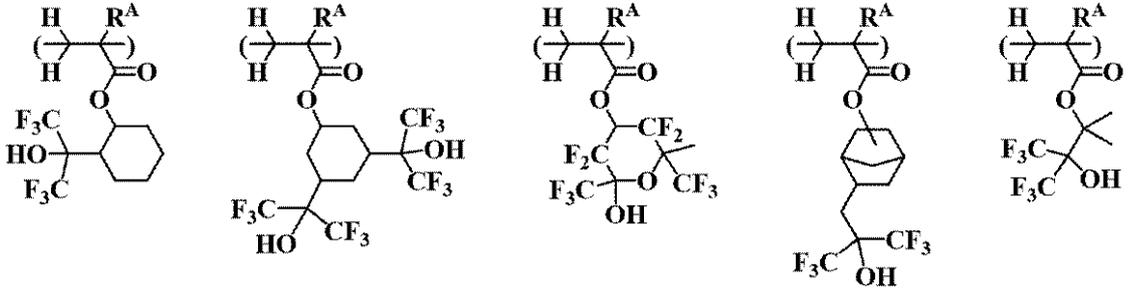
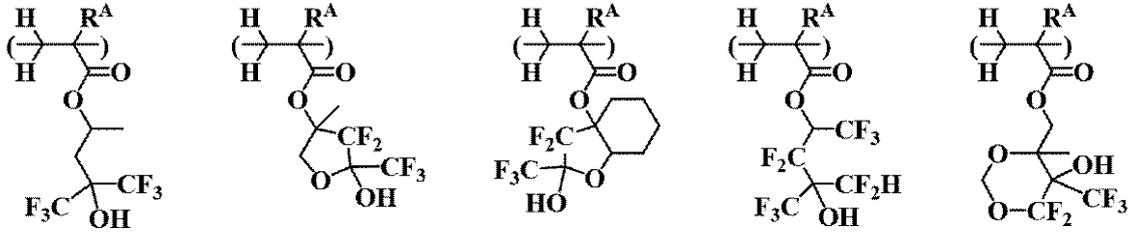


30

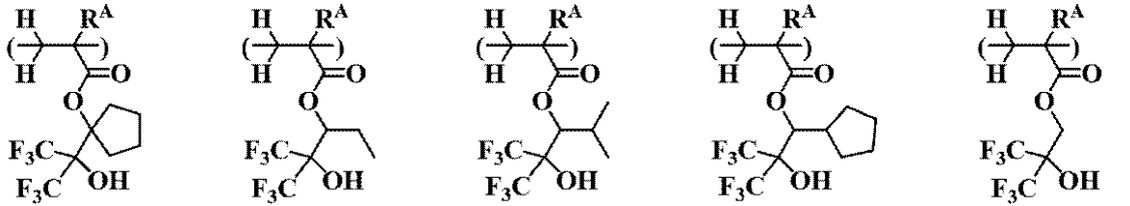


【 0 1 2 9】

【化 8 1】



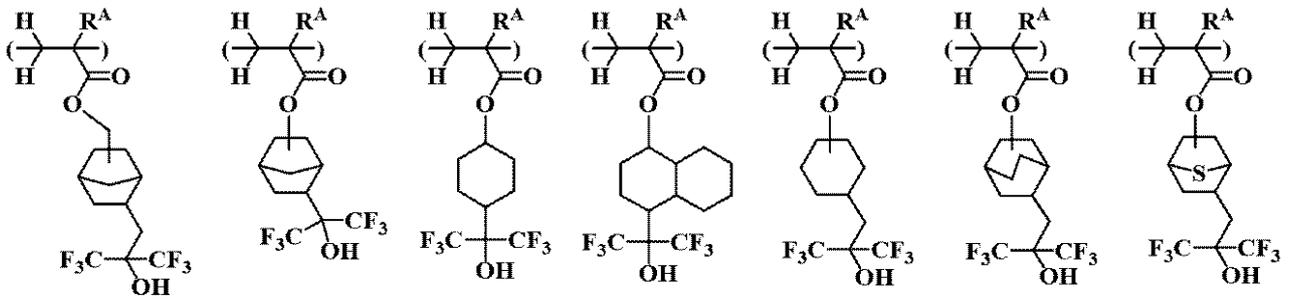
10



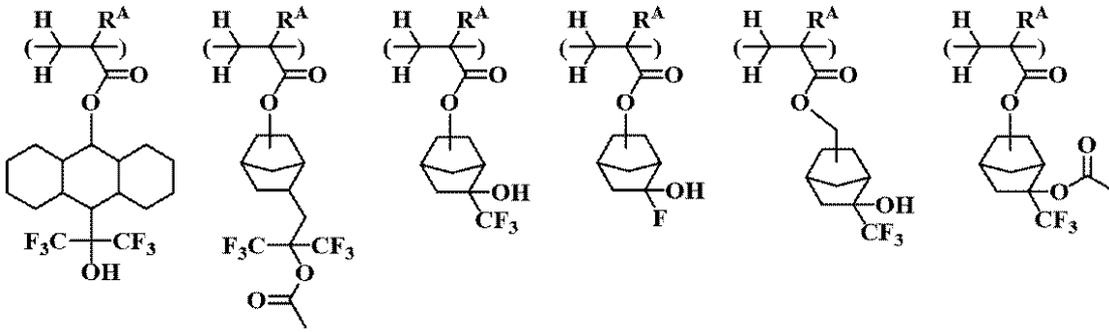
20

【 0 1 3 0 】

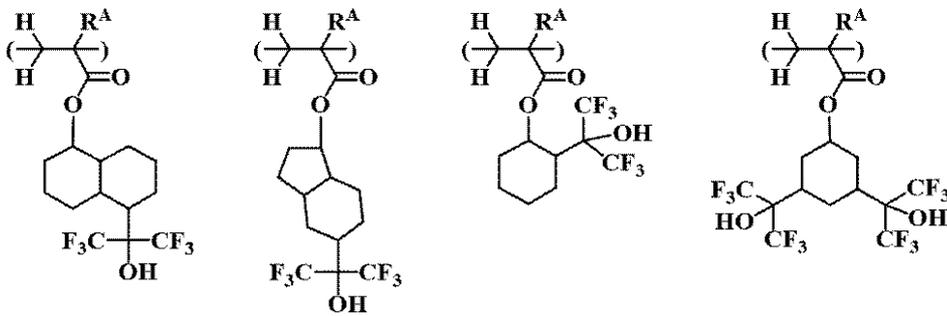
【化 8 2】



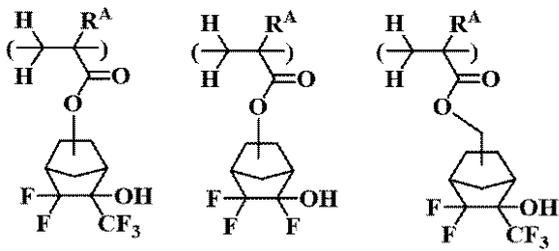
10



20

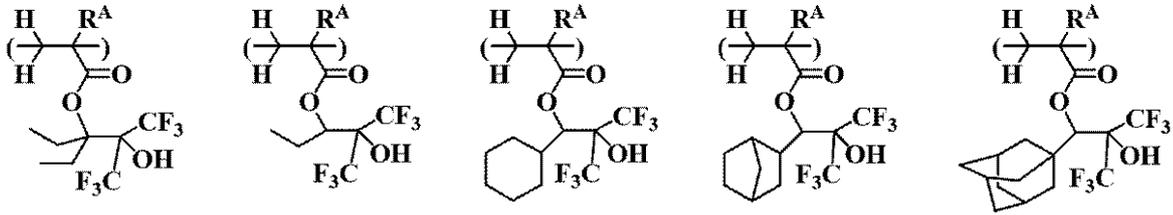
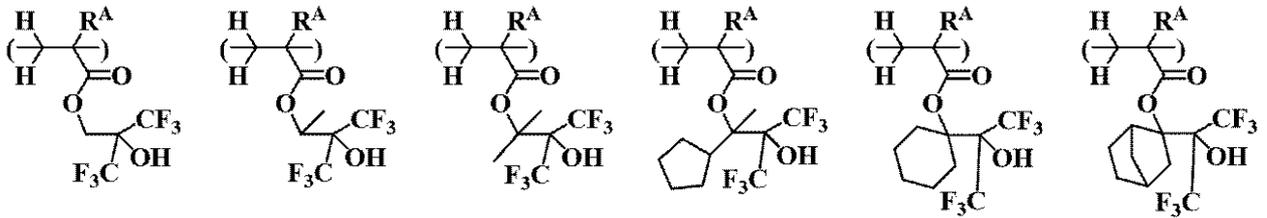


30

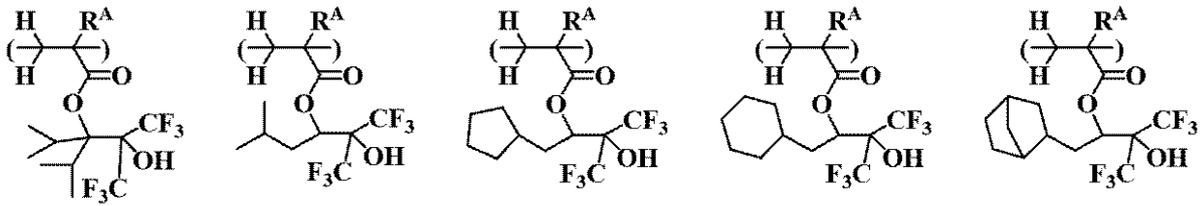


【 0 1 3 1 】

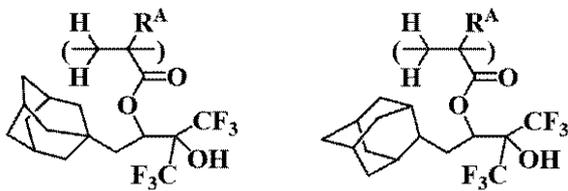
【化 8 3】



10

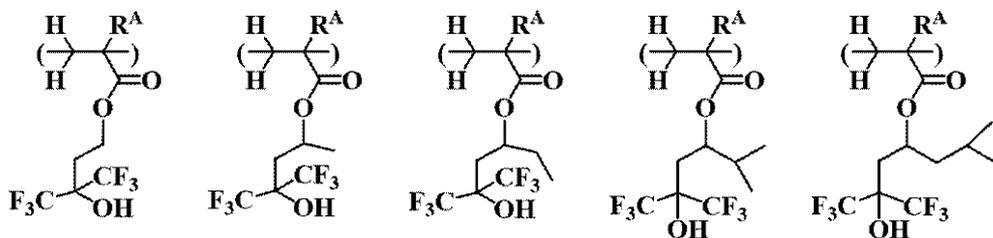
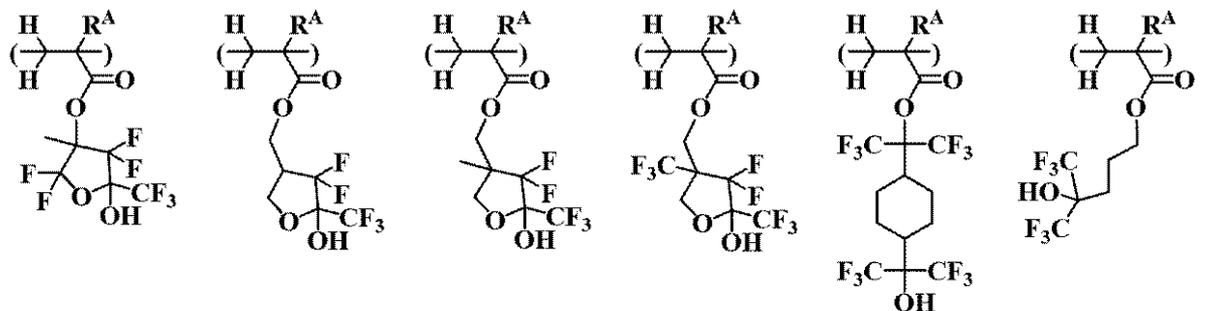
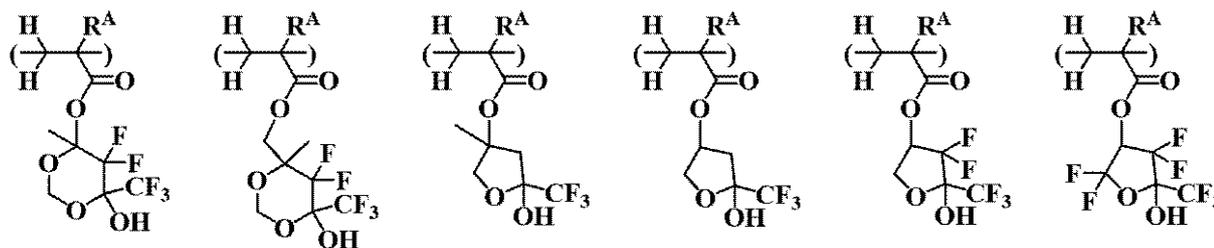
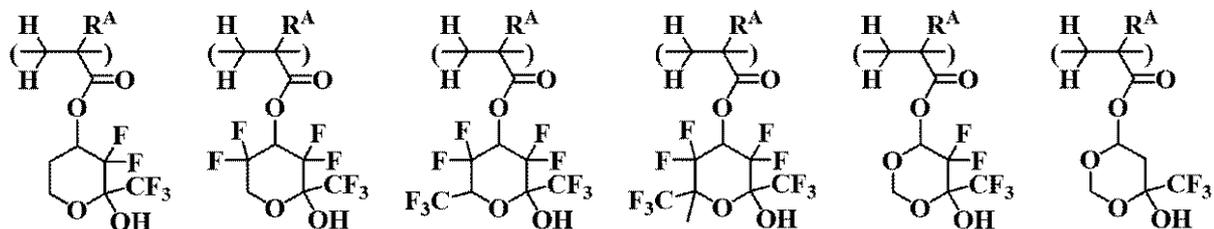
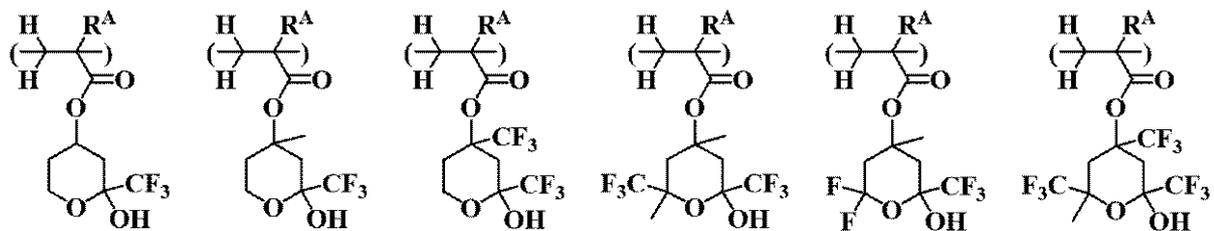


20



【 0 1 3 2 】

【化 8 4】



【 0 1 3 3 】

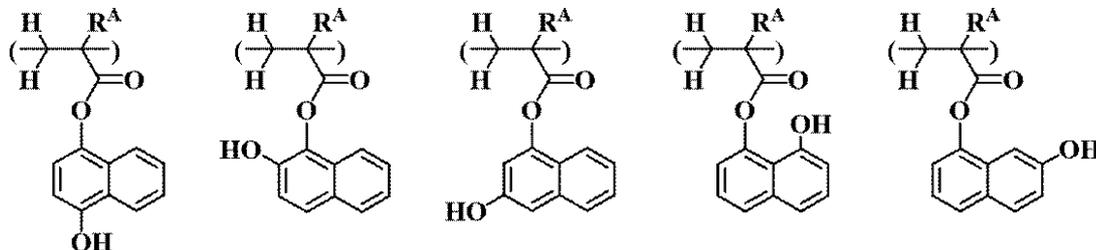
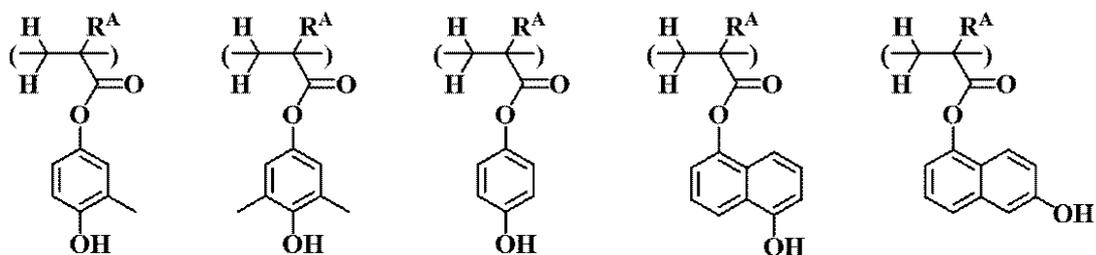
10

20

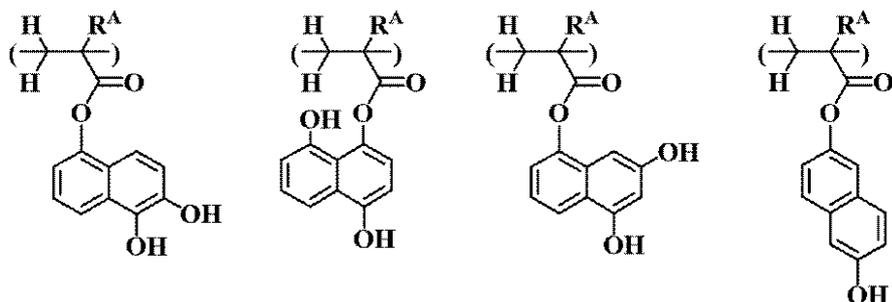
30

40

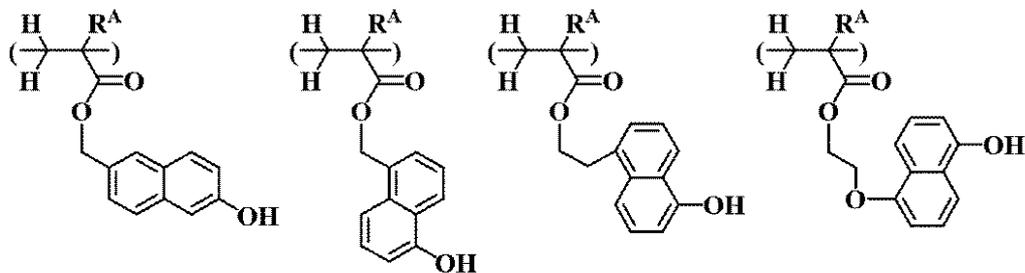
【化 8 5】



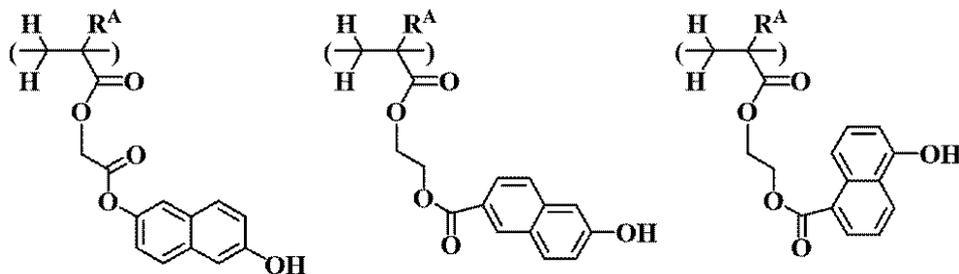
10



20



30



40

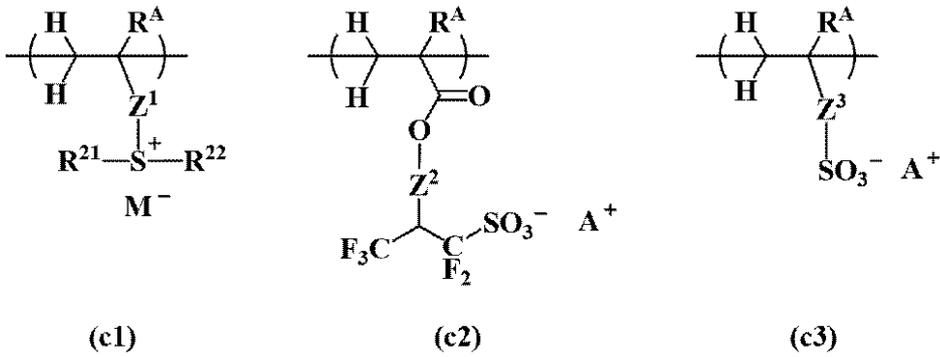
【 0 1 3 4 】

式 (b) で表される繰り返し単位としては、ラクトン環を極性基として有するものが最も好ましい。

【 0 1 3 5 】

前記ポリマーは、更に、下記式 (c 1) ~ (c 3) で表される繰り返し単位から選ばれた少なくとも 1 種を含んでもよい。

【化 8 6】



10

【0136】

式(c1)~(c3)中、R^Aは、前記と同じ。Z¹は、単結合、フェニレン基、-O-Z¹¹-、-C(=O)-O-Z¹¹-又は-C(=O)-NH-Z¹¹-である。Z¹¹は、炭素数1~20のアルカンジイル基、炭素数2~20のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基(-CO-)、エステル結合(-COO-)、エーテル結合(-O-)又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。Z²は、単結合、又は-Z²¹-C(=O)-O-である。Z²¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。Z³は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、-O-Z³¹-、-C(=O)-O-Z³¹-又は-C(=O)-NH-Z³¹-である。Z³¹は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

20

【0137】

式(c1)中、R²¹及びR²²は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。また、R²¹とR²²とは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

【0138】

R²¹及びR²²で表される1価炭化水素基としては、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、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、チエニル基等のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられるが、アリール基が好ましい。前記1価炭化水素基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

30

40

【0139】

式(c1)中、M⁻で表される非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルキルスルホネートイオン；トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン；メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルキルスルホネートイオン；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドイオン、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミドイオン等のイミド酸イオン；トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドイオン、トリス(パ

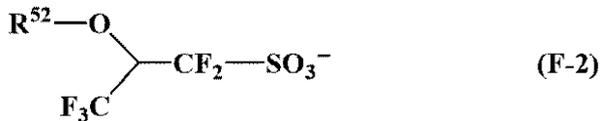
50

ーフルオロエチルスルホニル)メチドイオン等のメチド酸イオン等が挙げられる。

【0140】

更に、前記非求核性対向イオンとして、下記式(F-1)で表される位がフッ素原子で置換されたスルホン酸アニオン及び下記式(F-2)で表される位及び位がフッ素原子で置換されたスルホン酸アニオンが挙げられる。

【化87】



10

【0141】

式(F-1)中、 R^{51} は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、又は炭素数6~20のアリール基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、ラクトン環又はフッ素原子を含んでいてもよい。前記アルキル基及びアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【0142】

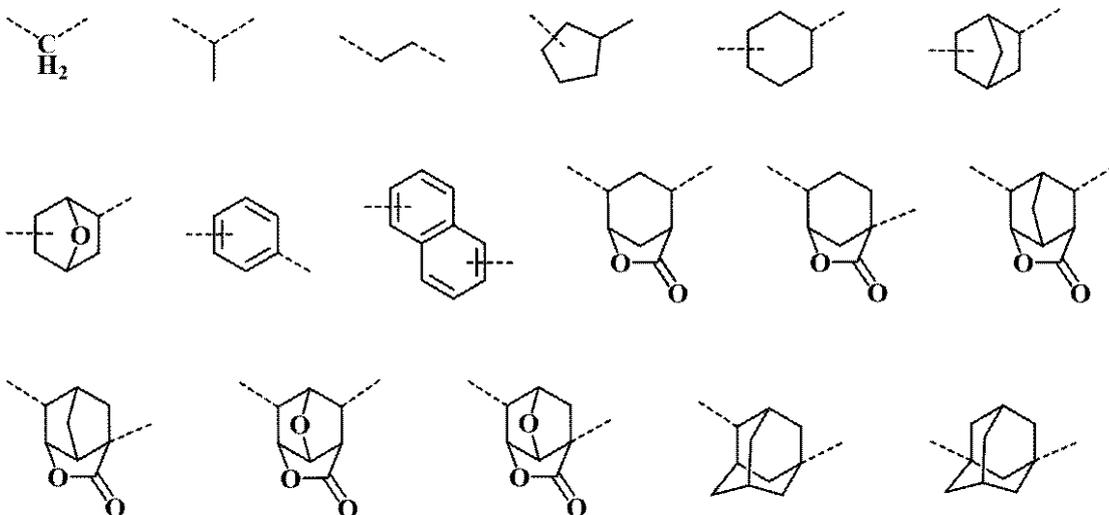
式(F-2)中、 R^{52} は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数2~30のアシル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数6~20のアリールオキシ基であり、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基又はラクトン環を含んでいてもよい。前記アルキル基、アシル基及びアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

20

【0143】

式(c2)中、 Z^2 が $-Z^{21}-C(=O)-O-$ である場合、 Z^{21} で表されるヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化88】



30

40

(式中、破線は、結合手である。)

【0144】

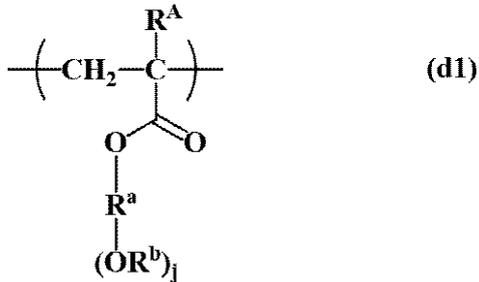
式(c2)及び(c3)中、 A^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。前記スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンとしては、それぞれ前述した式(2a)で表されるスルホニウムカチオン及び式(2b)で表されるヨードニウムカチオンが挙げられる。

