

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5781755号
(P5781755)

(45) 発行日 平成27年9月24日 (2015. 9. 24)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015. 7. 24)

(51) Int. Cl. F 1
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/004 501
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/039 601

請求項の数 7 (全 120 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-273831 (P2010-273831) | (73) 特許権者 | 000220239 |
| (22) 出願日 | 平成22年12月8日 (2010. 12. 8) | | 東京応化工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-123189 (P2012-123189A) | | 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (43) 公開日 | 平成24年6月28日 (2012. 6. 28) | (74) 代理人 | 100106909 |
| 審査請求日 | 平成25年10月21日 (2013. 10. 21) | | 弁理士 棚井 澄雄 |
| 前置審査 | | (74) 代理人 | 100064908 |
| | | | 弁理士 志賀 正武 |
| | | (74) 代理人 | 100179833 |
| | | | 弁理士 松本 将尚 |
| | | (74) 代理人 | 100189337 |
| | | | 弁理士 宮本 龍 |
| | | (74) 代理人 | 100188558 |
| | | | 弁理士 飯田 雅人 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法

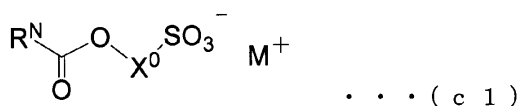
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、
 下記一般式(c1)で表される化合物(C1)を含む含窒素有機化合物成分(C)、
 及び

露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(ただし、前記化合物(C1)、下記式(z63)で表される化合物、及び(z93)で表される化合物を除く)を含有し、前記酸発生剤成分(B)が式: X-Q²-Y³-SO₃⁻ [式中、Q²は、酸素原子を含む2価の連結基であり、Xは置換基を有していてもよい炭素数3~30の炭化水素基であり、Y³は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基又は置換基を有していてもよい炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。]で表されるアニオン部を有する化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

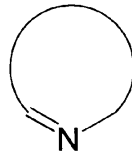
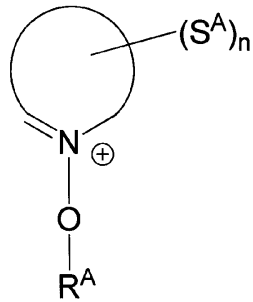
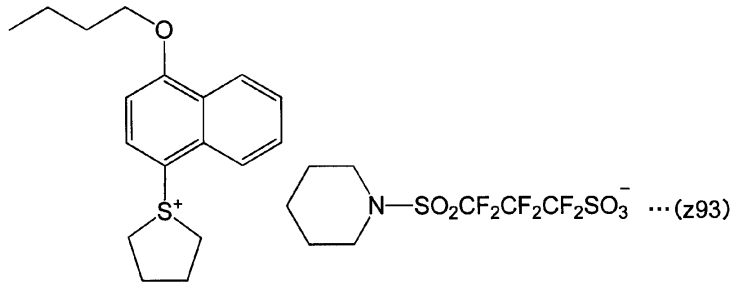
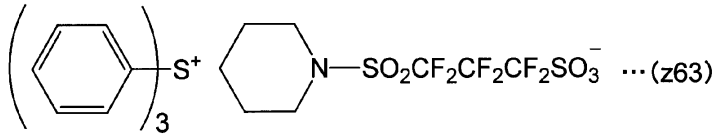
【化1】



[式中、R^Nは置換基を有していてもよい含窒素複素環式基であり；X⁰は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3~20の環状若しくは環状の部分構造を有する2価の脂肪族炭化水素基、又はこれらの水素原子の一部若しくは

全てがフッ素原子で置換された基であり； M^+ は有機カチオンである（ただし、下記式（B - I）で示されるカチオンを除く。）

【化 2】



[式 (B - I) 中、 R^A は 1 価の置換基を表す。式 (B - I) 中、(B - r - I) は、窒素原子を含んだ単環式又は多環式の複素環を表す。

S^A は、置換基を表す。

n は、0 以上の整数を表す。]

【請求項 2】

前記基材成分 (A) が、酸の作用により極性が増大する基材成分 (A0) である請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

前記基材成分 (A0) が、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a1) を有する樹脂成分 (A1) を含有する請求項 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記樹脂成分 (A1) が、さらに、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位 ($a2^L$) 及び -SO₂- 含有環式基を含む構成単位 ($a2^S$) からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位 (a2) を有する請求項 3 に記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