【0145】

50

前記ポリマーは、更に、酸不安定基によりヒドロキシ基が保護された構造を有する繰り返し単位を含んでもよい。このような繰り返し単位としては、ヒドロキシ基が保護された構造を1つ又は2つ以上有し、酸の作用により保護基が分解してヒドロキシ基が生成するものであれば特に限定されないが、下記式(d1)で表されるものが好ましい。

【化89】



10

【0146】

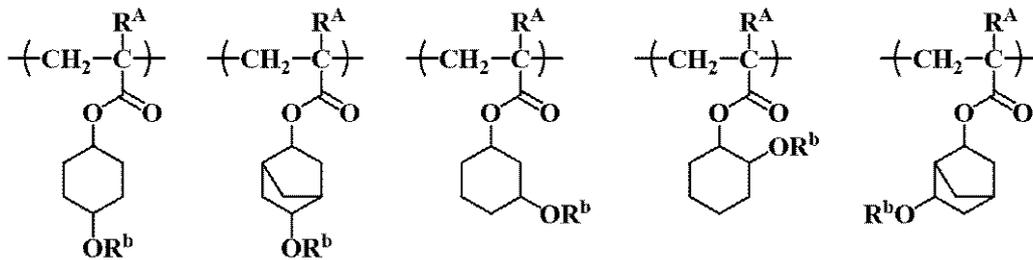
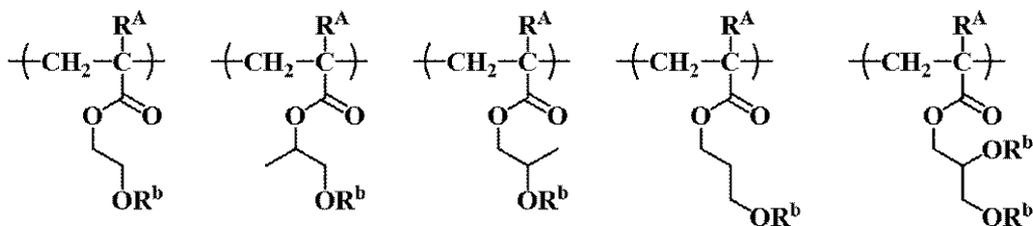
式(d1)中、 R^{A} は、前記と同じ。 R^{a} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~30の(j+1)価の炭化水素基である。 R^{b} は、酸不安定基である。jは、1~4の整数である。

【0147】

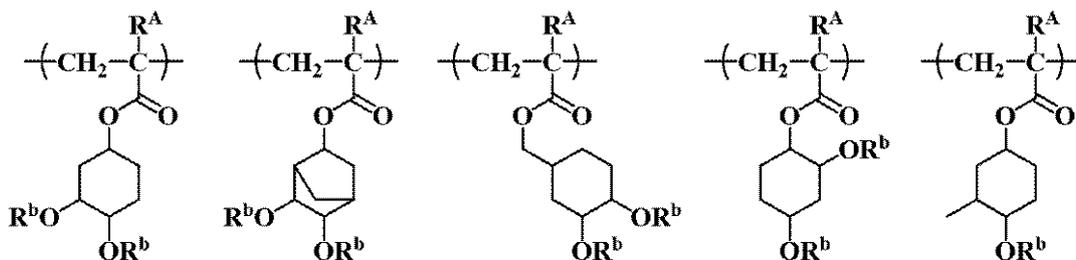
式(d1)で表される繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^{A} 及び R^{b} は、前記と同じである。

20

【化90】



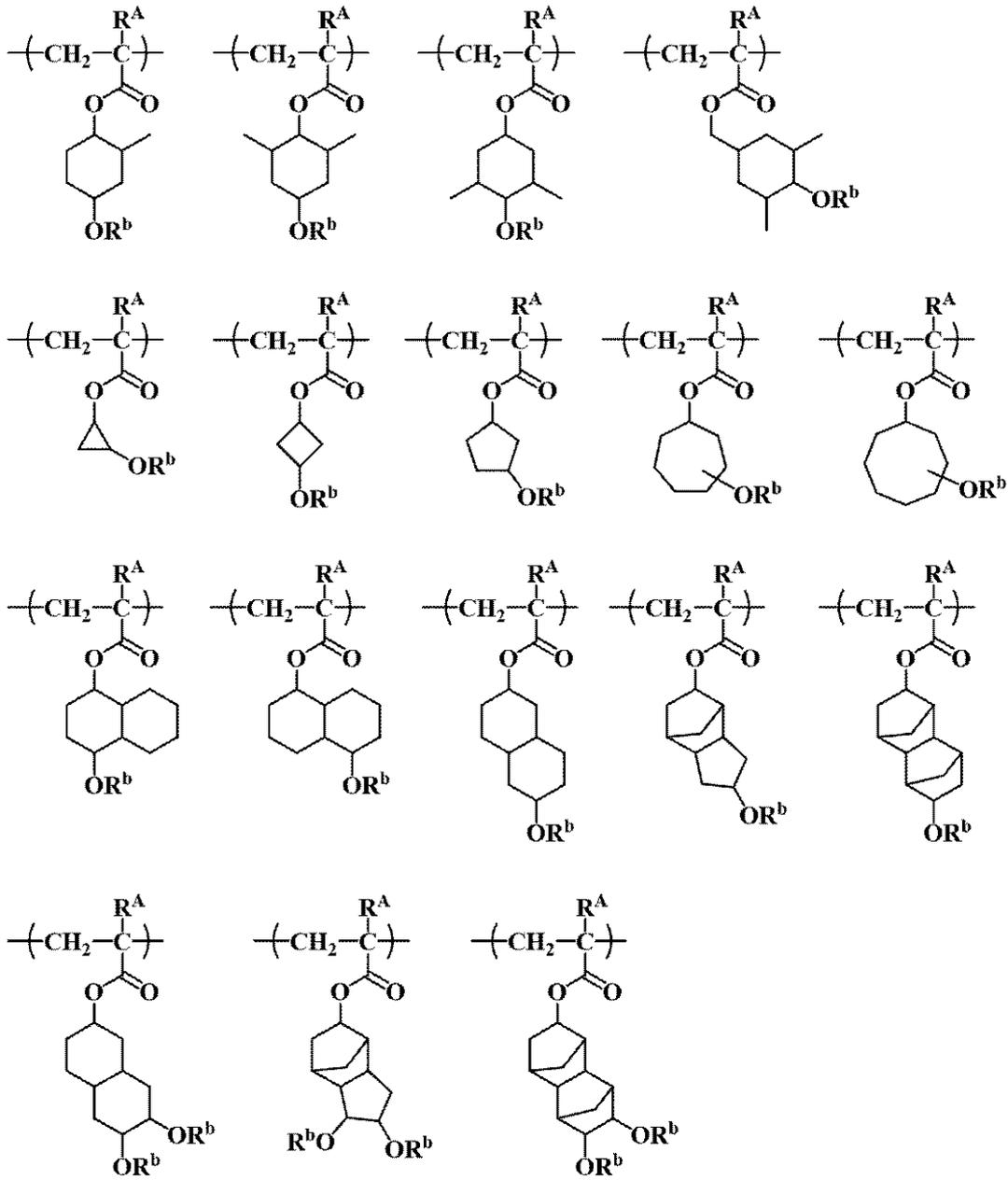
30



40

【0148】

【化 9 1】



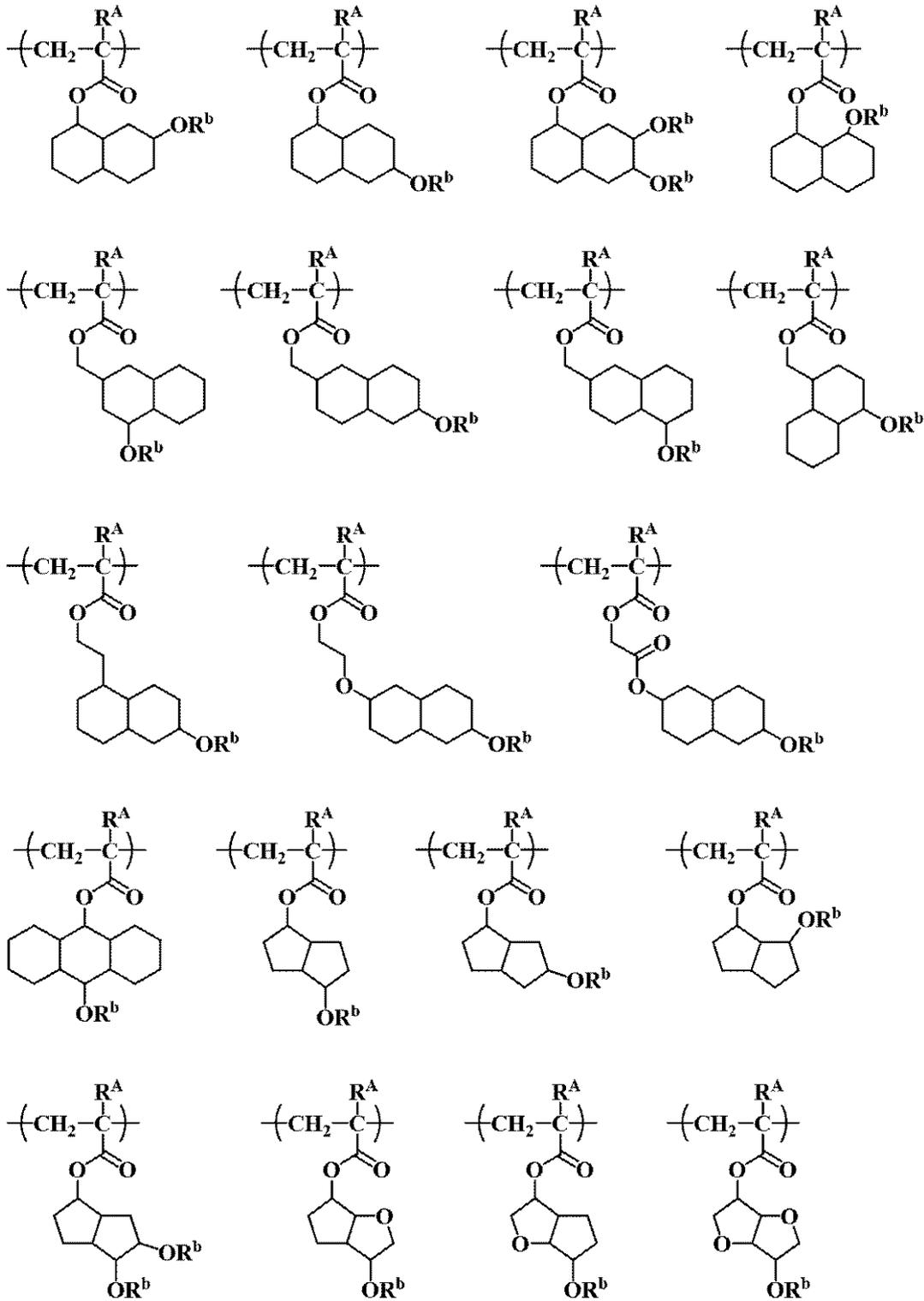
10

20

30

【 0 1 4 9 】

【化 9 2】



10

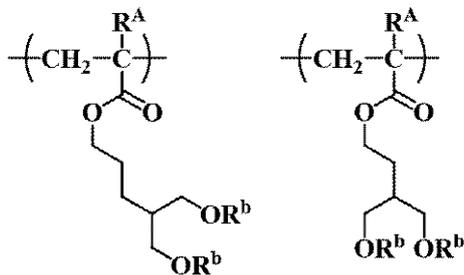
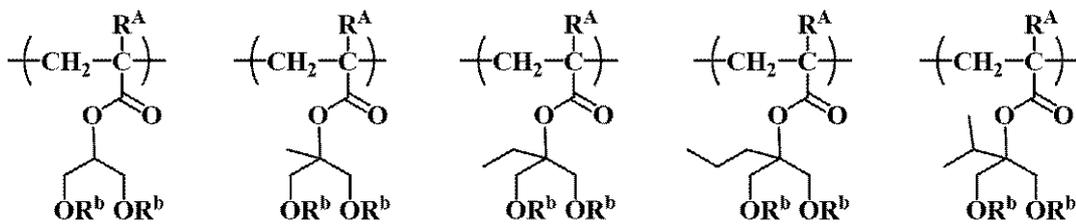
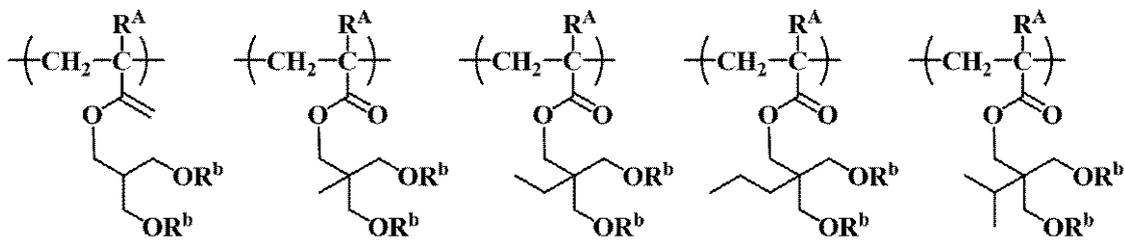
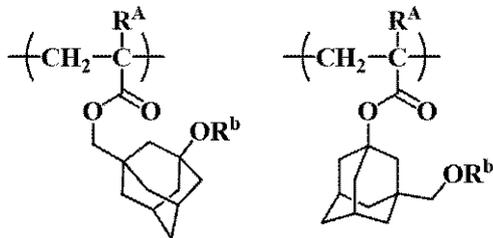
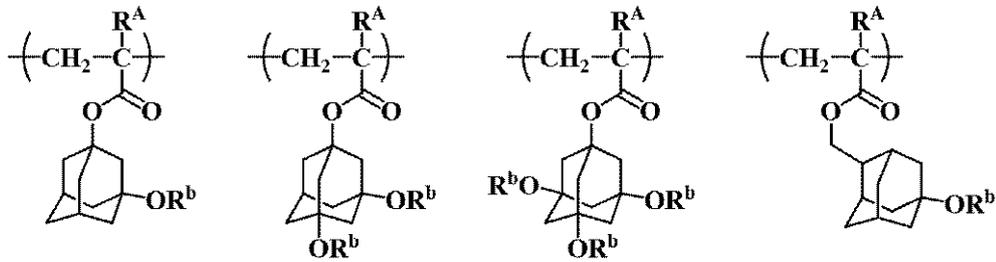
20

30

40

【 0 1 5 0 】

【化 9 3】



【0151】

式(d1)中、酸不安定基 R^{b} は、酸の作用により脱保護し、ヒドロキシ基を発生させるものであればよい。 R^{b} の構造は特に限定されないが、アセタール構造、ケタール構造、又はアルコキシカルボニル基等が好ましく、具体的には以下に示すもの等が挙げられる。

。

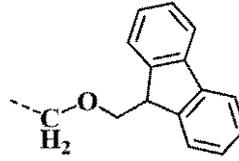
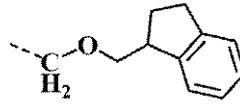
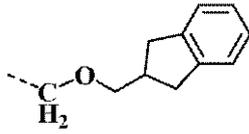
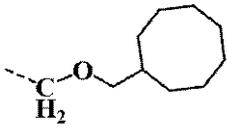
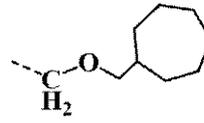
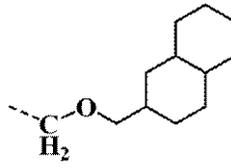
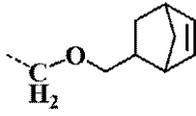
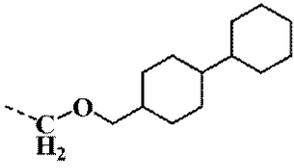
10

20

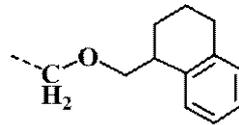
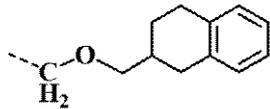
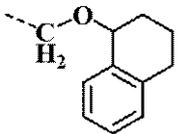
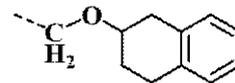
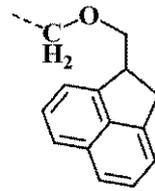
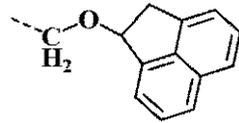
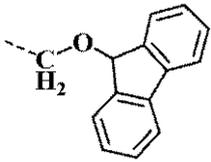
30

40

【化 9 7】



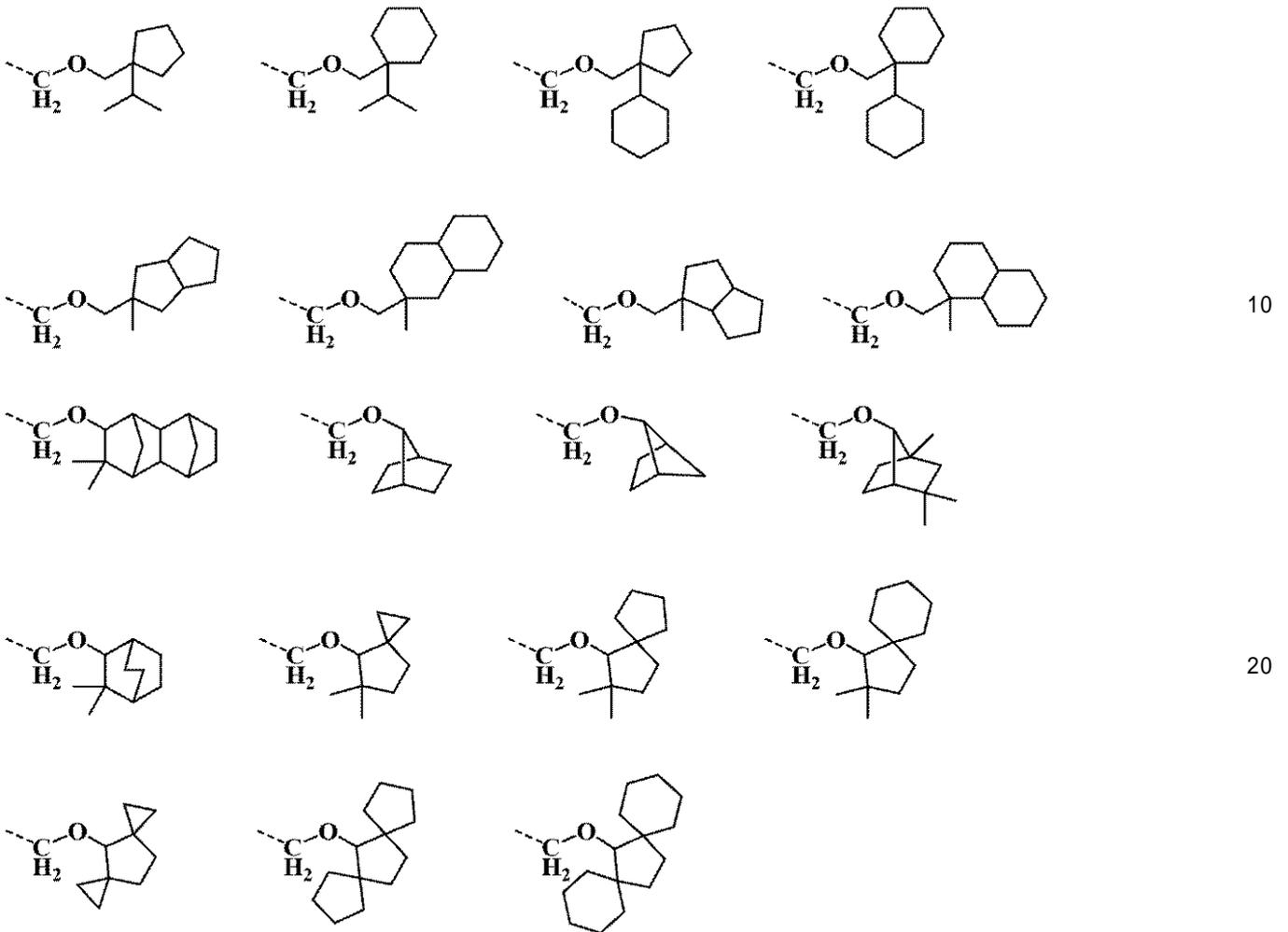
10



20

【 0 1 5 5】

【化 9 8】



【0156】

前記ポリマーは、更に、前述したものの以外の他の繰り返し単位を含んでもよい。例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；ノルボルネン、ノルボルネン誘導体、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデセン誘導体等の環状オレフィン類；無水イタコン酸等の不飽和酸無水物；その他の単量体に由来する繰り返し単位を含んでもよい。

30

【0157】

前記ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、1,000~500,000が好ましく、3,000~100,000がより好ましい。Mwがこの範囲であれば、十分なエッチング耐性が得られ、露光前後の溶解速度差が確保できなくなることによる解像性の低下のおそれがない。なお、本発明においてMwは、テトラヒドロフラン(THF)を溶剤として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

40

【0158】

更に、前記ポリマーにおいては、分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。それゆえ、パターンルールが微細化するに従って、Mw/Mnの影響が大きくなりやすいことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、前記ポリマーのMw/Mnは1.0~2.0と狭分散であることが好ましい。

【0159】

前記ポリマーの合成方法の一例としては、不飽和結合を有するモノマーを1種又は数種

50

を、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱して重合を行う方法が挙げられる。重合反応に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、THF、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。反応温度は、好ましくは50~80である。反応時間は、好ましくは2~100時間、より好ましくは5~20時間である。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、重合後に保護化あるいは部分保護化してもよい。

【0160】

前記ポリマーにおける、各繰り返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲(モル%)とすることができるが、これに限定されない。

(I)式(a)で表される繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは1~60モル%、より好ましくは5~50モル%、更に好ましくは10~50モル%、

(II)式(b)で表される繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは40~99モル%、より好ましくは50~95モル%、更に好ましくは50~90モル%、

(III)式(c1)~(c3)から選ばれる繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは0~30モル%、より好ましくは0~20モル%、更に好ましくは0~10モル%、及び

(IV)その他の単量体に由来する繰り返し単位の1種又は2種以上を、好ましくは0~80モル%、より好ましくは0~70モル%、更に好ましくは0~50モル%。

【0161】

(B)ベース樹脂は、1種単独で、又は組成比率、Mw及び/又はMw/Mnが異なる2種以上を組み合わせて用いることができる。また、(B)ベース樹脂は、前記ポリマーのほかに、開環メタセシス重合体の水素添加物を含んでもよく、これについては特開2003-66612号公報に記載されたものを使用することができる。

【0162】

[(C)有機溶剤]

(C)成分の有機溶剤としては、前述した各成分及び後述する各成分を溶解可能なものであれば、特に限定されない。このような有機溶剤としては、例えば、特開2008-111103号公報の段落[0144]~[0145]に記載の、シクロヘキサノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類；-ブチロラクトン等のラクトン類、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。アセタール系の酸不安定基を用いる場合は、アセタールの脱保護反応を加速させるために高沸点のアルコール系溶剤、具体的にはジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等を加えることもできる。

【0163】

これらの有機溶剤の中でも、(A)成分の光酸発生剤の溶解性が特に優れている、1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、-ブチロラクトン、及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0164】

有機溶剤の使用量は、(B)ベース樹脂80質量部に対し、200~5,000質量部

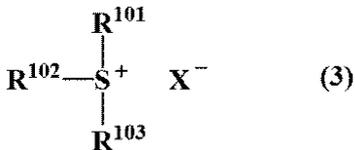
が好ましく、400～3,000質量部がより好ましい。

【0165】

〔(D)その他の光酸発生剤〕

本発明のレジスト組成物は、(D)成分として(A)成分以外の光酸発生剤(以下、その他の光酸発生剤ともいう。)を含んでもよい。その他の光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であれば、特に限定されない。好適なその他の光酸発生剤としては、下記式(3)で表されるものが挙げられる。

【化99】



10

【0166】

式(3)中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。また、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} のうちいずれか2つが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。前記1価炭化水素基としては、式(2a)中の R^{11} ～ R^{15} の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

【0167】

式(3)中、スルホニウムカチオンの具体例としては、前述した式(2a)で表されるスルホニウムカチオンの具体例として前述したものと同様のものが挙げられる。

20

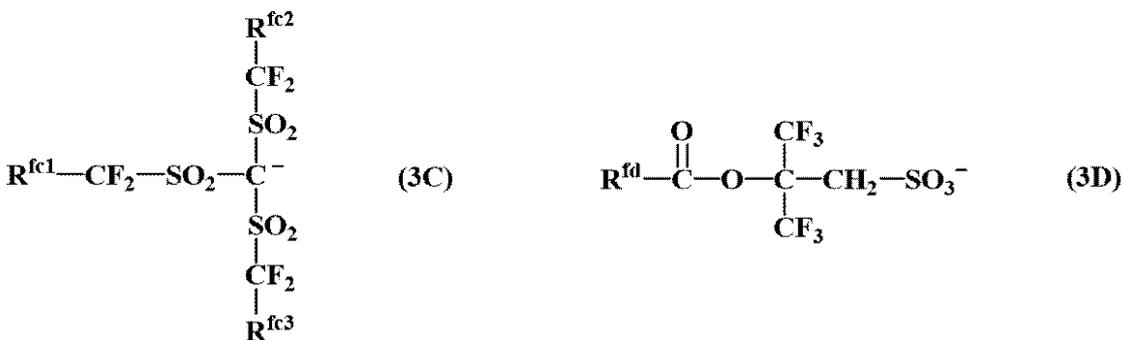
【0168】

式(3)中、 X^- は、下記式(3A)～(3D)から選ばれるアニオンである。

【化100】



30



【0169】

式(3A)中、 R^{fa} は、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、後述する式(3A')の R^{112} の説明において例示するものと同様のものが挙げられる。

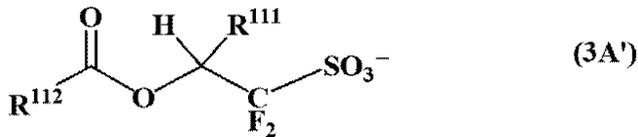
40

【0170】

式(3A)で表されるアニオンとしては、下記式(3A')で表されるものが好ましい。

。

【化101】



【0171】

式(3A')中、R¹¹¹は、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。R¹¹²は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~38の1価炭化水素基である。前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が好ましく、酸素原子がより好ましい。前記1価炭化水素基としては、微細パターン形成において高解像性を得る点から、特に炭素数6~30であるものが好ましい。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-シクロヘキセニル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、テトラシクロドデカニルメチル基、ジシクロヘキシルメチル基、イコサニル基、アリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、テトラヒドロフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、アセトアミドメチル基、トリフルオロエチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、アセトキシメチル基、2-カルボキシ-1-シクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、3-オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の一部の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでもよい。

10

20

30

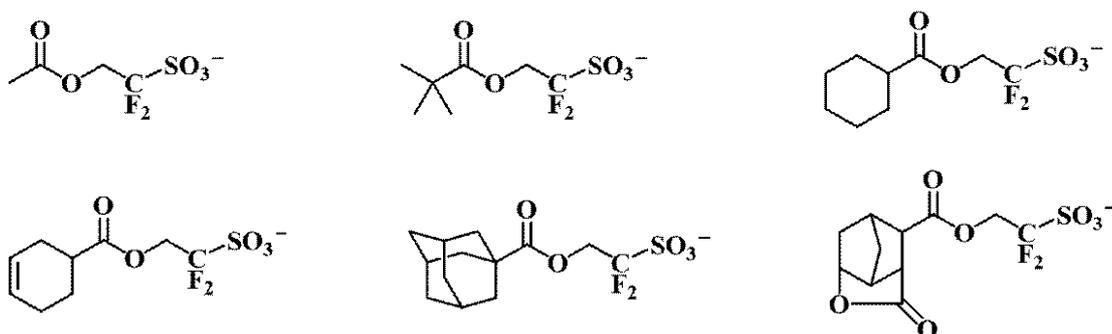
【0172】

式(3A')で表されるアニオンを有するスルホニウム塩の合成に関しては、特開2007-145797号公報、特開2008-106045号公報、特開2009-7327号公報、特開2009-258695号公報等に詳しい。また、特開2010-215608号公報、特開2012-41320号公報、特開2012-106986号公報、特開2012-153644号公報等に記載のスルホニウム塩も好適に用いられる。

【0173】

式(3A)で表されるアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、Acはアセチル基である。

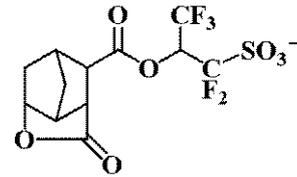
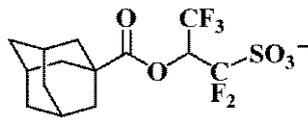
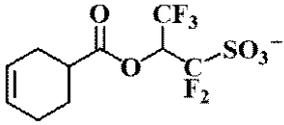
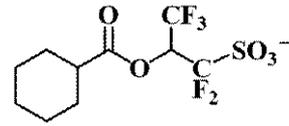
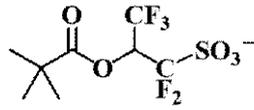
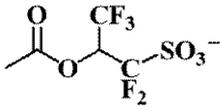
【化102】



40

【0174】

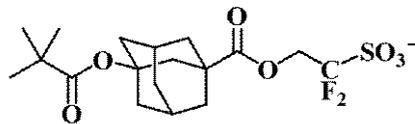
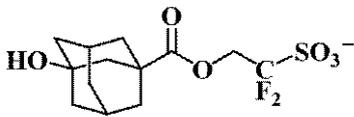
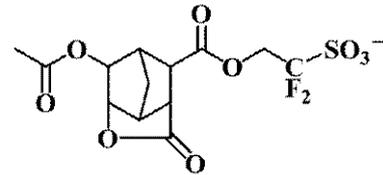
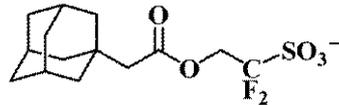
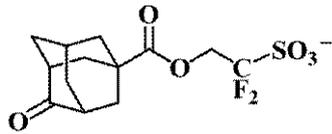
【化 1 0 3】



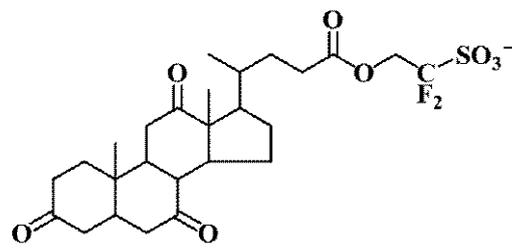
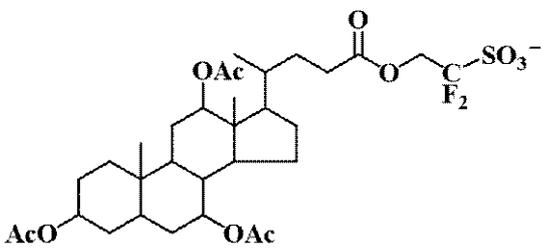
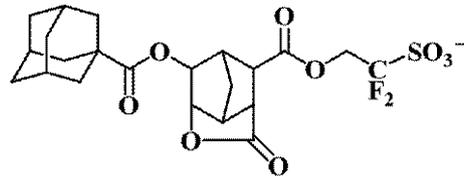
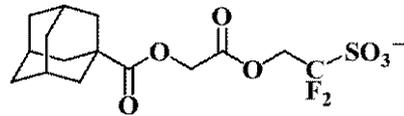
10

【 0 1 7 5】

【化 1 0 4】



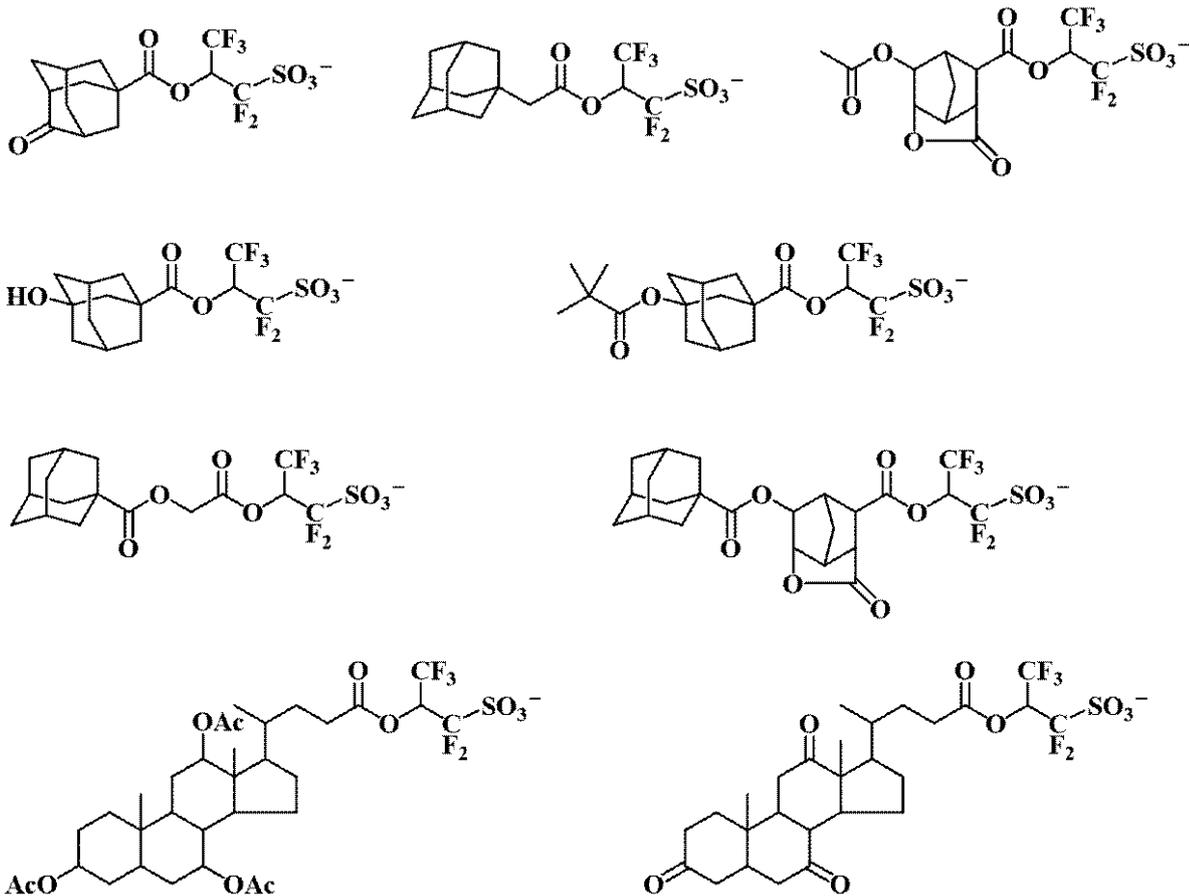
20



30

【 0 1 7 6】

【化105】



10

20

【0177】

式(3B)中、 R^{fb1} 及び R^{fb2} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前記 R^{112} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 R^{fb1} 及び R^{fb2} として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 R^{fb1} 及び R^{fb2} は、互いに結合してこれらが結合する基(- $CF_2-SO_2-N^-SO_2-CF_2-$)と共に環を形成してもよく、この場合、 R^{fb1} と R^{fb2} とが互いに結合して得られる基としては、特にフッ素化エチレン基やフッ素化プロピレン基とが好ましい。

30

【0178】

式(3C)中、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前記 R^{112} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4の直鎖状フッ素化アルキル基である。また、 R^{fc1} 及び R^{fc2} は、互いに結合してこれらが結合する基(- $CF_2-SO_2-C^-SO_2-CF_2-$)と共に環を形成してもよく、この場合、 R^{fc1} と R^{fc2} とが互いに結合して得られる基としては、フッ素化エチレン基やフッ素化プロピレン基で環構造を形成するものが好ましい。

40

【0179】

式(3D)中、 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前記 R^{112} の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0180】

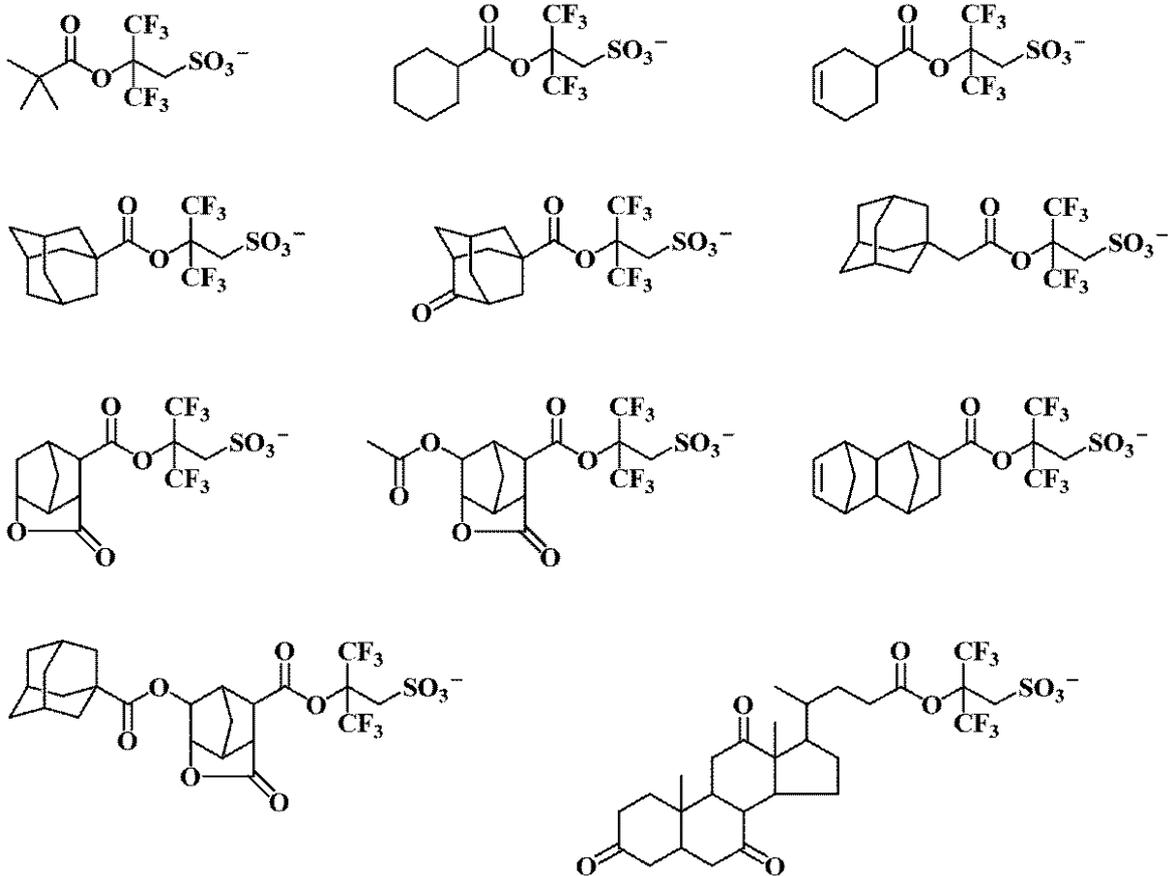
式(3D)で表されるアニオンを有するスルホニウム塩の合成に関しては、特開2010-215608号公報及び特開2014-133723号公報に詳しい。

50

【0181】

式(3D)で表されるアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化106】



10

20

【0182】

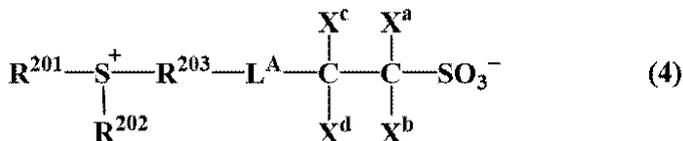
なお、式(3D)で表されるアニオンを有する光酸発生剤は、スルホ基の 位にフッ素は有していないが、 位に2つのトリフルオロメチル基を有していることに起因して、レジストポリマー中の酸不安定基を切断するには十分な酸性度を有している。そのため、光酸発生剤として使用することができる。

30

【0183】

また、(D)成分の光酸発生剤として、下記式(4)で表されるものも好ましい。

【化107】



【0184】

式(4)中、R²⁰¹及びR²⁰²は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の1価炭化水素基である。R²⁰³は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~30の2価炭化水素基である。また、R²⁰¹、R²⁰²及びR²⁰³のうちいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。L^Aは、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。X^a、X^b、X^c及びX^dは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。ただし、X^a、X^b、X^c及びX^dのうち少なくとも1つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

40

【0185】

R²⁰¹及びR²⁰²で表される1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく

50

、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

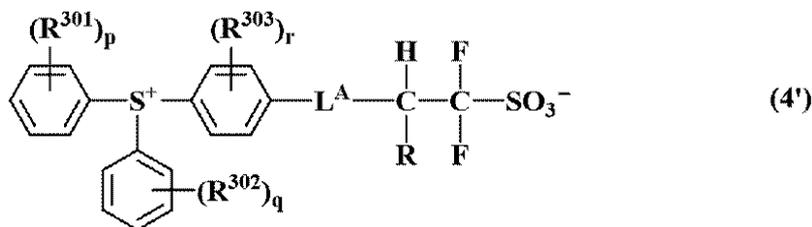
【0186】

R²⁰³で表される2価炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の飽和環状2価炭化水素基；フェニレン基、ナフチレン基等の不飽和環状2価炭化水素基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基で置換されていてもよい。また、これらの基の水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。前記ヘテロ原子としては、酸素原子が好ましい

【0187】

式(4)で表される光酸発生剤としては、下記式(4')で表されるものが好ましい。

【化108】



【0188】

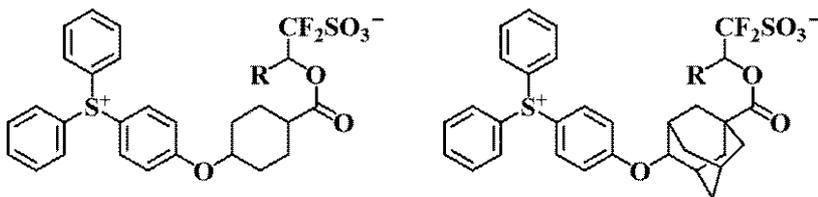
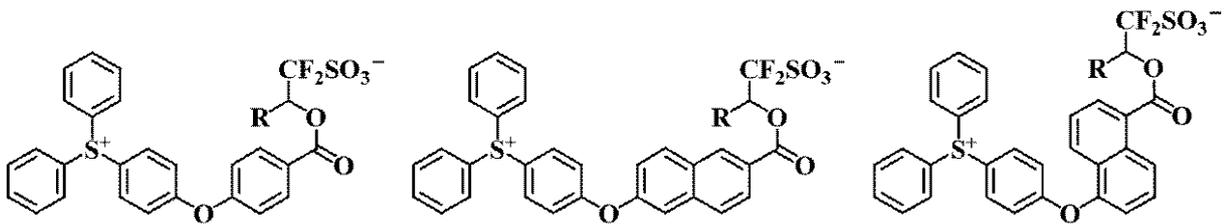
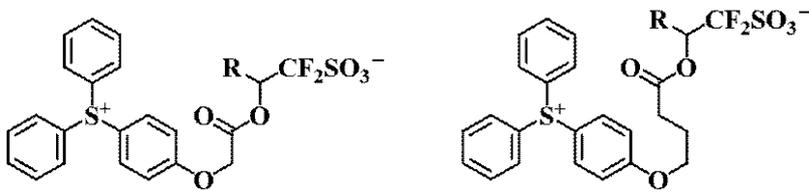
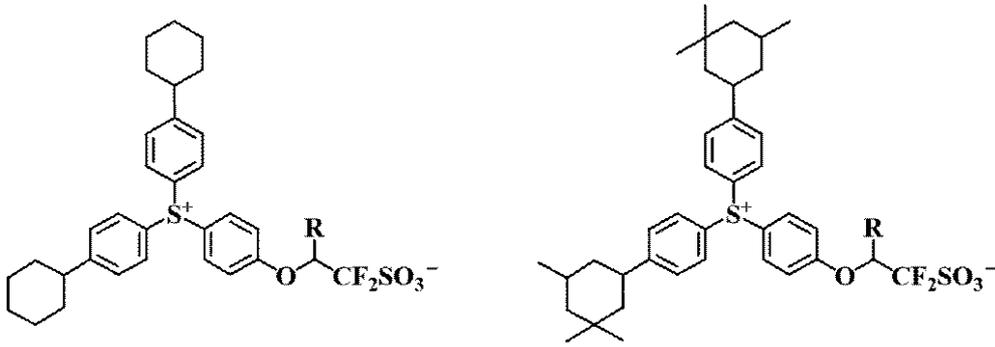
式(4')中、L^Aは、前記と同じ。Rは、水素原子又はトリフルオロメチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。R³⁰¹、R³⁰²及びR³⁰³は、それぞれ独立に、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前記R¹¹²の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。p及びqは、それぞれ独立に、0~5の整数であり、rは、0~4の整数である。

【0189】

式(4)で表される光酸発生剤としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限

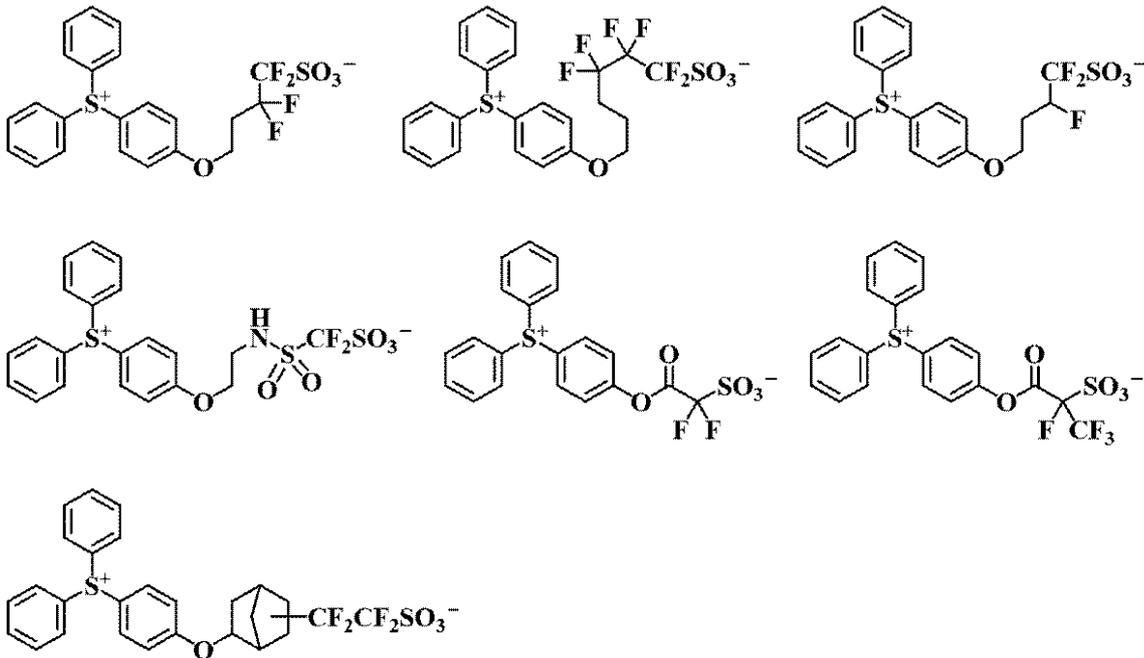
【 0 1 9 0 】

【 化 1 1 0 】



【 0 1 9 1 】

【化 1 1 1】



10

【0 1 9 2】

20

前記その他の光酸発生剤のうち、式(3A')又は(3D)で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が小さく、かつレジスト溶剤への溶解性にも優れており、特に好ましい。また、式(4')で表されるアニオンを含むものは、酸拡散が極めて小さく、特に好ましい。

【0 1 9 3】

(D)成分の光酸発生剤を含む場合、その含有量は、(B)ベース樹脂80質量部に対し、0.1~40質量部であることが好ましく、0.5~20質量部であることがより好ましい。(D)成分の光酸発生剤の添加量が前記範囲であれば、解像性が良好であり、レジスト膜の現像後又は剥離時において異物の問題が生じるおそれもないため好ましい。(D)成分の光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0 1 9 4】

〔(E)クエンチャー〕

本発明のレジスト組成物は、更にクエンチャー(酸拡散制御剤)を含んでもよい。なお、本発明においてクエンチャーとは、レジスト組成物中の光酸発生剤より発生した酸をトラップすることで未露光部への拡散を防ぎ、所望のパターンを形成するための材料のことである。

【0 1 9 5】

(E)クエンチャーとしては、下記式(5)又は(6)で表されるオニウム塩が挙げられる。

【化 1 1 2】



(5)

(6)

40

【0 1 9 6】

式(5)中、 R^{q1} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。式(6)中、 R^{q2} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、式(3A')中

50

の R¹¹²の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

【0197】

R^{q1}で表される1価炭化水素基として具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

10

【0198】

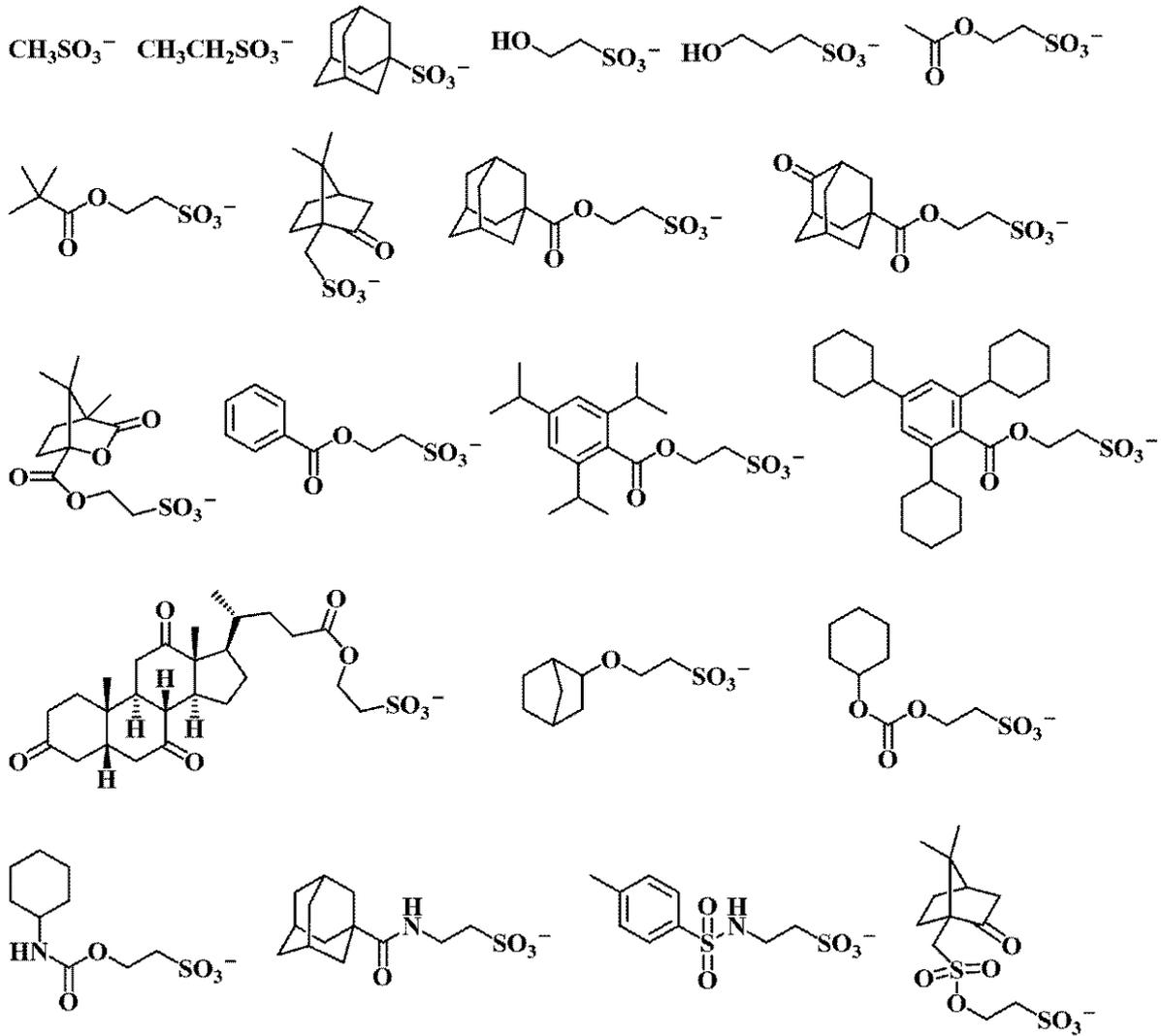
R^{q2}で表される1価炭化水素基として具体的には、R^{q1}の具体例として例示した置換基のほか、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基等の含フッ素アルキル基や、ペンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等の含フッ素アリアル基も挙げられる。