前記含窒素有機化合物成分 (C) が、さらに、前記化合物 (C1) に該当しない含窒素有機化合物成分 (C2) を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のレジスト組成物

10

20

30

40

50

【請求項7】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、および該レジスト組成物用のクエンチャーとして有用な新規な化合物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

20

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF2エキシマレーザー、電子線、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

【0003】

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

30

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

【0004】

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば、特許文献1参照）。

40

【0005】

化学増幅型レジスト組成物において使用される酸発生剤としては、これまで多種多様なものが提案されており、たとえばヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。

【0006】

また、化学増幅型レジスト組成物においては、ベース樹脂及び酸発生剤以外に、アルキ

50

ルアミン、アルキルアルコールアミン等の含窒素有機化合物を配合することが行われている。該含窒素有機化合物は、酸発生剤から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用し、リソグラフィー特性等の向上に寄与する。

近年では、クエンチャーとして、光や放射線により分解する光分解型塩基の開発が進められている。レジスト組成物に含有された光分解型塩基は、未露光部において、クエンチャーとして機能する一方、露光部では、該含窒素有機化合物自体が分解することにより、クエンチング能が失活し、露光部における酸の濃度が低くなりすぎることなく適度に保たれるものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2009-209128号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

レジストパターンの微細化がますます進むなか、たとえば電子線やEUVによるリソグラフィーでは、数十nmの微細なパターン形成を目標としている。このようにレジストパターン寸法が小さくなるほど、レジスト材料には、良好なリソグラフィー特性を維持しつつ、より高解像性で、かつ、良好な形状のレジストパターンを形成できることへの要望がさらに高まっている。

このような要望に対し、種々のリソグラフィー特性やレジストパターン形状を向上させたレジスト組成物として、特許文献2に記載された酸発生剤を有するものがある。特許文献2において記載された酸発生剤は、アニオン部に窒素原子を有する有機基を含有するため、酸発生剤から発生した酸を失活させるクエンチャーとしても機能する点で優れている。窒素原子を有する有機基が、アニオン部に結合して含まれているため、酸発生剤との親和性が高く、レジスト膜内での前記窒素原子を有する有機基の分布がより均一なものとなり、該有機基の分布と酸発生剤の分布の偏りが抑制される。

しかしながら、特許文献2に記載されたような酸発生剤を用いた場合、得られるレジストパターンのリソグラフィー特性及びレジストパターン形状の向上には未だ改良の余地があった。

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物用のクエンチャーとして有用な化合物、該クエンチャーを含有するレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、下記一般式(c1)で表される化合物(C1)を含む含窒素有機化合物成分(C)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(ただし、前記化合物(C1)、下記式(z63)で表される化合物、及び(z93)で表される化合物を除く)を含有し、前記酸発生剤成分(B)が式： $X-Q^2-Y^3-SO_3^-$ [式中、 Q^2 は、酸素原子を含む2価の連結基であり、Xは置換基を有していてもよい炭素数3~30の炭化水素基であり、 Y^3 は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基置又は換基を有していてもよい炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。]で表されるアニオン部を有する化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

【0011】

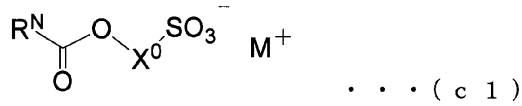
10

20

30

40

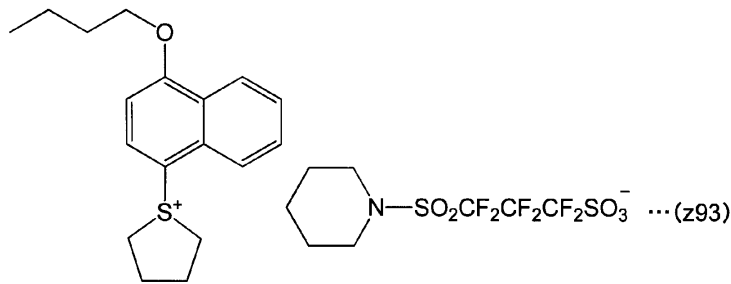
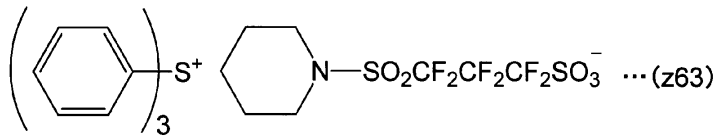
【化 1】