20

【0199】

式(5)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 1 1 3】



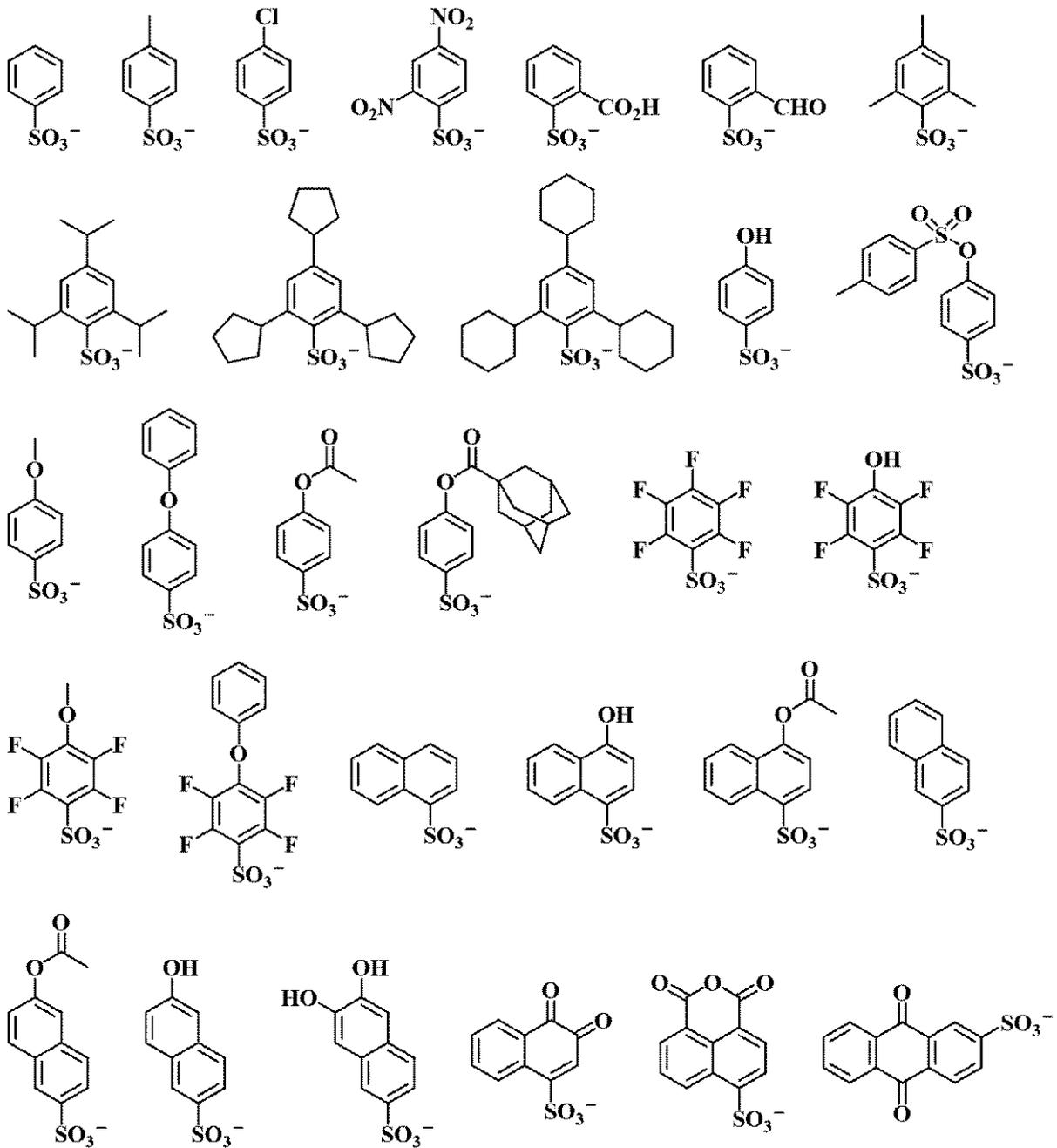
10

20

30

【 0 2 0 0 】

【化 1 1 4】



10

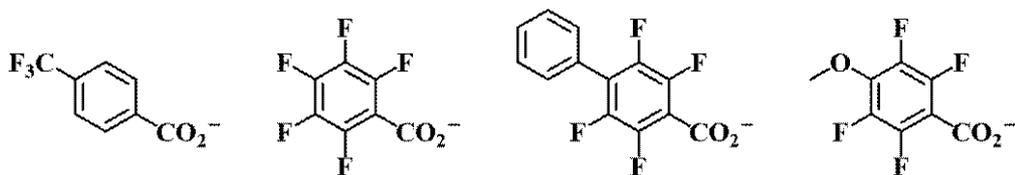
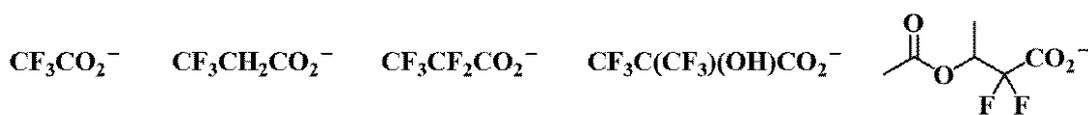
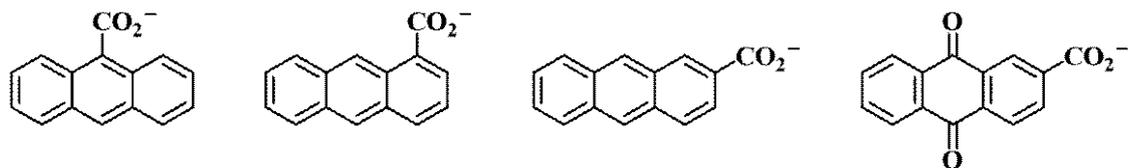
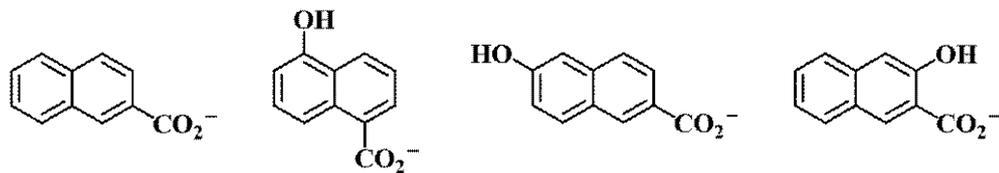
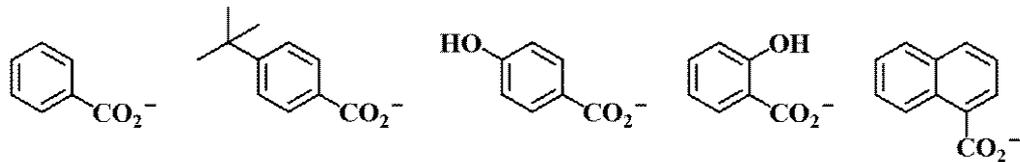
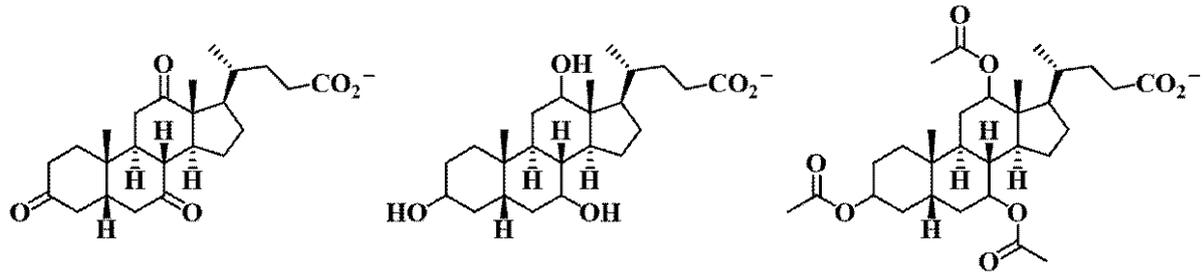
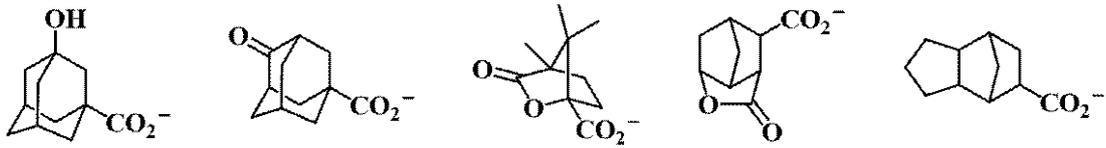
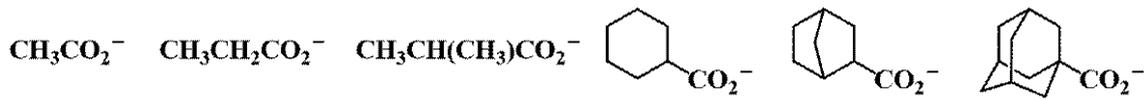
20

30

【0 2 0 1】

式(6)で表されるオニウム塩のアニオンとしては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 1 1 5】



【 0 2 0 2 】

式(5)及び(6)中、 $\text{M}^{\text{q}+}$ は、オニウムカチオンである。前記オニウムカチオンとしては、下記式(7a)、(7b)又は(7c)で表されるものが好ましい。

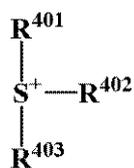
10

20

30

40

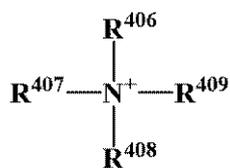
【化 1 1 6】



(7a)



(7b)



(7c)

【0 2 0 3】

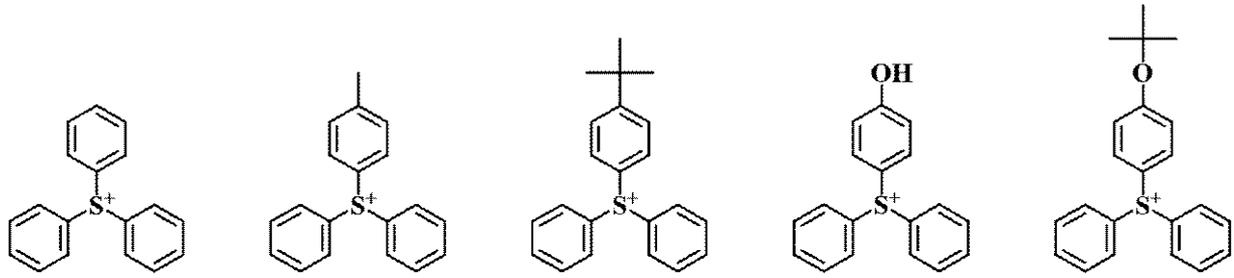
式(7a)~(7c)中、 $\text{R}^{401} \sim \text{R}^{409}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~40の1価炭化水素基である。また、 R^{401} と R^{402} とは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 R^{406} と R^{407} とは、互いに結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。前記1価炭化水素基としては、式(5)中の R^{91} の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

10

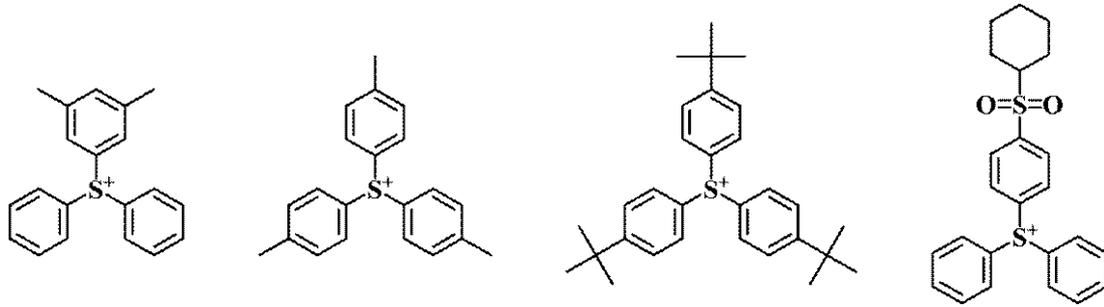
【0 2 0 4】

$\text{M}^{\text{q}+}$ で表されるオニウムカチオンとして具体的には、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 Me はメチル基である。

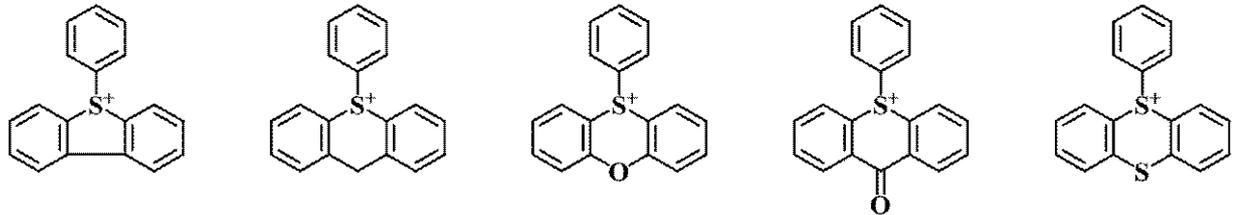
【化 1 1 7】



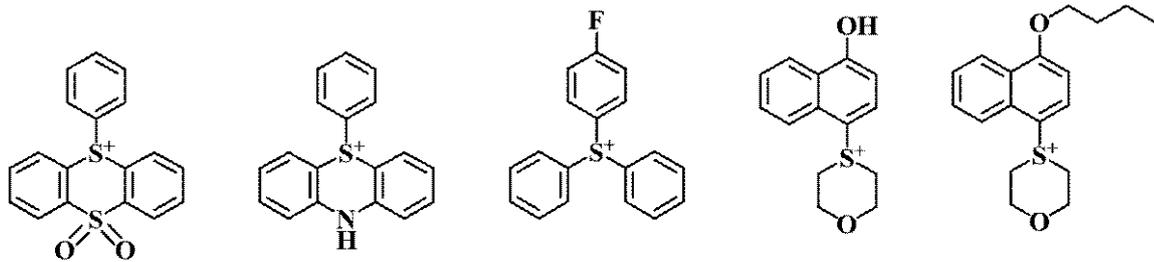
10



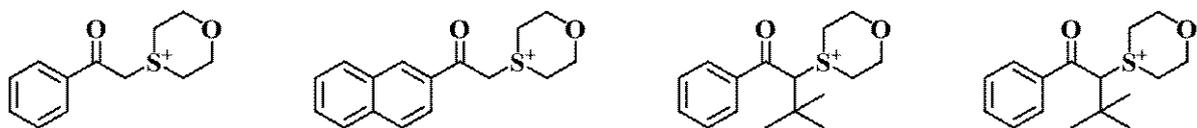
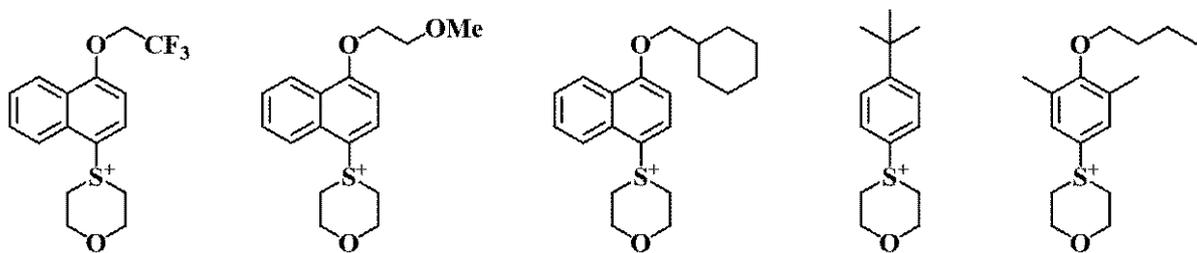
20



30

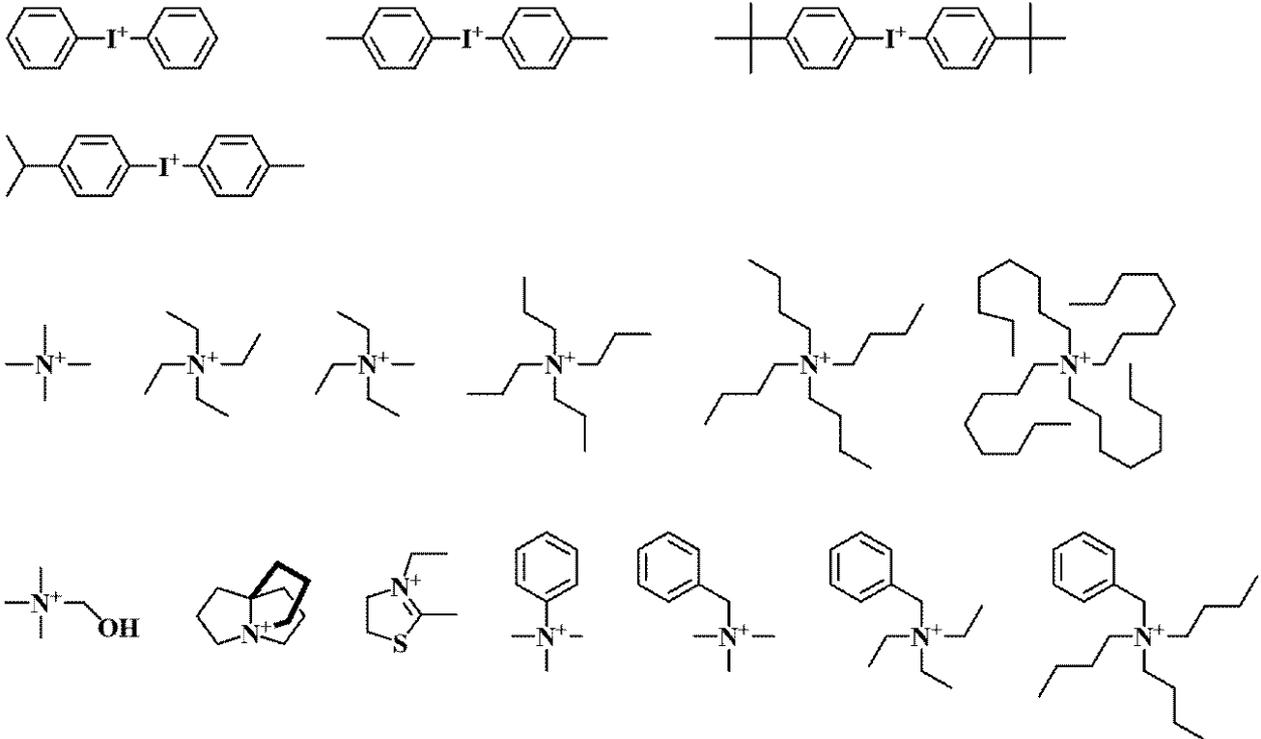


40



【 0 2 0 5 】

【化 1 1 8】



10

20

【0 2 0 6】

式(5)又は(6)で表されるオニウム塩の具体例としては、前述したアニオン及びカチオンの任意の組み合わせが挙げられる。なお、これらのオニウム塩は、既知の有機化学的方法を用いたイオン交換反応によって容易に調製される。イオン交換反応については、例えば特開2007-145797号公報を参考にすることができる。

【0 2 0 7】

式(5)又は(6)で表されるオニウム塩は、本発明のレジスト組成物においてはクエンチャーとして作用する。これは、前記オニウム塩の各カウンターアニオンが、弱酸の共役塩基であることに起因する。ここでいう弱酸とは、ベース樹脂に使用する酸不安定基含有単位の酸不安定基を脱保護させることのできない酸性度を示すものを指す。式(5)又は(6)で表されるオニウム塩は、 α 位がフッ素化されているスルホン酸のような強酸の共役塩基をカウンターアニオンとして有するオニウム塩型光酸発生剤と併用させたときに、クエンチャーとして機能する。すなわち、 α 位がフッ素化されているスルホン酸のような強酸を発生するオニウム塩と、フッ素置換されていないスルホン酸やカルボン酸のような弱酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、高エネルギー線照射により光酸発生剤から生じた強酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出し、強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

30

40

【0 2 0 8】

ここで、強酸を発生する光酸発生剤がオニウム塩である場合には、前述したように高エネルギー線照射により生じた強酸が弱酸に交換することはできるが、一方で、高エネルギー線照射により生じた弱酸は未反応の強酸を発生するオニウム塩と衝突して塩交換を行うことはしづらいと考えられる。これは、オニウムカチオンがより強酸のアニオンとイオン対を形成しやすいという現象に起因する。

【0 2 0 9】

(E)クエンチャーとして、式(5)又は(6)で表されるオニウム塩を含む場合、その含有量は、(B)ベース樹脂80質量部に対し、0.1~10質量部であることが好ましく、0.1~5質量部であることがより好ましい。(E)成分のクエンチャーが前記範

50

囲であれば、解像性が良好であり、著しく感度が低下することがないため好ましい。式(5)又は(6)で表されるオニウム塩は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0210】

また、(E)成分のクエンチャーとして、含窒素化合物を使用することもできる。このような含窒素化合物としては、特開2008-111103号公報の段落[0146]~[0164]に記載の、1級、2級又は3級アミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル結合を有するアミン化合物が挙げられる。また、特許第3790649号公報に記載の化合物のように、1級又は2級アミンをカーバメート基で保護した化合物も挙げることができる。

10

【0211】

また、含窒素化合物として含窒素置換基を有するスルホン酸スルホニウム塩を使用してもよい。このような化合物は、未露光部ではクエンチャーとして機能し、露光部は自身の発生酸との中和によってクエンチャー能を失う、いわゆる光崩壊性塩基として機能する。光崩壊性塩基を用いることによって、露光部と未露光部のコントラストをより強めることができる。光崩壊性塩基としては、例えば特開2009-109595号公報、特開2012-46501号公報等を参考にすることができる。

【0212】

(E)成分のクエンチャーとして含窒素化合物を含む場合、その含有量は、(B)ベース樹脂80質量部に対し、0.001~12質量部が好ましく、0.01~8質量部がより好ましい。前記含窒素化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

20

【0213】

[(F)水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤]

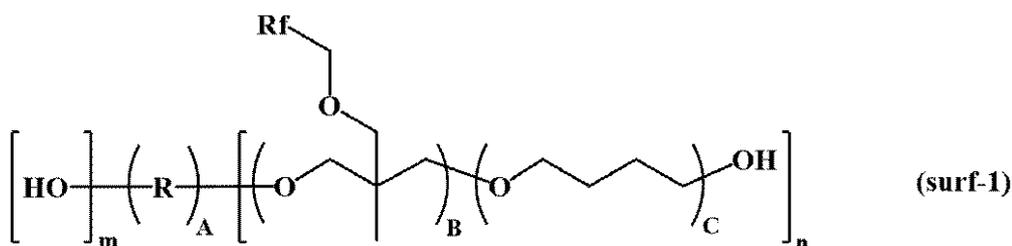
本発明のレジスト組成物は、更に(F)水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤を含んでもよい。このような界面活性剤としては、特開2010-215608号公報や特開2011-16746号公報に記載のものを参照することができる。

【0214】

水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤としては、前記公報に記載の界面活性剤の中でも、FC-4430(スリーエム社製)、サーフロン(登録商標)S-381(AGCセイミケミカル(株)製)、オルフィン(登録商標)E1004(日信化学工業(株)製)、KH-20、KH-30(AGCセイミケミカル(株)製)、及び下記式(surf-1)で表されるオキセタン開環重合体等が好ましい。

30

【化119】

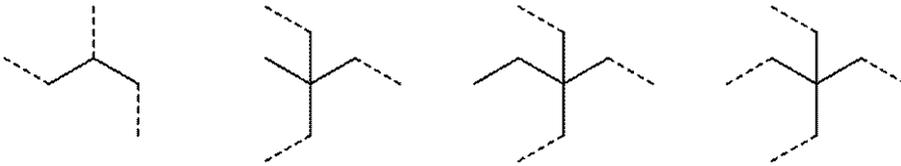


40

【0215】

ここで、R、Rf、A、B、C、m、nは、前述の記載にかかわらず、式(surf-1)のみに適用される。Rは、2~4個の炭素数2~5の脂肪族基である。前記脂肪族基としては、2個のものとしてはエチレン基、1,4-ブチレン基、1,2-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、1,5-ペンチレン基等が挙げられ、3個又は4個のものとしては下記のもの挙げられる。

【化120】



(式中、破線は、結合手であり、それぞれグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールから派生した部分構造である。)

【0216】

これらの中でも、1,4-ブチレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基等が好ましい。

10

【0217】

R^fは、トリフルオロメチル基又はペンタフルオロエチル基であり、好ましくはトリフルオロメチル基である。mは、0~3の整数であり、nは、1~4の整数であり、nとmの和はRの価数であり、2~4の整数である。Aは、1である。Bは、2~25の整数であり、好ましくは4~20の整数である。Cは、0~10の整数であり、好ましくは0又は1である。また、式(surf-1)中の各構成単位は、その並びを規定したものではなく、ブロック的に結合してもランダム的に結合してもよい。部分フッ素化オキセタン開環重合物系の界面活性剤の製造に関しては、米国特許第5650483号明細書等に詳しい。

20

【0218】

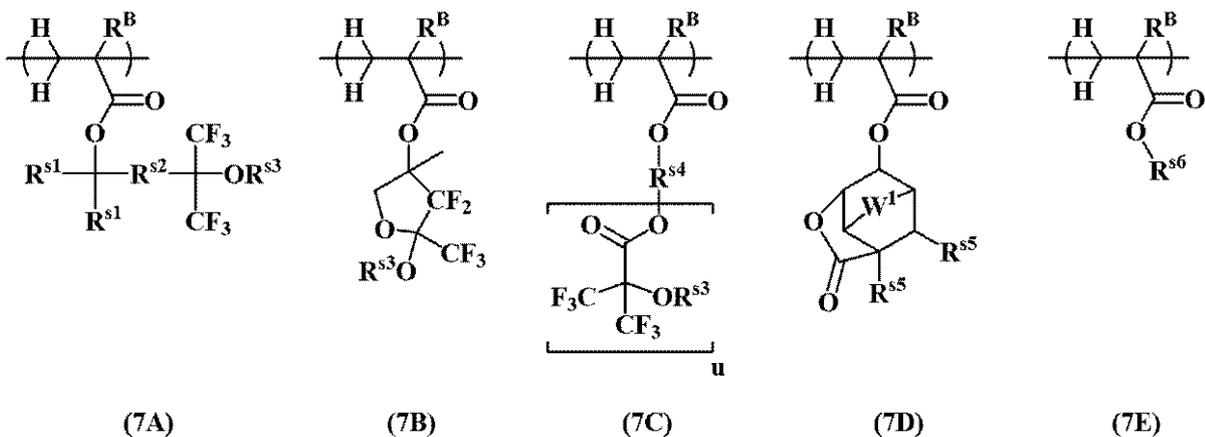
水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤は、ArF液浸露光においてレジスト保護膜を用いない場合、レジスト膜の表面に配向することによって水のしみ込みやリーチングを低減させる機能を有する。そのため、レジスト膜からの水溶性成分の溶出を抑えて露光装置へのダメージを下げるために有用であり、また、露光後、ポストエクスポージャーバーク(PEB)後のアルカリ水溶液現像時には可溶化し、欠陥の原因となる異物にもなり難いため有用である。このような界面活性剤は、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性性質であり、ポリマー型の界面活性剤であって、疎水性樹脂とも呼ばれ、特に撥水性が高く滑水性を向上させるものが好ましい。

【0219】

このようなポリマー型界面活性剤としては、下記式(7A)~(7E)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むものが挙げられる。

30

【化121】



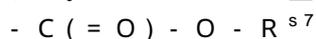
40

【0220】

式中、R^Bは、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。W¹は、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-又は互いに分離した2個の-Hである。R^{s1}は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~10の1価炭化水素基である。R^{s2}は、単結合、又は炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状の2価炭化水素基である。R^{s3}は、それぞ

50

れ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 15 の 1 価炭化水素基若しくはフッ素化 1 価炭化水素基、又は酸不安定基である。R^{s3}が 1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基の場合、炭素 - 炭素結合間に、エーテル結合 (- O -) 又はカルボニル基 (- C (= O) -) が介在していてもよい。R^{s4}は、炭素数 1 ~ 20 の (u + 1) 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基である。u は 1 ~ 3 の整数である。R^{s5}は、それぞれ独立に、水素原子、又は下記式



(式中、R^{s7}は、炭素数 1 ~ 20 のフッ素化炭化水素基である。)

で表される基である。R^{s6}は、炭素数 1 ~ 15 の 1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基であり、炭素 - 炭素結合間に、エーテル結合 (- O -) 又はカルボニル基 (- C (= O) -) が介在していてもよい。

10

【 0 2 2 1 】

R^{s1}で表される 1 価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、シクロブチル基、n - ペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数 1 ~ 6 のものが好ましい。

【 0 2 2 2 】

R^{s2}で表される 2 価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

20

【 0 2 2 3 】

R^{s3}又は R^{s6}で表される 1 価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられるが、アルキル基が好ましい。前記アルキル基としては、R^{s1}で表される 1 価炭化水素基として例示したもののほか、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等が挙げられる。R^{s3}又は R^{s6}で表されるフッ素化 1 価炭化水素基としては、前述した 1 価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。前述のように、これらの炭素 - 炭素結合間にエーテル結合 (- O -) 又はカルボニル基 (- C (= O) -) が含まれていてもよい。

30

【 0 2 2 4 】

R^{s3}で表される酸不安定基としては、前述した式 (L 1) ~ (L 4) で表される基、炭素数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 の 3 級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であるトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基等が挙げられる。

【 0 2 2 5 】

R^{s4}で表される (u + 1) 価の炭化水素基又はフッ素化炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前述した 1 価炭化水素基又はフッ素化 1 価炭化水素基等から更に水素原子を u 個除いた基が挙げられる。

40

【 0 2 2 6 】

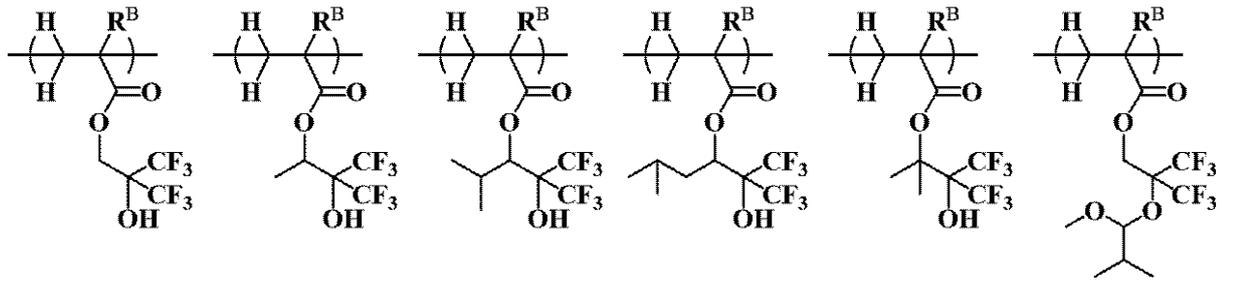
R^{s7}で表されるフッ素化炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、前記 1 価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、具体例としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロピル基、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - プロピル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチル基、2 - (パーフルオロブチル)エチル基、2 - (パーフルオロヘキシル)エチル基、2 - (パーフルオロオクチル)エチル基、2 - (パーフルオロデシル)エチル基等が挙げられる。

50

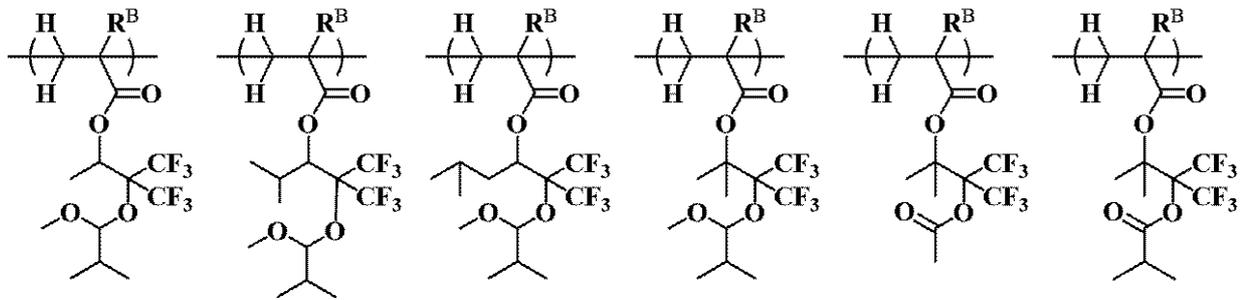
【 0 2 2 7 】

式(7A)～(7E)で表される繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、 R^B は、前記と同じである。

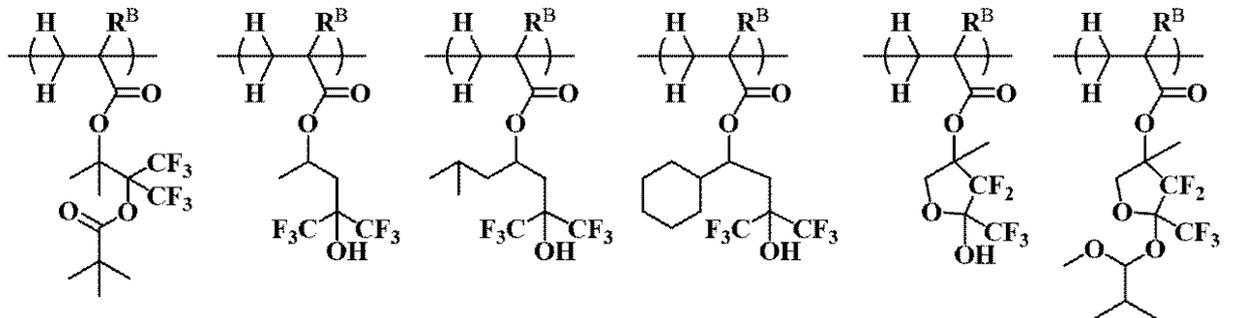
【 化 1 2 2 】



10



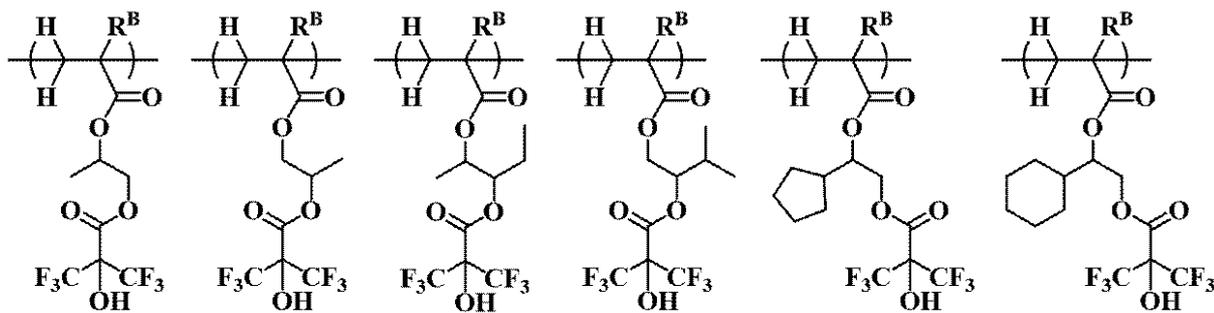
20



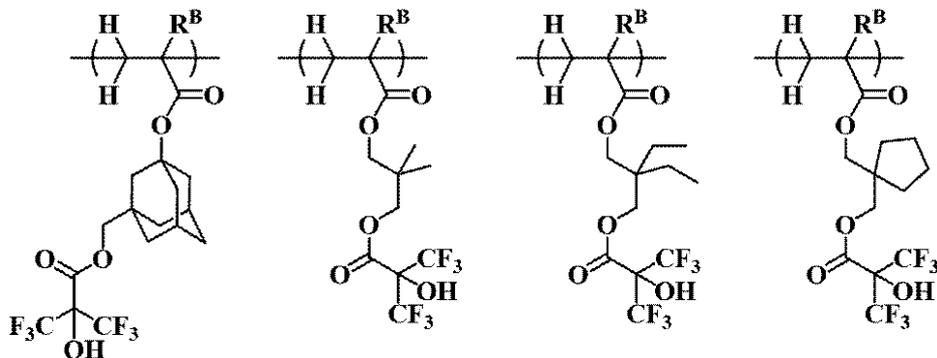
30

【 0 2 2 8 】

【化 1 2 3】



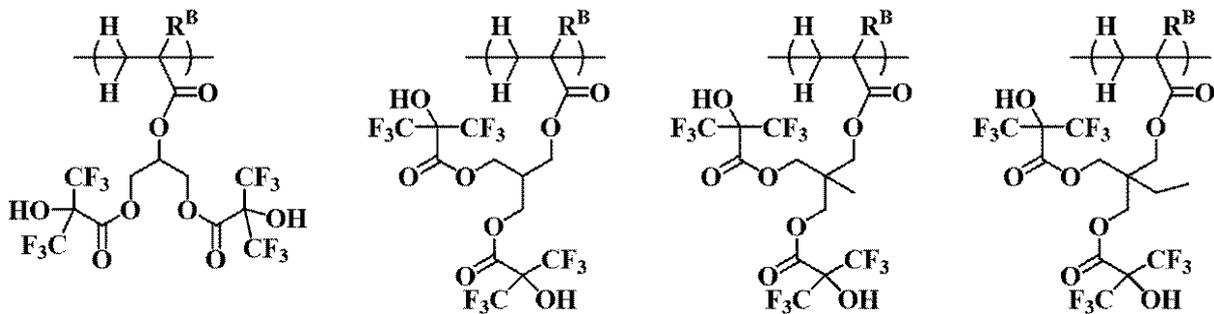
10



20

【 0 2 2 9】

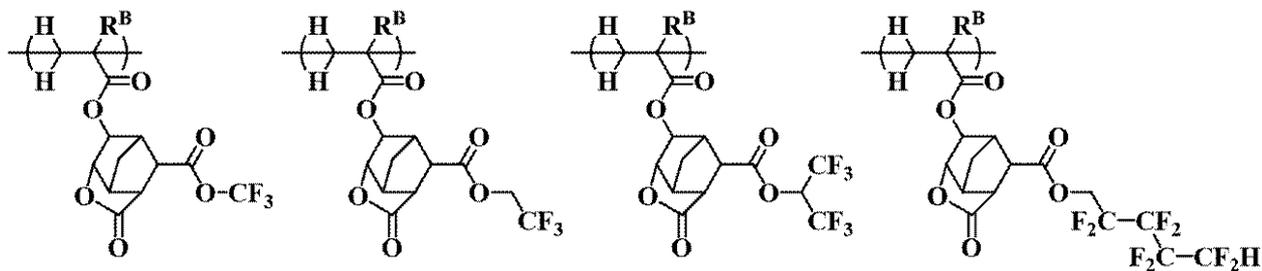
【化 1 2 4】



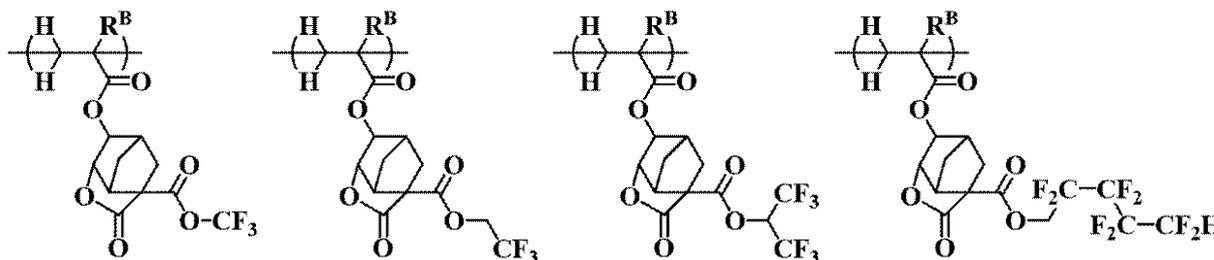
30

【 0 2 3 0】

【化 1 2 5】

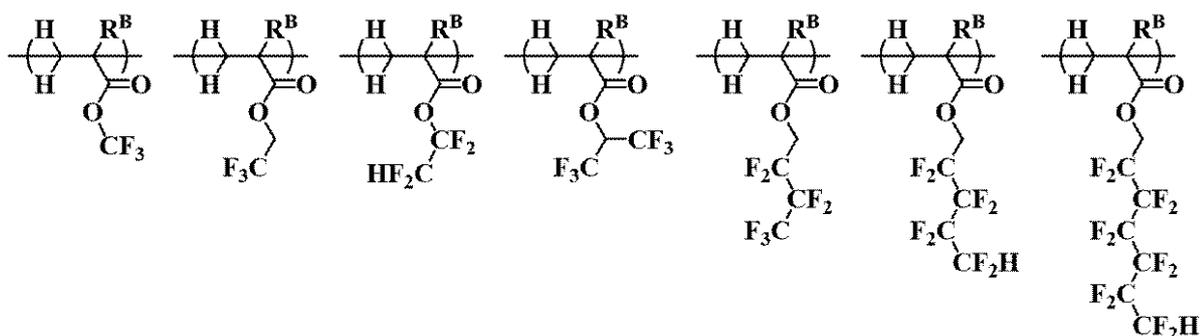


40

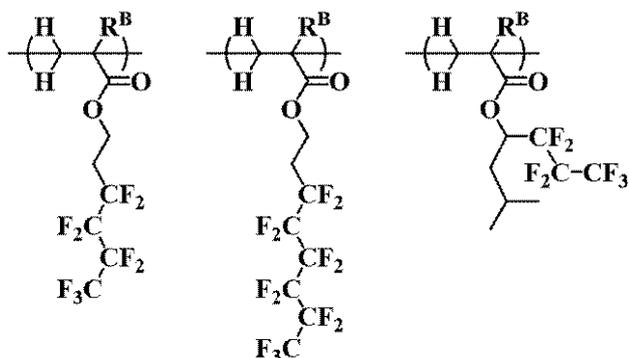


【 0 2 3 1】

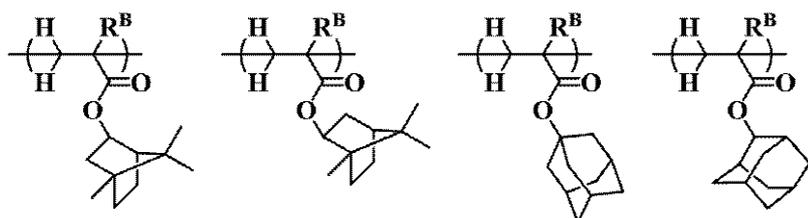
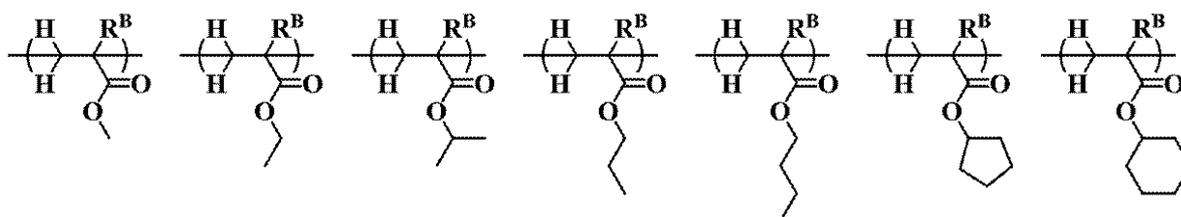
【化 1 2 6】



10



20



30

【 0 2 3 2】

前記ポリマー型界面活性剤は、更に、式(7A)～(7E)で表される繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を含んでもよい。その他の繰り返し単位としては、メタクリル酸や -トリフルオロメチルアクリル酸誘導体等から得られる繰り返し単位が挙げられる。ポリマー型界面活性剤中、式(7A)～(7E)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、20モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、100モル%が更に好ましい。

40

【 0 2 3 3】

前記ポリマー型界面活性剤のMwは、1,000～500,000が好ましく、3,000～100,000がより好ましい。Mw/Mnは、1.0～2.0が好ましく、1.0～1.6がより好ましい。

【 0 2 3 4】

前記ポリマー型界面活性剤を合成する方法としては、式(7A)～(7E)で表される繰り返し単位、必要に応じてその他の繰り返し単位を与える不飽和結合を含むモノマーを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱し、重合させる方法が挙げられる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、THF、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。重合開始剤としては、AIBN、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル

50

バレロニトリル)、ジメチル 2,2 - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。反応温度は、50 ~ 100 が好ましい。反応時間は、4 ~ 24 時間が好ましい。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、重合後保護化あるいは部分保護化してもよい。

【0235】

前記ポリマー型界面活性剤を合成する場合、分子量の調整のためにドデシルメルカプタンや2 - メルカプトエタノールのような公知の連鎖移動剤を使用してもよい。その場合、これらの連鎖移動剤の添加量は、重合させる単量体の総モル数に対し、0.01 ~ 10モル%が好ましい。

【0236】

(F)成分の界面活性剤を含む場合、その含有量は、(B)ベース樹脂80質量部に対し、0.1 ~ 50質量部が好ましく、0.5 ~ 10質量部がより好ましい。添加量が0.1質量部以上であればレジスト膜表面と水との後退接触角が十分に向上し、50質量部以下であればレジスト膜表面の現像液に対する溶解速度が小さく、形成した微細パターンの高さが十分に保たれる。

【0237】

[(G) その他の成分]

本発明のレジスト組成物は、(G)その他の成分として、酸により分解し酸を発生する化合物(酸増殖化合物)、有機酸誘導体、フッ素置換アルコール、酸の作用により現像液への溶解性が変化するMw3,000以下の化合物(溶解阻止剤)等を含んでもよい。前記酸増殖化合物としては、特開2009-269953号公報又は特開2010-215608号公報に記載の化合物を参照できる。前記酸増殖化合物を含む場合、その含有量は、(B)ベース樹脂80質量部に対し、0 ~ 5質量部が好ましく、0 ~ 3質量部がより好ましい。含有量が多すぎると、拡散の制御が難しく、解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こることがある。前記有機酸誘導体、フッ素置換アルコール及び溶解阻止剤としては、特開2009-269953号公報又は特開2010-215608号公報に記載の化合物を参照できる。

【0238】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、前述したレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、EB又はEUVで露光する工程、及び前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程を含む。

【0239】

前記基板としては、例えば、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)、あるいはマスク回路製造用の基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)を用いることができる。

【0240】

レジスト膜は、例えば、スピンコーティング等の方法で膜厚が0.05 ~ 2 μmとなるように前記レジスト組成物を塗布し、これをホットプレート上で、好ましくは60 ~ 150、1 ~ 10分間、より好ましくは80 ~ 140、1 ~ 5分間プリベークすることで形成することができる。

【0241】

レジスト膜の露光は、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光又はEUVを用いる場合は、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて、露光量が好ましくは1 ~ 200 mJ/cm²、より好ましくは10 ~ 100 mJ/cm²となるように照射することで行うことができる。EBを用いる場合は、目的のパターンを形成するためのマスクを用いて又は直接、露光量が好ましくは1 ~ 300 μC/cm²、より好ましくは10 ~ 200 μC/cm²となるように照射する。

【0242】

10

20

30

40

50

なお、露光は、通常の露光法のほか、屈折率 1.0 以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸法を用いることも可能である。その場合には、水に不溶な保護膜を用いることも可能である。

【0243】

前記水に不溶な保護膜は、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために用いられ、大きく分けて 2 種類ある。1 つはレジスト膜を溶解しない有機溶剤によってアルカリ水溶液現像前に剥離が必要な有機溶剤剥離型と、もう 1 つはアルカリ現像液に可溶でレジスト膜可溶部の除去とともに保護膜を除去するアルカリ水溶液可溶型である。後者は特に水に不溶でアルカリ現像液に溶解する 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有するポリマーをベースとし、炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 12 のエーテル系溶剤、及びこれらの混合溶剤に溶解させた材料が好ましい。前述した水に不溶でアルカリ現像液に可溶な界面活性剤を炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 12 のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料とすることもできる。

10

【0244】

露光後、PEB を行ってもよい。PEB は、例えば、ホットプレート上で、好ましくは 60 ~ 150、1 ~ 5 分間、より好ましくは 80 ~ 140、1 ~ 3 分間加熱することで行うことができる。

【0245】

現像は、例えば、好ましくは 0.1 ~ 5 質量%、より好ましくは 2 ~ 3 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、好ましくは 0.1 ~ 3 分間、より好ましくは 0.5 ~ 2 分間、浸漬 (dip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像することで、基板上に目的のパターンが形成される。

20

【0246】

また、パターン形成方法の手段として、レジスト膜形成後に、純水リンス (ポストソーク) を行うことによって膜表面からの酸発生剤等の抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス (ポストソーク) を行ってもよい。

【0247】

更に、ダブルパターンニング法によってパターン形成をしてもよい。ダブルパターンニング法としては、1 回目の露光とエッチングで 1 : 3 トレンチパターンの下地を加工し、位置をずらして 2 回目の露光によって 1 : 3 トレンチパターンを形成して 1 : 1 のパターンを形成するトレンチ法、1 回目の露光とエッチングで 1 : 3 孤立残しパターンの第 1 の下地を加工し、位置をずらして 2 回目の露光によって 1 : 3 孤立残しパターンを第 1 の下地の下に形成した第 2 の下地を加工してピッチが半分の 1 : 1 のパターンを形成するライン法が挙げられる。

30

【0248】

本発明のパターン形成方法において、現像液として前記アルカリ水溶液の現像液のかわりに、有機溶剤を用いて未露光部を現像 / 溶解させるネガティブトーン現像の方法を用いてもよい。

40

【0249】

この有機溶剤現像には、現像液として、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2 - ヒドロ

50

キシイソ酪酸メチル、2 - ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3 - フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2 - フェニルエチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は、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。

【実施例】

【0250】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、使用した装置は、以下のとおりである。

- ・ IR : サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、NICOLET 6700
- ・ $^1\text{H-NMR}$: 日本電子(株)製ECA-500
- ・ $^{19}\text{F-NMR}$: 日本電子(株)製ECA-500
- ・ MALDI TOF-MS : 日本電子(株)製S3000

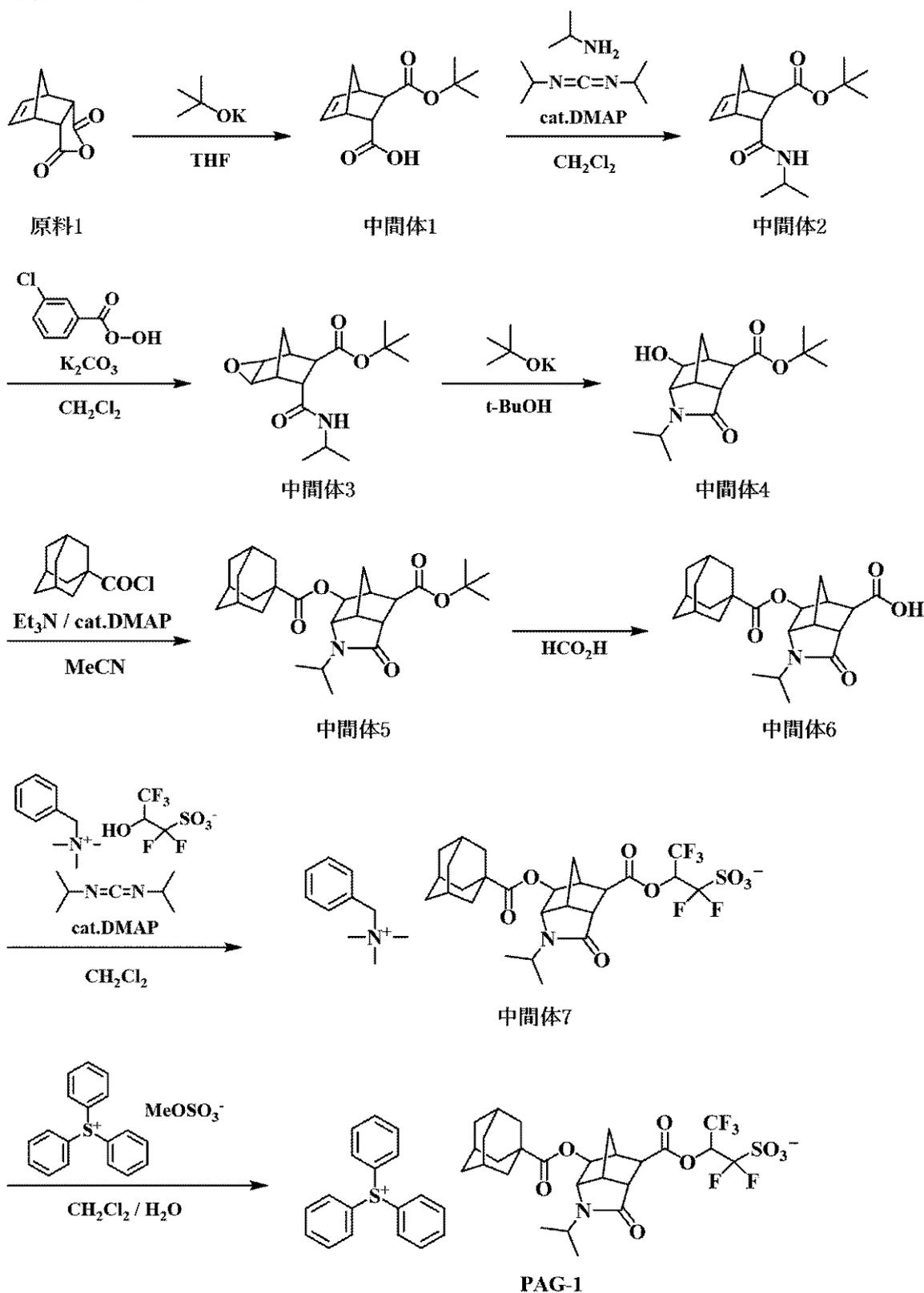
【0251】

[1] オニウム塩の合成

[実施例1-1] P A G - 1 の合成

下記スキームに従って、P A G - 1 を合成した。

【化 1 2 7】



10

20

30

40

50

【 0 2 5 2】

[実施例 1 - 1 - 1] 中間体 1 の合成

窒素雰囲気下、tert-ブトキシカリウム (269 g) を THF (625 mL) に懸濁し、冷却した。その後、そこへ原料 1 (328 g) を THF (1,000 mL) に溶解した溶液を内温 15 以下で滴下し、6 時間熟成した。冷却しながら 10 質量% 塩酸 (1,050 g) で反応を停止した。その後、トルエン (700 mL) で抽出し、通常的水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去した後、ヘキサンで再結晶することで、中間

体 1 を白色結晶として 400 g 得た (収率 84%)。

【0253】

[実施例 1 - 1 - 2] 中間体 2 の合成

窒素雰囲気下、中間体 1 (11.9 g) 及び触媒である DMA P (0.3 g) を塩化メチレン (50 g) に溶解し、冷却した。冷却しながらジイソプロピルカルボジイミド (6.9 g) を滴下した後、ジイソプロピルアミン (3.0 g) を滴下した。その後、室温で 12 時間熟成した。熟成後、水 (25 mL) で反応を停止し、不溶分を濾別した。濾液を分液して有機層を分取し、溶剤を留去した後、酢酸エチル/トルエン = 2 / 1 に溶解した。その後、通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去した後、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶剤 (ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1) で再結晶することで、中間体 2

10

【0254】

[実施例 1 - 1 - 3] 中間体 3 の合成

窒素雰囲気下、中間体 2 (11.2 g)、炭酸カリウム (18.8 g)、塩化メチレン (60 g) 及び水 (120 g) をフラスコに仕込み、冷却した。その後、メタクロロ過安息香酸 (15.7 g) 及び塩化メチレン (240 g) からなる溶液を滴下し、室温で 12 時間熟成した。熟成後、反応液を氷冷し、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液 (100 g) を滴下して反応を停止した。通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去した後、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶剤 (ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1) で再結晶することで、中間体 3 を白色結晶として 9.5 g 得た (収率 80%)。

20

【0255】

[実施例 1 - 1 - 4] 中間体 4 の合成

窒素雰囲気下、tert - ブトキシカリウム (7.2 g) を tert - ブタノール (120 g) に溶解した溶液を 50 に加熱し、中間体 3 (9.5 g) を粉体のまま添加した。その後、50 で 12 時間熟成した。熟成後、反応液を冷却し、水 (30 g) を加えて反応を停止した。酢酸エチル及びトルエンの混合溶剤 (酢酸エチル / トルエン = 2 / 1) で抽出し、通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去した後、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶剤 (ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1) で再結晶することで、中間体 4 を白色結晶として 8.3 g 得た (収率 88%)。

【0256】

[実施例 1 - 1 - 5] 中間体 5 の合成

窒素雰囲気下、アダマンタンカルボン酸クロリド (3.6 g)、中間体 4 (4.9 g) 及びアセトニトリル (30 mL) を仕込んで氷冷し、トリエチルアミン (2.3 g)、ジメチルアミノピリジン (0.2 g)、アセトニトリル (10 mL) からなる溶液を滴下した。滴下後、室温で 12 時間熟成した。熟成後、反応液を冷却し、飽和重曹水 (30 mL) を加えて反応を停止した。酢酸エチルで抽出し、通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去した後、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶剤 (ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1) で再結晶することで、中間体 5 を白色結晶として 7.0 g 得た (収率 90%)。

30

【0257】

[実施例 1 - 1 - 6] 中間体 6 の合成

窒素雰囲気下、中間体 5 (4.7 g) 及びギ酸 (2.5 g) を仕込み、内温 40 で 12 時間熟成した。熟成後、トルエン (50 mL) を加えて溶剤を濃縮した。析出した固体にヘキサンを加えて固液洗浄し、その後結晶を濾過、乾燥することで中間体 6 を白色結晶として 3.6 g 得た (収率 85%)。

40

【0258】

[実施例 1 - 1 - 7] 中間体 7 の合成

窒素雰囲気下、中間体 6 (3.6 g)、ベンジルトリメチルアンモニウム 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 1 - スルホネート (3.4 g)、触媒として DMA P (0.1 g) 及び溶剤として塩化メチレン (30 g) を仕込み、氷浴で冷却

50

した。内温 20 以下でジイソプロピルカルボジイミド (1.3 g) を滴下した。滴下後、室温まで昇温して 12 時間熟成した。熟成後、水を加えて反応を停止し、析出した尿素不純物を濾別して除去した。濾液を通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を除去した後、ジイソプロピルエーテルで再結晶することで、中間体 7 を白色結晶として 6.2 g 得た (収率 93%)。

【0259】

[実施例 1-1-8] PAG-1 の合成

窒素雰囲気下、中間体 7 (3.0 g)、トリフェニルスルホニウムメチルサルフェート (1.7 g)、塩化メチレン (30 g) 及び水 (20 g) を加え、30 分攪拌後、有機層を分取して水洗を行い、その後減圧濃縮した。濃縮液にメチルイソブチルケトン (30 g) を加え、濃縮・共沸脱水を行った後、濃縮液にジイソプロピルエーテルを加えて再結晶することで、目的物である PAG-1 を白色結晶として 3.3 g 得た (収率 98%)。

【0260】

得られた目的物の IR スペクトルデータ及び TOF-MS の結果を以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$) の結果を図 1 に示す。

IR(D-ATR): = 3064, 2972, 2907, 2853, 1766, 1725, 1690, 1582, 1477, 1448, 1418, 1369, 1324, 1267, 1250, 1229, 1184, 1144, 1117, 1104, 1075, 1018, 995, 936, 899, 878, 840, 749, 683, 641, 573, 552, 502 cm^{-1} .

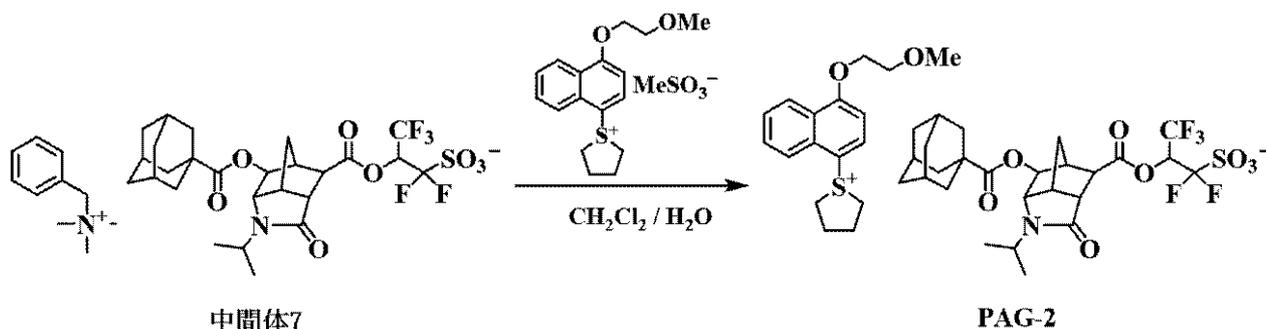
MALDI TOF-MS: POSITIVE M^+263 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ 相当)

NEGATIVE M^-612 ($\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{NO}_8\text{S}^-$ 相当)

【0261】

[実施例 1-2] PAG-2 の合成

【化 128】



【0262】

[実施例 1-2-1] PAG-2 の合成

トリフェニルスルホニウムメチルサルフェートのかわりに 1-[4-(2-メトキシエトキシ)-ナフタレン-1-イル]-テトラヒドロチオフェニウムメタンサルホネートの水溶液を用いた以外は、実施例 1-1-8 と同様の方法で、PAG-2 を白色結晶として 3.4 g 得た (収率 98%)。

【0263】

得られた目的物の IR スペクトルデータ及び TOF-MS の結果を以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$) の結果を図 2 に示す。

IR(D-ATR): = 3502, 2971, 2908, 2853, 1766, 1726, 1692, 1621, 1589, 1572, 1510, 1454, 1426, 1370, 1324, 1269, 1249, 1186, 1121, 1077, 1019, 993, 951, 936, 879, 840, 764, 741, 679, 642, 574, 553, 525 cm^{-1} .

MALDI TOF-MS: POSITIVE M^+289 ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{S}^+$ 相当)

NEGATIVE M^-612 ($\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{NO}_8\text{S}^-$ 相当)

【0264】

[実施例 1-3] PAG-3 の合成

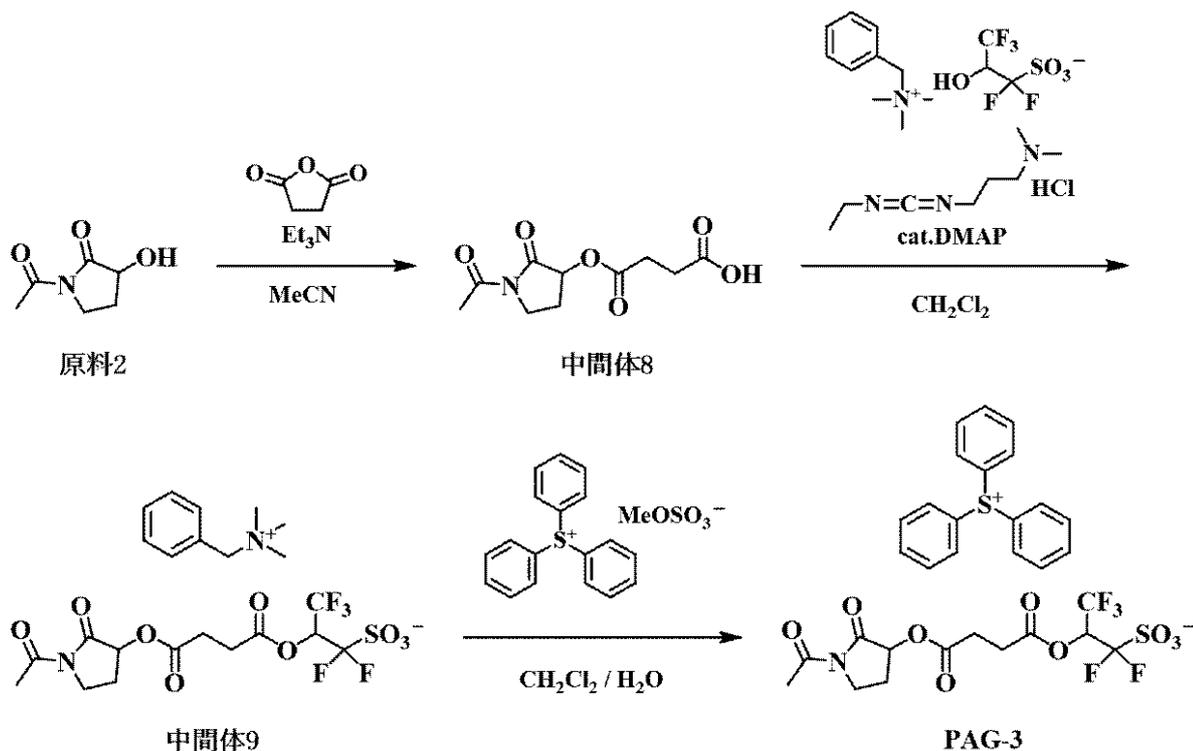
10

20

30

40

【化 1 2 9】



10

20

【 0 2 6 5】

[実施例 1 - 3 - 1] 中間体 8 の合成

窒素雰囲気下、原料 2 (1 5 . 5 g) 及びコハク酸無水物 (1 1 . 0 g) をアセトニトリル (3 5 g) に溶解し、内温 3 0 に加熱した。その後、トリエチルアミン (6 . 0 g) を滴下した。滴下後、内温 4 5 で 1 時間熟成した。熟成後、反応液を冷却し、2 . 1 質量 % 塩酸を加えて反応を停止した。酢酸エチルで抽出し、通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去して、中間体 8 を油状物として 2 3 . 5 g 得た (粗収率 1 0 0 %) 。中間体 8 は、これ以上精製は行わず、次の工程に用いた。

30

【 0 2 6 6】

[実施例 1 - 3 - 2] 中間体 9 の合成

中間体 6 のかわりに中間体 8 (2 3 . 5 g) を用い、ジイソプロピルカルボジイミドのかわりに塩酸 1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノプロピル) カルボジイミドを用いた以外は、実施例 1 - 1 - 7 と同様の方法で、中間体 9 を油状物として 5 6 . 2 g 得た (収率 9 3 %) 。

【 0 2 6 7】

[実施例 1 - 3 - 3] P A G - 3 の合成

中間体 7 のかわりに中間体 9 (6 . 0 g) を用いた以外は、実施例 1 - 1 - 8 と同様の方法で、P A G - 3 を油状物として 6 . 7 g 得た (収率 9 2 %) 。

【 0 2 6 8】

得られた目的物の IR スペクトルデータ及び TOF-MS の結果を以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$) の結果を図 3 に示す。

IR(D-ATR): = 3494, 3064, 2969, 1747, 1703, 1582, 1477, 1448, 1418, 1375, 1304, 1254, 1215, 1169, 1135, 1073, 1022, 996, 908, 841, 751, 685, 642, 607, 552 cm^{-1}

40

MALDI TOF-MS: POSITIVE M^+263 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ 相当)

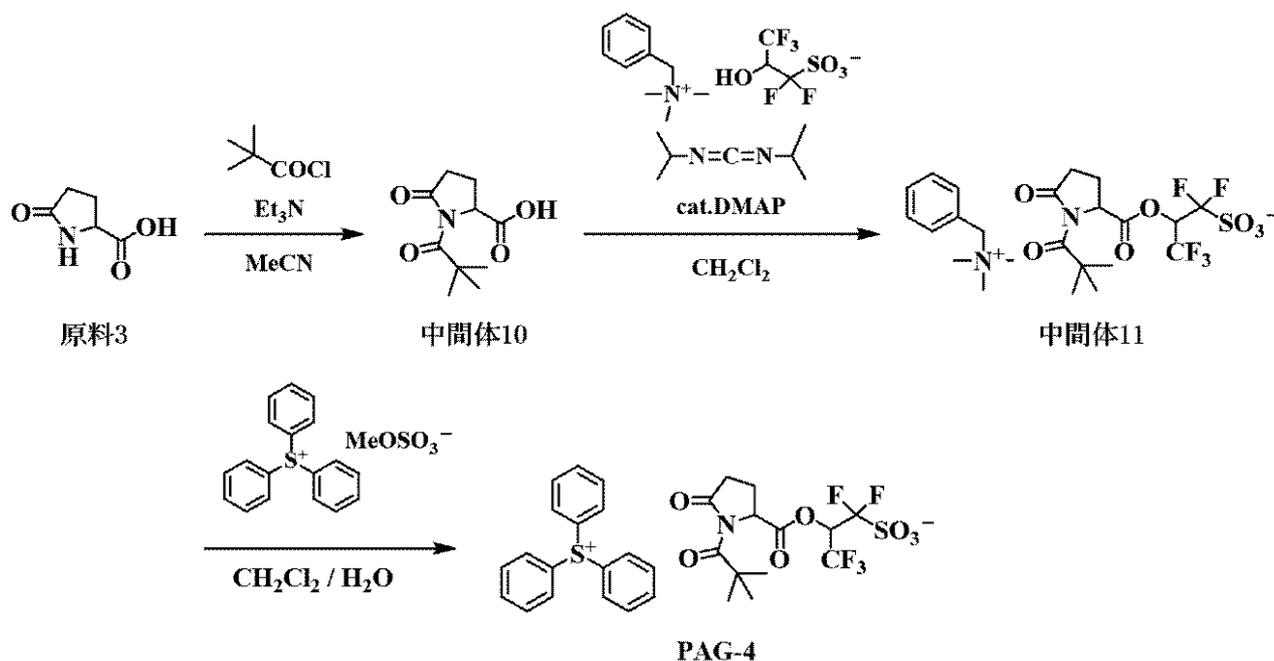
NEGATIVE M^-454 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{NO}_9\text{S}^-$ 相当)

【 0 2 6 9】

[実施例 1 - 4] P A G - 4 の合成

50

【化 1 3 0】



10

【 0 2 7 0】

20

[実施例 1 - 4 - 1] 中間体 1 0 の合成

窒素雰囲気下、原料 3 (1 2 . 9 g) 及びトリエチルアミン (2 0 . 2 g) をアセトニトリル (5 0 g) に溶解し、氷浴にて冷却した。その後、そこへ塩化ピバロイル (1 2 . 6 g) を滴下した。滴下後、室温まで昇温して 1 時間熟成した。熟成後、反応液を冷却し、水 (3 0 g) を加えて反応を停止した。酢酸エチルで抽出し、通常の水系処理 (aqueous work-up) をし、溶剤を留去した後、ジイソプロピルエーテルで再結晶することで、中間体 1 0 を白色結晶として 1 4 . 4 g 得た (収率 6 8 %) 。

【 0 2 7 1】

[実施例 1 - 4 - 2] 中間体 1 1 の合成

30

中間体 6 のかわりに中間体 1 0 (6 . 5 g) を用いた以外は、実施例 1 - 1 - 7 と同様の方法で、中間体 1 1 を油状物として 1 4 . 7 g 得た (収率 8 8 %) 。

【 0 2 7 2】

[実施例 1 - 4 - 3] P A G - 4 の合成

中間体 7 のかわりに中間体 1 1 (3 . 9 g) を用いた以外は、実施例 1 - 1 - 8 と同様の方法で、P A G - 4 を油状物として 4 . 6 g 得た (収率 9 9 %) 。

【 0 2 7 3】

得られた目的物の IR スペクトルデータ及び TOF-MS の結果を以下に示す。また、核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR/DMSO-d}_6$) の結果を図 4 に示す。

IR(D-ATR): =3499, 3369, 3065, 2973, 1779, 1747, 1682, 1548, 1477, 1448, 1396, 1368, 1330, 1252, 1217, 1183, 1146, 1074, 1023, 995, 945, 909, 856, 814, 749, 684, 642, 553, 524 cm^{-1} .

40

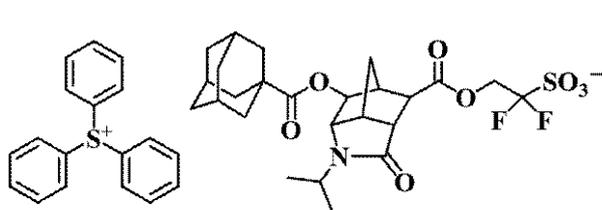
MALDI TOF-MS: POSITIVE M^+263 ($\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{S}^+$ 相当)NEGATIVE M^-424 ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{NO}_7\text{S}^-$ 相当)

【 0 2 7 4】

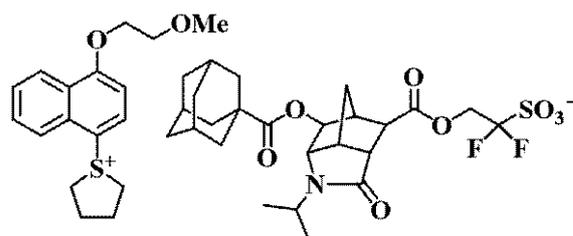
[実施例 1 - 5 ~ 1 - 1 0] その他の P A G (P A G - 5 ~ P A G - 1 0) の合成

対応する原料を用い、公知の有機合成方法で P A G - 5 ~ P A G - 1 0 を合成した。

【化 1 3 1】

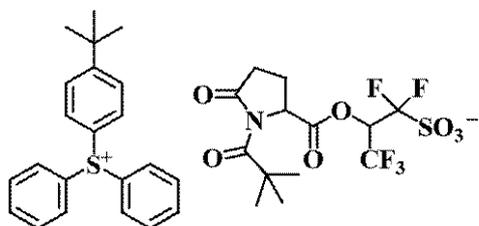


PAG-5

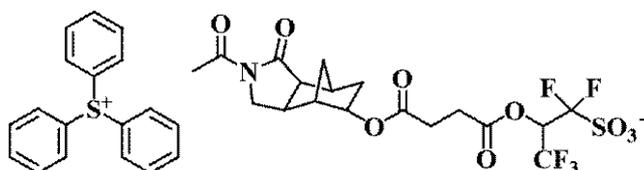


PAG-6

10

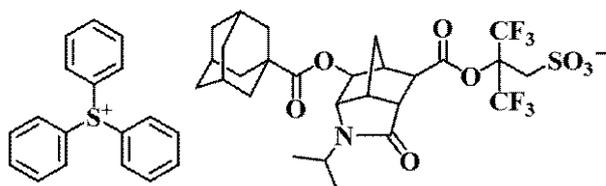


PAG-7

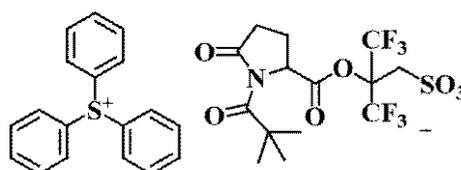


PAG-8

20



PAG-9



PAG-10

【 0 2 7 5 】

【 2 】 ポリマーの合成

本発明のレジスト組成物に用いるポリマーを以下に示す方法で合成した。なお、得られたポリマーの Mw は、溶剤として THF を用いた GPC によりポリスチレン換算値として測定した。

30

【 0 2 7 6 】

【 合成例 1 】 ポリマー P 1 の合成

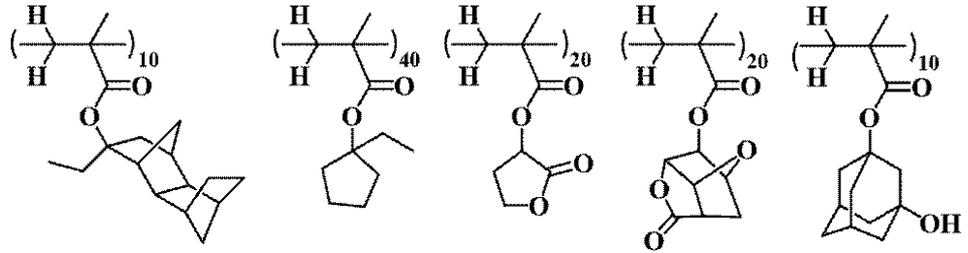
窒素雰囲気下、フラスコに、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル 4.7 g、
 - メタクリルオキシ - - ブチロラクトン 6.7 g、メタクリル酸 3 - エチル - 3 -
 exo - テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル 5.4 g、メタクリル酸 1 - エチ
 ルシクロペンチル 14.4 g、メタクリル酸 4,8 - ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]
 ノナン - 5 - オン - 2 - イル 8.8 g、V - 601 (和光純薬工業(株)製) 0.45 g、2
 -メルカプトエタノール 0.39 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセ
 テート (PGMEA) を 56 g とり、単量体 - 重合開始剤溶液を調製した。窒素雰囲気と
 した別のフラスコに PGMEA を 19 g とり、攪拌しながら 80 まで加熱した後、前記
 単量体 - 重合開始剤溶液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、重合液の温度を 80 に
 保ったまま 2 時間攪拌を続け、次いで室温まで冷却した。得られた重合液を、激しく攪拌
 したメタノール 640 g に滴下し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをメ
 タノール 240 g で 2 回洗浄した後、50 で 20 時間真空乾燥して白色粉末状のポリマ
 ー P 1 を得た (収量 35.3 g、収率 88%)。GPC にて分析したところ、ポリマー P
 1 の Mw は 8,100、Mw / Mn は 1.73 であった。

40

【 0 2 7 7 】

【化132】

ポリマーP1
Mw=8,100
Mw/Mn=1.73



【0278】

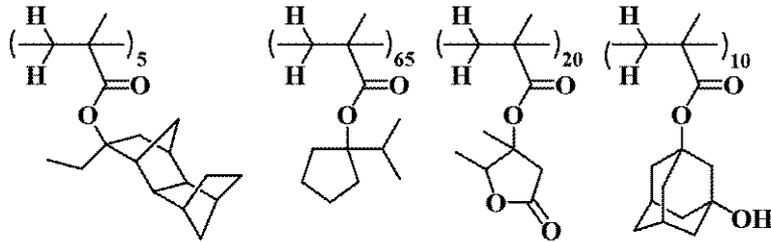
[合成例2~10]ポリマーP2~P10の合成

10

モノマーの種類、配合比を変えた以外は、合成例1と同様の方法で以下に示すポリマーP2~P10を製造した。

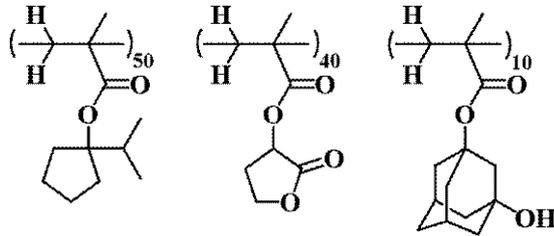
【化133】

ポリマーP2
Mw=8,400
Mw/Mn=1.62

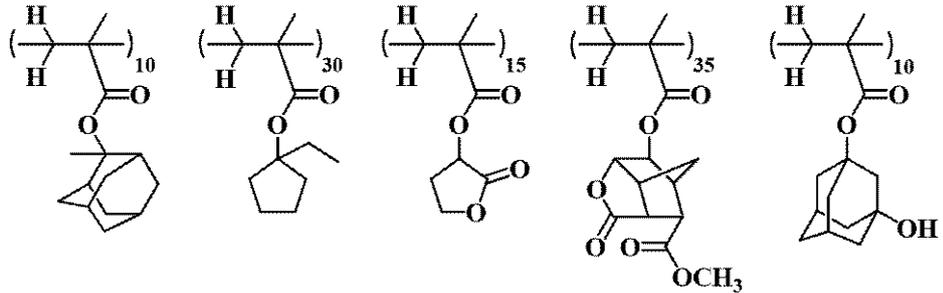


20

ポリマーP3
Mw=8,500
Mw/Mn=1.58

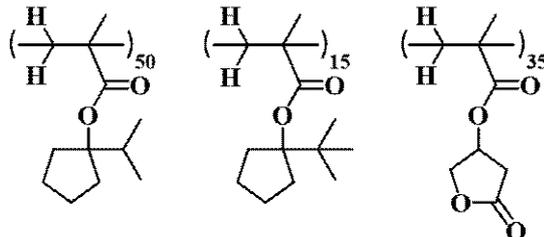


ポリマーP4
Mw=8,600
Mw/Mn=1.83



30

ポリマーP5
Mw=8,100
Mw/Mn=1.77

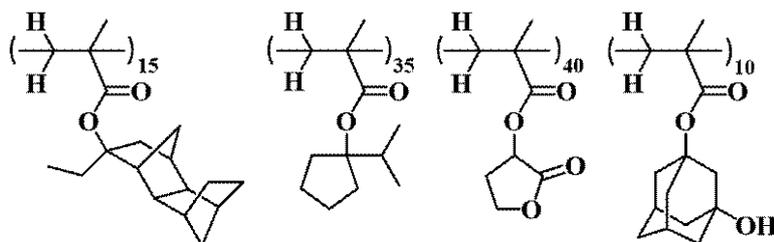


40

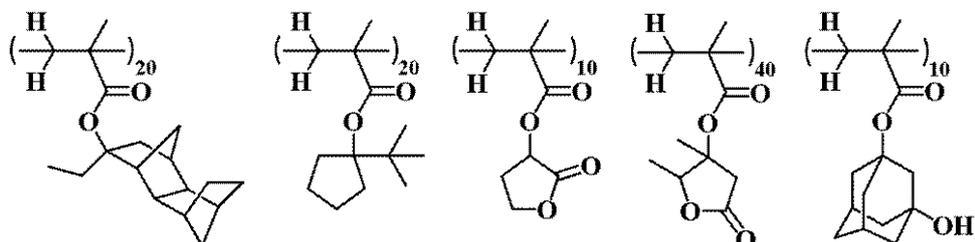
【0279】

【化 1 3 4】

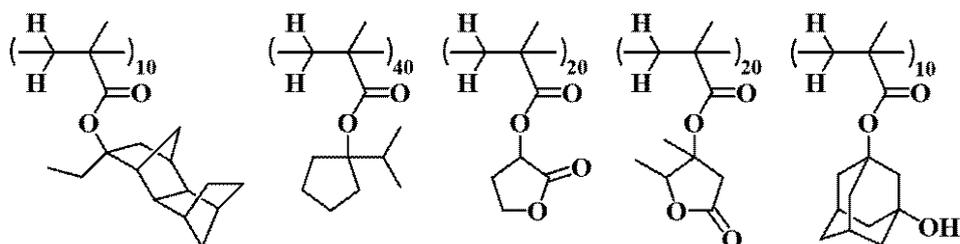
ポリマーP6
Mw=8,400
Mw/Mn=1.62



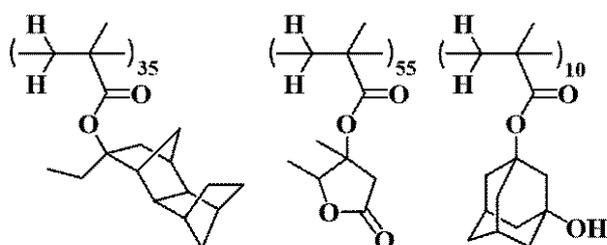
ポリマーP7
Mw=8,100
Mw/Mn=1.57



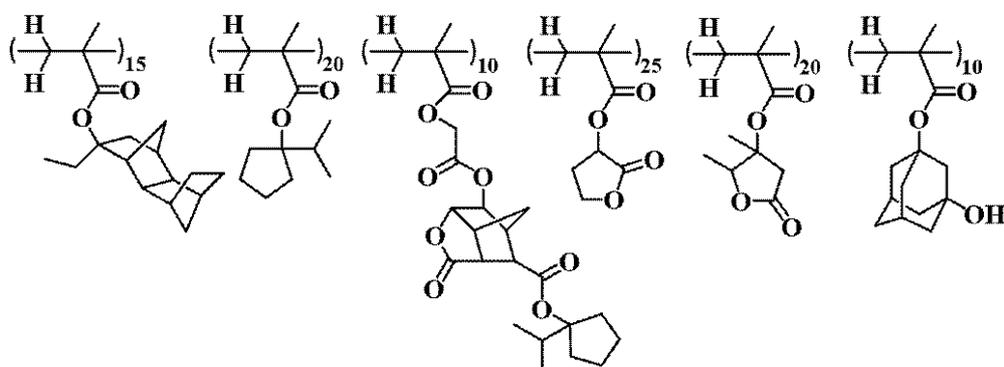
ポリマーP8
Mw=8,300
Mw/Mn=1.68



ポリマーP9
Mw=8,000
Mw/Mn=1.64



ポリマーP10
Mw=9,000
Mw/Mn=1.63



【 0 2 8 0 】

[3] レジスト組成物の調製

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 28、比較例 1 - 1 ~ 1 - 12]

本発明のオニウム塩 (PAG - 1 ~ PAG - 10)、比較用光酸発生剤 PAG - A ~ PAG - F、ポリマー P1 ~ P10、その他の光酸発生剤 PAG - X ~ PAG - Z、クエンチャー Q - 1 ~ Q - 4、及びアルカリ可溶性界面活性剤 SF - 1 を、下記表 1 及び 2 に示す組成で、界面活性剤 A (オムノバ社製) 0.01 質量% を含む溶剤中に溶解して溶液を調製し、該溶液を 0.2 μm のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過することにより

10

20

30

40

50

、レジスト組成物を調製した。
【 0 2 8 1 】

【表1】

	レジスト組成物	ポリマー(質量部)	光酸発生剤(質量部)	その他の光酸発生剤(質量部)	クエンチャー(質量部)	界面活性剤(質量部)	溶剤1(質量部)	溶剤2(質量部)
実施例 2-1	R-01	P-1(80)	PAG-1(3.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-2	R-02	P-1(80)	PAG-2(6.0)	PAG-X(7.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-3	R-03	P-1(80)	PAG-3(3.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-4	R-04	P-1(80)	PAG-4(3.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-5	R-05	P-1(80)	PAG-5(3.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-6	R-06	P-1(80)	PAG-6(6.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-7	R-07	P-1(80)	PAG-7(3.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-8	R-08	P-1(80)	PAG-8(4.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-9	R-09	P-1(80)	PAG-9(4.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-10	R-10	P-1(80)	PAG-10(7.0)	PAG-X(5.0)	Q-1(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-11	R-11	P-2(80)	PAG-1(3.0)	PAG-Y(8.0)	Q-2(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-12	R-12	P-3(80)	PAG-3(6.0)	-	Q-4(0.3)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-13	R-13	P-4(80)	PAG-4(3.0)	PAG-X(5.0)	Q-2(0.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-14	R-14	P-5(80)	PAG-2(6.0)	PAG-X(5.0)	Q-3(1.0)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-15	R-15	P-6(80)	PAG-1(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-16	R-16	P-6(80)	PAG-2(7.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-17	R-17	P-6(80)	PAG-3(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-18	R-18	P-6(80)	PAG-4(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-19	R-19	P-6(80)	PAG-5(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-20	R-20	P-6(80)	PAG-6(7.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-21	R-21	P-6(80)	PAG-7(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-22	R-22	P-6(80)	PAG-8(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-23	R-23	P-6(80)	PAG-9(5.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-24	R-24	P-6(80)	PAG-10(7.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-25	R-25	P-7(80)	PAG-1(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-26	R-26	P-8(80)	PAG-2(7.0)	PAG-Z(7.6)	Q-2(3.0)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-27	R-27	P-9(80)	PAG-3(7.0)	-	Q-3(1.0)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)
実施例 2-28	R-28	P-10(80)	PAG-1(3.0)	PAG-Z(7.6)	Q-1(3.5)	SF-1(3.0)	PGMEA(1,728)	GBL(192)

10

20

30

40

【表 2】

	レジスト組成物	ポリマー (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	その他の 光酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	界面活性剤 (質量部)	溶剤1 (質量部)	溶剤2 (質量部)
比較例 1-1	R-29	P-1 (80)	PAG-A (3.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (0.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-2	R-30	P-1 (80)	PAG-B (3.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (0.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-3	R-31	P-1 (80)	PAG-C (3.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (0.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-4	R-32	P-1 (80)	PAG-D (3.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (0.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-5	R-33	P-1 (80)	PAG-E (3.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (0.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-6	R-34	P-1 (80)	PAG-F (3.0)	PAG-X (5.0)	Q-1 (0.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-7	R-35	P-6 (80)	PAG-A (3.0)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-8	R-36	P-6 (80)	PAG-B (3.0)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-9	R-37	P-6 (80)	PAG-C (3.0)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-10	R-38	P-6 (80)	PAG-D (3.0)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-11	R-39	P-6 (80)	PAG-E (3.0)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)
比較例 1-12	R-40	P-6 (80)	PAG-F (3.0)	PAG-Z (7.6)	Q-1 (3.5)	SF-1 (3.0)	PGMEA (1,728)	GBL (192)

10

20

【0283】

なお、表 1 及び 2 において、溶剤、比較用光酸発生剤 P A G - A ~ P A G - F、その他の光酸発生剤 P A G - X ~ P A G - Z、クエンチャー Q - 1 ~ Q - 4、及びアルカリ可溶性界面活性剤 S F - 1 は、以下のとおりである。

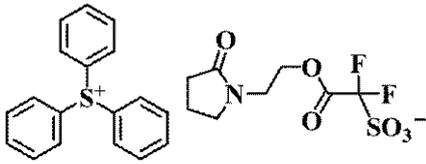
- ・溶剤：P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)
- G B L (- ブチロラクトン)

30

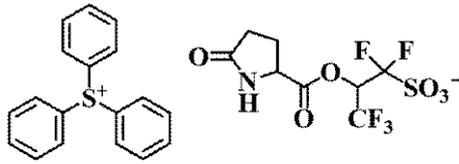
【0284】

- ・ P A G - A ~ P A G - F

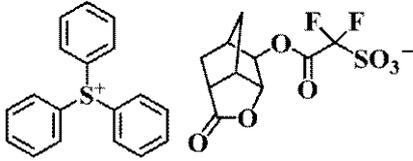
【化 1 3 5】



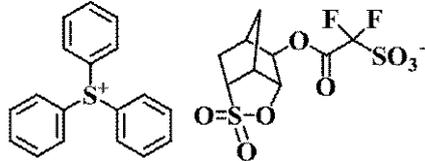
PAG-A



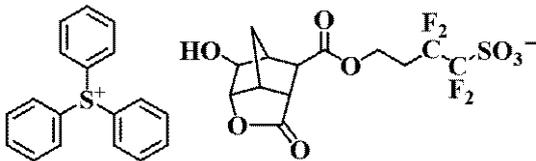
PAG-B



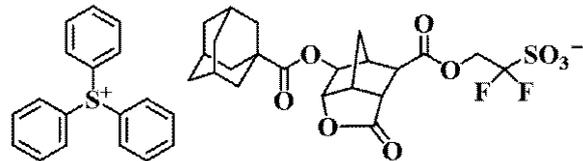
PAG-C



PAG-D



PAG-E

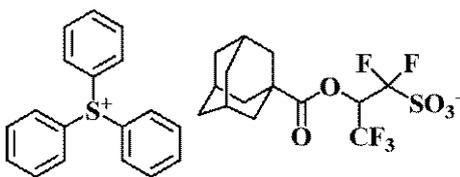


PAG-F

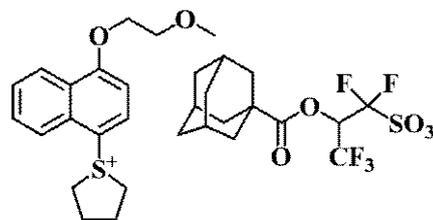
【 0 2 8 5】

・ P A G - X ~ P A G - Z

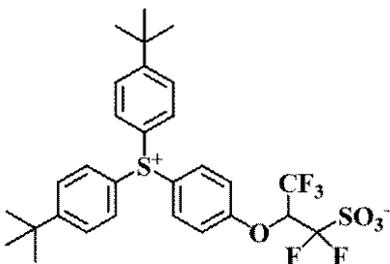
【化 1 3 6】



PAG-X



PAG-Y



PAG-Z

【 0 2 8 6】

・ S F - 1 : ポリ(メタクリル酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - イソブチル - 1 - ブチル・メタクリル酸 9 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロエチルオキシカルボニル) - 4 - オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン - 5 - オン - 2 - イル)

Mw = 7,700、Mw / Mn = 1.82

10

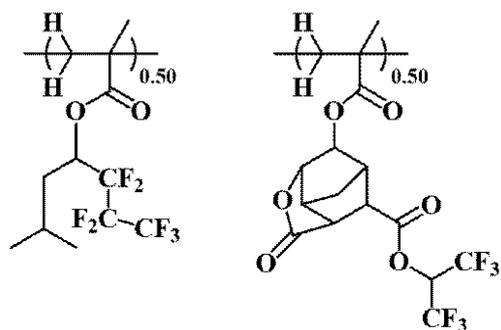
20

30

40

50

【化 1 3 7】

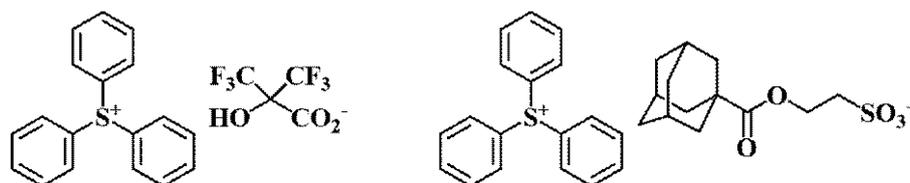


10

【 0 2 8 7】

・ Q - 1 ~ Q - 4

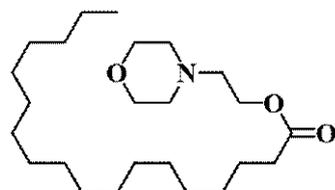
【化 1 3 8】



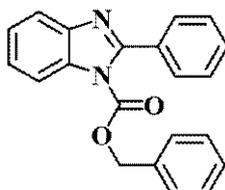
Q-1

Q-2

20



Q-3



Q-4

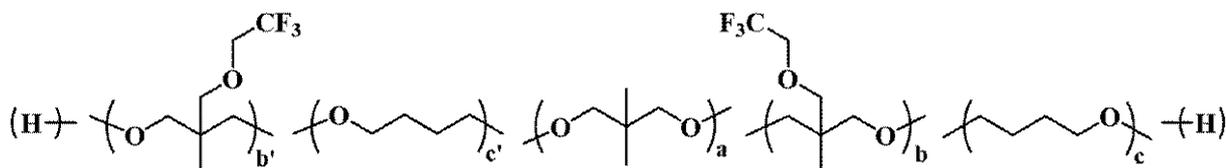
30

【 0 2 8 8】

・ 界面活性剤 A :

3 - メチル - 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシメチル) オキセタン ・ テトラヒドロフラン ・ 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール共重合物 (オムノバ社製)

【化 1 3 9】



$$a : (b + b') : (c + c') = 1 : 4 \sim 7 : 0.01 \sim 1 \text{ (モル比)}$$

$$Mw = 1,500$$

40

【 0 2 8 9】

[4] レジスト組成物の評価 : A r F 露光パターンニング評価 (1)

[実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 4、比較例 2 - 1 ~ 2 - 6]

シリコン基板上に反射防止膜溶液 (日産化学工業 (株) 製 ARC29A) を塗布し、200 で 60 秒間バークして作製した反射防止膜 (100 nm 膜厚) を形成した。前記反射防止膜上に、各レジスト組成物 (R - 0 1 ~ R - 1 4、R - 2 9 ~ R - 3 4) をスピコーティングし、ホットプレートを用いて 100 で 60 秒間バークし、膜厚 90 nm のレジスト膜を作製した。これを A r F エキシマレーザースキャナー ((株) ニコン製、NSR-S610C、NA=1.30、二重極、Cr マスク) を用いて、ウエハー上寸法がライン幅 40 nm、ピッチ 8

50

0 nmのラインアンドスペースパターン（LSパターン）を露光量とフォーカスを変化させながら（露光量ピッチ：1 mJ / cm²、フォーカスピッチ：0.025 μm）液浸露光を行い、露光後表3に示す温度で60秒間ベーク（PEB）した。なお、液浸液としては水を用いた。その後、2.38質量%のTMAH水溶液で30秒間パドル現像を行い、純水でリンス、スピンドライを行い、ポジ型パターンを得た。現像後のLSパターンを、（株）日立ハイテクノロジーズ製測長SEM（CG4000）で観察し、感度、露光裕度、マスクエラファクター（MEF）、ラインウィドゥスラフネス（LWR）及び形状を、下記方法に従い評価した。結果を表3に示す。

【0290】

[感度評価]

感度として、ライン幅40 nm、ピッチ80 nmのLSパターンが得られる最適露光量E_{op}（mJ / cm²）を求め、これを感度とした。

【0291】

[露光裕度（EL）評価]

EL評価として、前記LSパターンにおける40 nmのスペース幅の±10%（36～44 nm）の範囲内で形成される露光量から、次式によりEL（単位：%）を求めた。

$$EL(\%) = (|E_1 - E_2| / E_{op}) \times 100$$

E₁：ライン幅36 nm、ピッチ80 nmのLSパターンを与える最適な露光量

E₂：ライン幅44 nm、ピッチ80 nmのLSパターンを与える最適な露光量

E_{op}：ライン幅40 nm、ピッチ80 nmのLSパターンを与える最適な露光量

10

20

【0292】

[MEF評価]

ピッチは固定したまま、マスクのライン幅を変えて、E_{op}で照射されたそれぞれのパターンのライン幅を観察した。マスクのライン幅とパターンのライン幅の変化から、次式によりMEFの値を求めた。この値が1に近いほど性能が良好である。

$$MEF = (\text{パターンのライン幅} / \text{マスクのライン幅}) - b$$

b：定数

【0293】

[LWR評価]

E_{op}で照射して得たLSパターンを、ラインの長手方向に10箇所の寸法を測定し、その結果から標準偏差（ σ ）の3倍値（3 σ ）をLWRとして求めた。この値が小さいほど、ラフネスが小さく均一なライン幅のパターンが得られる。

30

【0294】

[形状評価]

E_{op}で照射して得たLSパターンの断面を、（株）日立ハイテクノロジーズ製SEM（S-4800）で観察し、ラインパターンの形状が矩形に近いものを良好であると評価し、一方、形状が丸くなったり、あるいはパターントップが張り出す形状（T-トップ形状）は不良であると評価した。

【0295】

【表 3】

	レジスト組成物	PEB温度 (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	EL (%)	MEF	LWR (nm)	形状
実施例 3-1	R-01	90	28	20.5	2.4	2.4	良好
実施例 3-2	R-02	95	29	19.8	2.5	2.6	良好
実施例 3-3	R-03	90	29	19.0	2.4	2.6	良好
実施例 3-4	R-04	90	28	20.1	2.3	2.5	良好
実施例 3-5	R-05	95	27	19.3	2.4	2.6	良好
実施例 3-6	R-06	90	29	19.8	2.5	2.5	良好
実施例 3-7	R-07	90	30	20.3	2.4	2.7	良好
実施例 3-8	R-08	90	29	20.1	2.4	2.4	良好
実施例 3-9	R-09	95	30	19.1	2.5	2.5	良好
実施例 3-10	R-10	90	30	20.6	2.3	2.4	良好
実施例 3-11	R-11	95	28	20.1	2.4	2.7	良好
実施例 3-12	R-12	100	31	19.5	2.4	2.5	良好
実施例 3-13	R-13	90	30	20.1	2.3	2.6	良好
実施例 3-14	R-14	95	28	19.7	2.4	2.7	良好
比較例 2-1	R-29	90	32	18.2	3.4	5.1	不良
比較例 2-2	R-30	95	33	17.0	3.2	5.0	不良
比較例 2-3	R-31	90	30	17.8	3.9	4.5	良好
比較例 2-4	R-32	90	29	17.3	3.8	4.3	良好
比較例 2-5	R-33	90	29	17.4	3.3	3.9	良好
比較例 2-6	R-34	90	30	17.9	3.2	3.8	良好

【0296】

表 3 に示した結果より、本発明のオニウム塩を光酸発生剤として含むレジスト組成物は、良好な感度で EL、MEF 及び LWR にも優れ、かつパターン形状も良好であり、ArF 液浸リソグラフィーの材料として好適であることが示された。

【0297】

[5] レジスト組成物の評価：ArF 露光パターンング評価 (2)

[実施例 4-1 ~ 4-14、比較例 3-1 ~ 3-6]

各レジスト組成物 (R-15 ~ R-28、R35 ~ R40) を、信越化学工業(株)製スピノカーボン膜 ODL-180 (カーボンの含有量が 80 質量%) を 180 nm、その上にケイ素含有スピノカーボンハードマスク SHB-A941 (ケイ素の含有量が 43 質量%) を 35 nm の膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板の上にスピノコーティングし、ホットプレートを用いて 100 で 60 秒間バークし、膜厚 100 nm のレジスト膜を形成した。これを ArF エキシマレーザー液浸スキャナー ((株)ニコン製、NSR-S610C、NA=1.30、

0.90/0.72、クロスポール開口35度、Azimuthally偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、クロスポール照明)で、ウエハー上寸法が45nm、ピッチ110nmのコンタクトホールパターン(CHパターン)の露光を、露光量とフォーカスを変化(露光量ピッチ:1mJ/cm²、フォーカスピッチ:0.025μm)させながら行い、露光後、表4に示す温度で60秒間PEBした。なお、液浸液としては水を用いた。その後、酢酸n-ブチルで30秒間パドル現像を行い、4-メチル-2-ペンタノールでリンスし、スピンドライを行い、ネガ型パターンを得た。現像後のCHパターンを(株)日立ハイテクノロジーズ製測長SEM(CG4000)で観察し、感度、MEF、寸法均一性(CDU)及び焦点深度(DOF)を、下記方法に従い評価した。結果を表4に示す。

【0298】

[感度評価]

感度として、ホール寸法45nm、ピッチ110nmのCHパターンが得られる最適露光量 E_{op} (mJ/cm²)を求めた。この値が小さいほど感度が高い。

【0299】

[MEF評価]

ピッチは固定したまま、マスクの寸法を変えて、 E_{op} で照射されたそれぞれのCHパターンを観察した。マスクの寸法とCHパターンの寸法の変化から、次式によりMEFの値を求めた。この値が1に近いほど性能が良好である。

$$MEF = (\text{パターンの寸法} / \text{マスクの寸法}) - b$$

b:定数

【0300】

[CDU評価]

E_{op} で照射して得たCHパターンを、同一露光量ショット内10箇所(1箇所につき9個のCHパターン)の寸法を測定し、その結果から標準偏差()の3倍値(3)を寸法均一性(CDU)として求めた。この値が小さいほど、CHパターンの寸法均一性が優れる。

【0301】

[DOF評価]

前記CHパターンにおける45nmの寸法の±10%(41~49nm)の範囲で形成されるフォーカス範囲を求めた。この値が大きいほど、焦点深度が広い。

【0302】

10

20

30

【表 4】

	レジスト組成物	PEB温度 (°C)	E_{op} (mJ/cm ²)	MEF	CDU (nm)	DOF (nm)
実施例 4-1	R-15	95	40	2.4	2.9	150
実施例 4-2	R-16	90	41	2.5	2.8	140
実施例 4-3	R-17	90	39	2.5	2.9	150
実施例 4-4	R-18	95	40	2.4	2.7	130
実施例 4-5	R-19	90	41	2.6	2.6	140
実施例 4-6	R-20	90	40	2.4	2.8	150
実施例 4-7	R-21	95	40	2.5	2.9	150
実施例 4-8	R-22	90	40	2.5	2.7	140
実施例 4-9	R-23	95	42	2.4	2.7	130
実施例 4-10	R-24	95	38	2.6	2.9	150
実施例 4-11	R-25	90	39	2.4	2.8	140
実施例 4-12	R-26	95	41	2.5	2.9	130
実施例 4-13	R-27	100	42	2.6	2.7	140
実施例 4-14	R-28	95	41	2.4	2.9	150
比較例 3-1	R-35	90	47	3.4	4.4	70
比較例 3-2	R-36	95	44	3.3	4.5	80
比較例 3-3	R-37	95	43	3.5	3.6	80
比較例 3-4	R-38	95	42	3.5	3.7	100
比較例 3-5	R-39	90	42	3.4	3.5	90
比較例 3-6	R-40	95	41	2.9	3.4	100

10

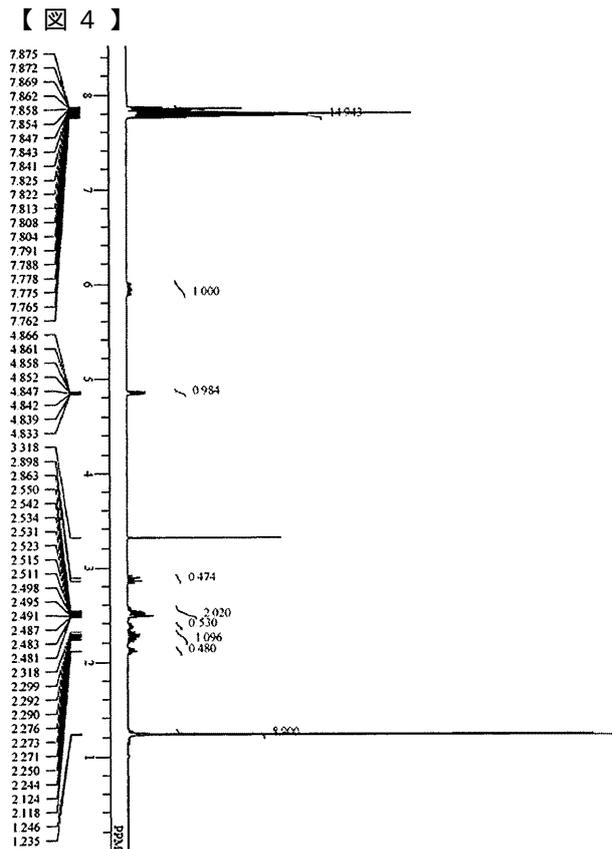
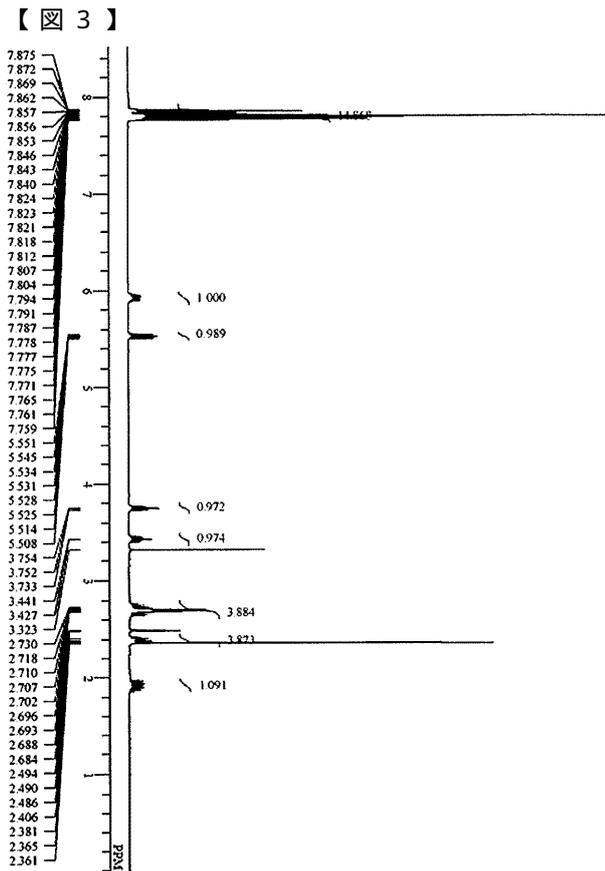
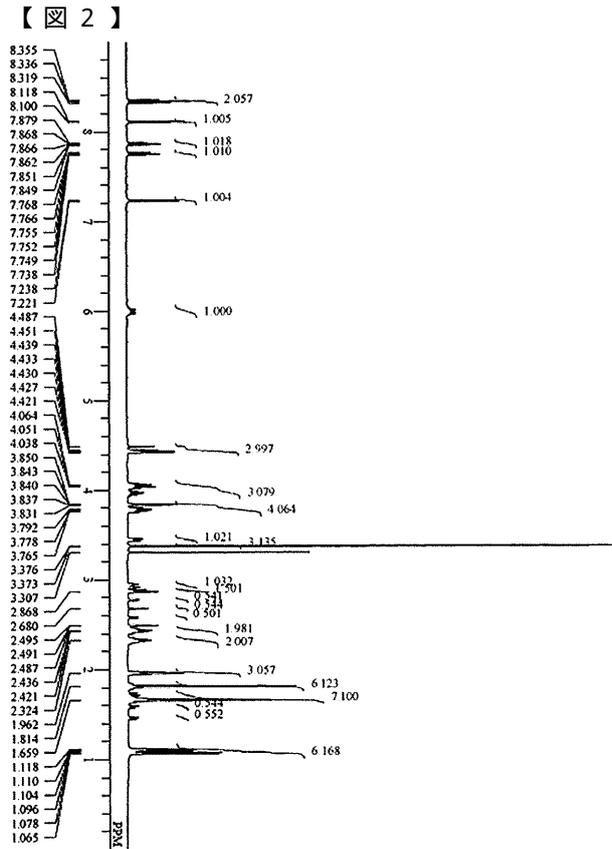
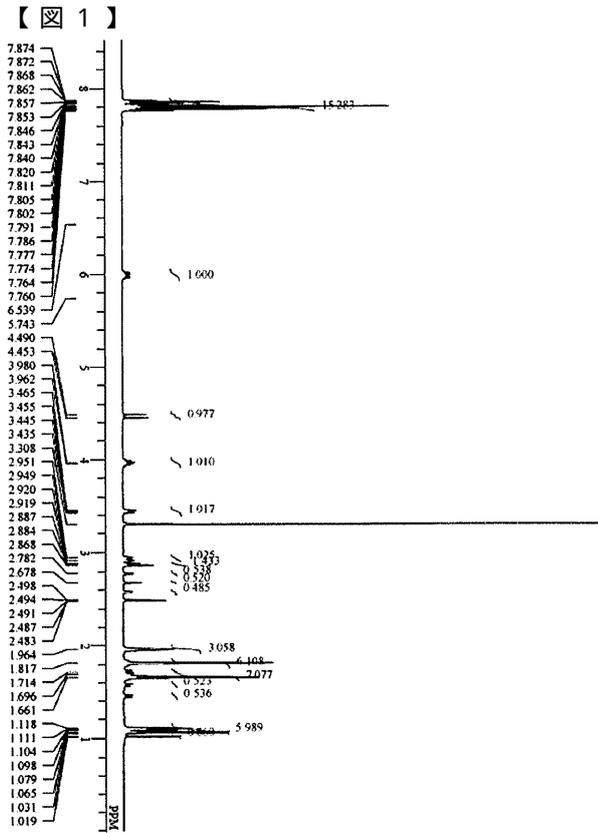
20

30

40

【 0 3 0 3 】

表 4 に示した結果より、本発明のオニウム塩を光酸発生剤として含むレジスト組成物は、有機溶剤現像によるネガティブパターン形成においても良好な感度で CDU、MEF、DOF に優れることがわかった。以上のことから、本発明のレジスト組成物は、有機溶剤現像プロセスにも有用であることが示された。



【手続補正書】

【提出日】令和2年2月4日(2020.2.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項9

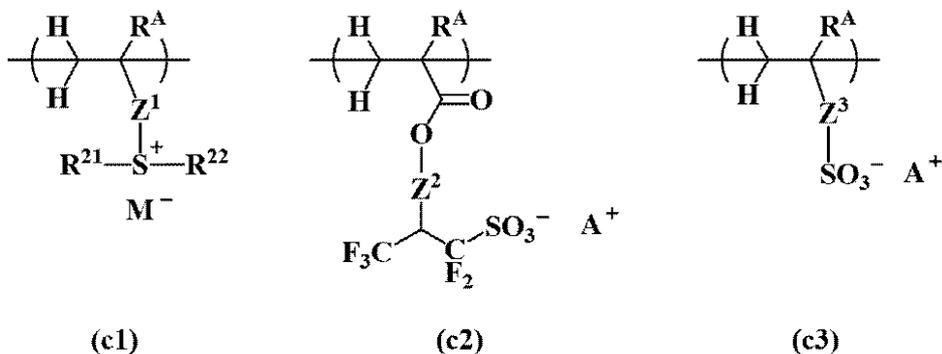
【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項9】

更に、前記ベース樹脂が、下記式(c1)~(c3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含む請求項8記載のレジスト組成物。

【化1】



(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ である。 Z^{11} は、炭素数1~20のアルカンジイル基、炭素数2~20のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。

Z^2 は、単結合、又は $-Z^{21}-C(=O)-O-$ である。 Z^{21} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。

Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ である。 Z^{31} は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。 R^{21} と R^{22} とは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

M^- は、非求核性対向イオンである。

A^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

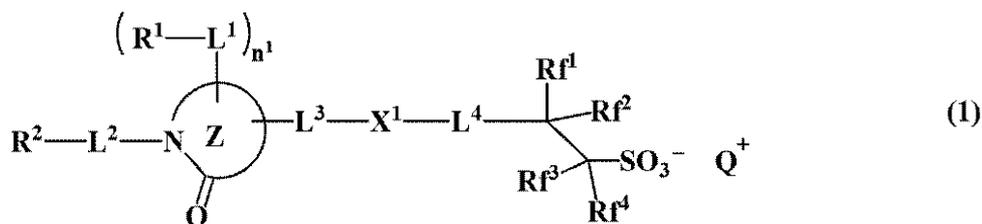
【補正の内容】

【0016】

すなわち、本発明は、下記オニウム塩、これを含む化学増幅レジスト組成物、及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記式(1)で表されるオニウム塩。

【化 1】



(式中、Zは、ラクタム構造を有する単環又は多環である。

R^{f1} ~ R^{f4}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

R¹は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1 ~ 20の1価炭化水素基である。

R²は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1 ~ 20の1価炭化水素基である。

L¹、L²及びL³は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

L⁴は、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合又はカーバメート結合である。

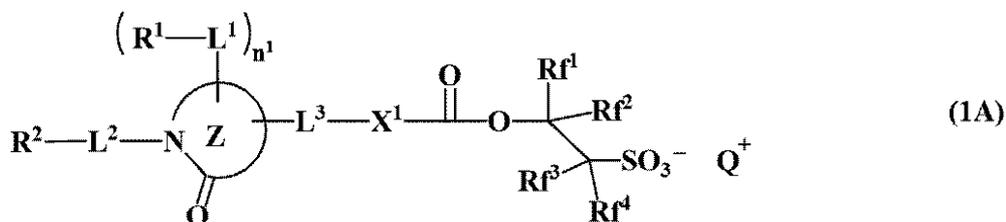
X¹は、単結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1 ~ 40の2価炭化水素基である。

n¹は、0 ~ 6の整数である。n¹が1かつR¹が水素原子でない場合、R¹とR²とは、互いに結合して環構造を形成してもよい。n¹が2以上の整数であり、かつR¹が水素原子でない場合、2つのR¹が、互いに結合して環構造を形成してもよい。

Q⁺は、オニウムカチオンである。)

2. 下記式(1A)で表されるものである1のオニウム塩。

【化 2】

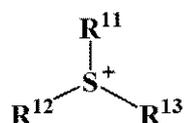


(式中、Z、R^{f1} ~ R^{f4}、R¹、R²、L¹ ~ L³、X¹、n¹及びQ⁺は、前記と同じ。)

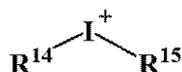
3. 下記式(1a) ~ (1c)のいずれかで表されるものである2のオニウム塩。

れるヨードニウムカチオンである 1 ~ 4 のいずれかのオニウム塩。

【化 5】



(2a)



(2b)

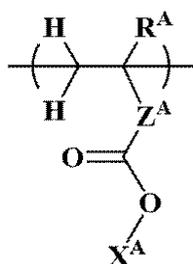
(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のうちのいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

6. 1 ~ 5 のいずれかのオニウム塩からなる光酸発生剤。

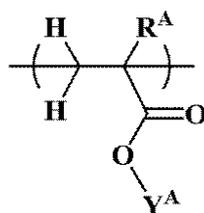
7. 6 の光酸発生剤を含むレジスト組成物。

8. 更に、下記式 (a) で表される繰り返し単位及び下記式 (b) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含むベース樹脂を含む 7 のレジスト組成物。

【化 6】



(a)

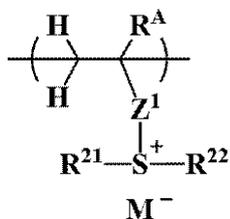


(b)

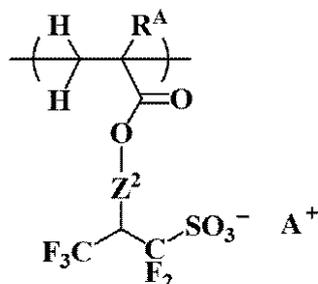
(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 Z^A は、単結合、フェニレン基、ナフチレン基又は(主鎖)- $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}'$ -であり、 Z' は、ヒドロキシ基、エーテル結合、エステル結合若しくはラクトン環を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基、又はフェニレン基若しくはナフチレン基である。 X^A は、酸不安定基である。 Y^A は、水素原子、又はヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環及びカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも 1 つ以上の構造を含む極性基である。)

9. 更に、前記ベース樹脂が、下記式 (c1) ~ (c3) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含む 8 のレジスト組成物。

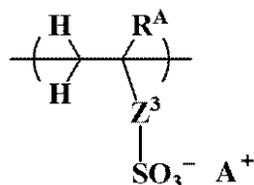
【化 7】



(c1)



(c2)



(c3)

(式中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

Z^1 は、単結合、フェニレン基、 $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$ である。 Z^{11} は、炭素数 1 ~ 20 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結

合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

Z^2 は、単結合、又は $-Z^{21}-C(=O)-O-$ である。 Z^{21} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価炭化水素基である。

Z^3 は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化フェニレン基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 又は $-C(=O)-NH-Z^{31}-$ である。 Z^{31} は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。 R^{21} と R^{22} とは、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

M^- は、非求核性対向イオンである。

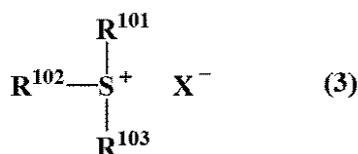
A^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。)

10. 更に、有機溶剤を含む 7 ~ 9 のいずれかのレジスト組成物。

11. 更に、その他の光酸発生剤を含む 7 ~ 10 のいずれかのレジスト組成物。

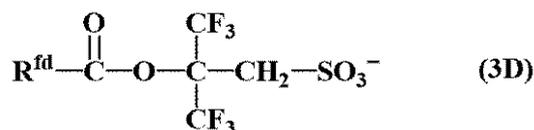
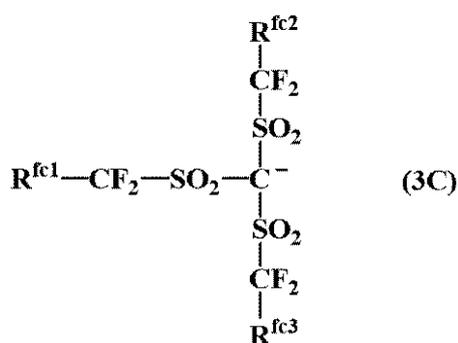
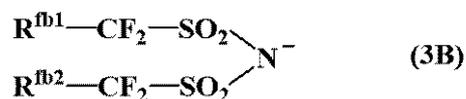
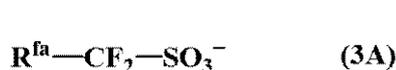
12. 前記のその他の光酸発生剤が、下記式 (3) 又は (4) で表されるものである 11 のレジスト組成物。

【化 8】



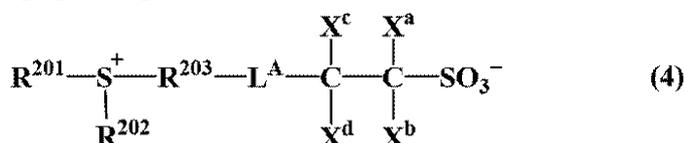
(式中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。また、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} のうちのいずれか 2 つが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 X^- は、下記式 (3A) ~ (3D) から選ばれるアニオンである。)

【化 9】



(式中、 R^{fa} 、 R^{fb1} 、 R^{fb2} 、 R^{fc1} 、 R^{fc2} 及び R^{fc3} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 の 1 価炭化水素基である。また、 R^{fb1} と R^{fb2} と、及び R^{fc1} と R^{fc2} とは、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とそれらの間の原子と共に環を形成してもよい。 R^{fd} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 40 の 1 価炭化水素基である。)

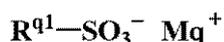
【化 10】



(式中、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～30の1価炭化水素基である。 R^{203} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～30の2価炭化水素基である。また、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} のうちのいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。 L^A は、単結合、エーテル結合、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。 X^a 、 X^b 、 X^c 及び X^d はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、 X^a 、 X^b 、 X^c 及び X^d のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。)

13. 更に、下記式(5)又は(6)で表される化合物を含む7～12のいずれかのレジスト組成物。

【化11】



(5)

(6)

(式中、 R^{q1} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40の1価炭化水素基であるが、スルホ基の位の炭素原子に結合する水素原子が、フッ素原子又はフルオロアルキル基で置換されたものを除く。 R^{q2} は、水素原子、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～40の1価炭化水素基である。 Mq^+ は、オニウムカチオンである。)

14. 更に、アミン化合物を含む7～13のいずれかのレジスト組成物。

15. 更に、水に不溶又は難溶でアルカリ現像液に可溶性界面活性剤、及び/又は水及びアルカリ現像液に不溶又は難溶性界面活性剤を含む7～14のいずれかのレジスト組成物。

16. 7～15のいずれかのレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又は極端紫外線で露光する工程と、前記露光したレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程とを含むパターン形成方法。

17. 現像液としてアルカリ水溶液を用いて、露光部を溶解させ、未露光部が溶解しないポジ型パターンを得る16のパターン形成方法。

18. 現像液として有機溶剤を用いて、未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得る16のパターン形成方法。

19. 前記有機溶剤が、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ブテニル、酢酸イソペンチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、ギ酸イソペンチル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸ペンチル、乳酸イソペンチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル及び酢酸2-フェニルエチルから選ばれる少なくとも1種である18のパターン形成方法。

20. 前記露光が、屈折率1.0以上の液体をレジスト膜と投影レンズとの間に介在させて行う液浸露光である16～19のいずれかのパターン形成方法。

21. 前記レジスト膜の上に更に保護膜を形成し、該保護膜と投影レンズとの間に前記液体を介在させて液浸露光を行う20のパターン形成方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0085

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0085】

第一工程の別法として、化合物Aにおいて Y^1 がハロゲン原子である酸ハロゲン化物を用いることもできる。カルボン酸を酸ハロゲン化物に変換する際、 Y^1 は塩素原子が望ましい。具体的には、塩化オキサリルや塩化チオニルを用いる公知の有機合成方法にて酸ハロゲン化物を調製することができる。調製した酸ハロゲン化物、化合物B、及びトリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の塩を、無溶剤あるいは塩化メチレン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の溶剤に順次又は同時に加え、必要に応じ冷却あるいは加熱する等して反応を行うことができる。反応時間は、TLCで反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5~24時間程度である。反応混合物から通常の水系処理(aqueous work-up)により化合物Cを得ることができる。得られた化合物Cは、必要があれば、クロマトグラフィー、再結晶等の常法に従って精製することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0197

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0197】

R^{q1} で表される1価炭化水素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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、ノルボルニル基、オキサノルボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、あるいはこれらの基の炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子含有基が介在していてもよく、その結果、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、カーボネート結合、ラクトン環、スルトン環、カルボン酸無水物、ハロアルキル基等を含んでいてもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0253

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0253】

[実施例1-1-2] 中間体2の合成

窒素雰囲気下、中間体1(11.9g)及び触媒であるDMAPI(0.3g)を塩化メチレン(50g)に溶解し、冷却した。冷却しながらジイソプロピルカルボジイミド(6.9g)を滴下した後、イソプロピルアミン(3.0g)を滴下した。その後、室温で12時間熟成した。熟成後、水(25mL)で反応を停止し、不溶分を濾別した。濾液を分液して有機層を分取し、溶剤を留去した後、酢酸エチル/トルエン=2/1に溶解した。その後、通常の水系処理(aqueous work-up)をし、溶剤を留去した後、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶剤(ヘキサン/酢酸エチル=10/1)で再結晶することで、中間体2を白色結晶として16.4g得た(収率85%)。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0256

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0256】

[実施例1-1-5] 中間体5の合成

窒素雰囲気下、アダマンタンカルボン酸クロリド(3.6g)、中間体4(4.9g)及びアセトニトリル(30mL)を仕込んで氷冷し、トリエチルアミン(2.3g)、ジメチルアミノピリジン(0.2g)、アセトニトリル(10mL)からなる溶液を滴下した。滴下後、室温で12時間熟成した。熟成後、反応液を冷却し、飽和重曹水(30mL)を加えて反応を停止した。酢酸エチルで抽出し、通常の水系処理(aqueous work-up)をし、溶剤を留去した後、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶剤(ヘキサン/酢酸エチル=10/1)で再結晶することで、中間体5を白色結晶として7.0g得た(収率90%)。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0286

【補正方法】変更

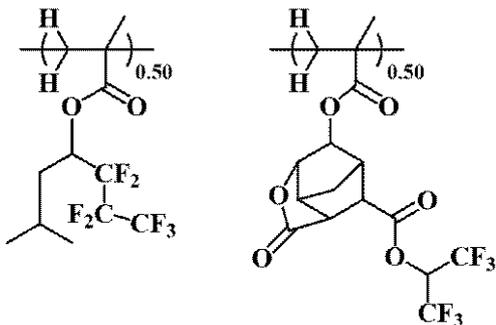
【補正の内容】

【0286】

・SF-1: ポリ(メタクリル酸2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-イソブチル-1-ブチル・メタクリル酸9-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチルオキシカルボニル)-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル)

Mw = 7,700、Mw / Mn = 1.82

【化137】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G 0 3 F	7/038	6 0 1			
G 0 3 F 7/039 (2006.01)	G 0 3 F	7/039	6 0 1			
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 2 1			

F ターム(参考) 2H225 AF11P AF23P AF24P AF35P AF53P AF54P AF67P AF68P AF69P AF73P
 AF99P AH16 AH17 AH19 AH20 AJ13 AJ54 AJ55 AJ59 AM22P
 AM27P AM66P AM99P AN39P AN51P AN54P AN82P AN86P BA01P BA26P
 BA29P BA32P CA12 CB09 CB10 CC01 CC03 CC15 CD05
 4C069 AB12 AB14 BB02 BB22 BC06 BC12 BD03
 4C204 BB05 BB09 CB23 DB30 EB02 FB03 GB21 GB25
 4H006 AA03 AB48