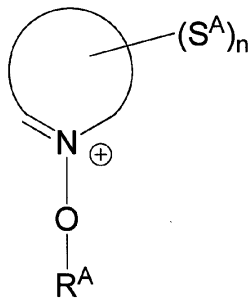
[式中、 R^{N} は置換基を有していてもよい含窒素複素環式基であり； X^0 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 2 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状若しくは環状の部分構造を有する 2 価の脂肪族炭化水素基、又はこれらの水素原子の一部若しくは全てがフッ素原子で置換された基であり； M^+ は有機カチオンである。(ただし、下記式 (B - I) で示されるカチオンを除く。)]

10

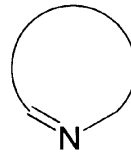
【化 2】



20



(B - I)



(B - r - I)

30

[式 (B - I) 中、 R^{A} は 1 価の置換基を表す。式 (B - I) 中、(B - r - I) は、窒素原子を含んだ単環式又は多環式の複素環を表す。

S^{A} は、置換基を表す。

n は、0 以上の整数を表す。]

【0012】

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

40

【0015】

本明細書および本特許請求の範囲において、「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の 1 価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

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

「低級アルキル基」は、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。

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

50

「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【0016】

「（メタ）アクリル酸」とは、 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。

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

「（メタ）アクリレート」とは、 位に水素原子が結合したアクリレートと、 位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、レジスト組成物用酸発生剤として好適な新規化合物、該化合物からなる酸発生剤、及び該酸発生剤を含有するレジスト組成物、並びに該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0018】

レジスト組成物

本発明の第一の態様であるレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）（以下「（A）成分」という。）、下記一般式（c1）で表される化合物（C1）を含む含窒素有機化合物成分（C）（以下「（C）成分」という。）、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（ただし、前記化合物（C1）を除く）（以下「（B）成分」という。）を含有する。

かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部では（B）成分や化合物（C1）から酸が発生し、該酸の作用により（A）成分の現像液に対する溶解性が変化し、その一方で、未露光部では（A）成分の現像液に対する溶解性が変化しないため、露光部と未露光部との間で、現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、後記アルカリ現像液を用いて該レジスト膜を現像することにより、ポジ型のレジストパターンの場合は露光部が、ネガ型のレジストパターンの場合は未露光部がそれぞれ溶解除去されてレジストパターンが形成される。

本明細書においては、ポジ型のレジストパターンを形成するレジスト組成物をポジ型レジスト組成物といい、ネガ型のレジストパターンを形成するレジスト組成物をネガ型レジスト組成物という。

本発明のレジスト組成物は、レジストパターン形成の際、現像処理にアルカリ現像液を用いるアルカリ現像プロセス用であってもよく、現像処理に有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いる溶剤現像プロセス（ネガ型現像プロセスともいう。）用であってもよい。

【0019】

<（A）成分>

（A）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である。

本明細書及び本特許請求の範囲において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、十分な膜形成能を備えるとともに、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、「低分子化合物」という場合は、分子量が500以上4000未満の非重合体を示す。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。本明細書および本

10

20

30

40

50

特許請求の範囲において「高分子化合物」または「樹脂」という場合は、分子量が1000以上の重合体を示す。

高分子化合物の場合、「分子量」はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

(A)成分としては、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分を用いることができ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する低分子化合物成分を用いることもできる。

【0020】

本発明のレジスト組成物がアルカリ現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成する「アルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物」である場合、(A)成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。

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

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

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば特開2000-206694号公報に開示されている、-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、または-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸のアルキルエステル（好ましくは炭素数1～5のアルキルエステル）から選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂；米国特許6949325号公報に開示されている、スルホンアミド基を有する（メタ）アクリル樹脂またはポリシクロオレフィン樹脂；米国特許6949325号公報、特開2005-336452号公報、特開2006-317803号公報に開示されている、フッ素化アルコールを含有する（メタ）アクリル樹脂；特開2006-259582号公報に開示されている、フッ素化アルコールを有するポリシクロオレフィン樹脂等が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

なお、前記-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸は、カルボキシ基が結合する位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この位の炭素原子にヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数1～5のヒドロキシアルキル基）が結合している-ヒドロキシアルキルアクリル酸の一方または両方を示す。

架橋剤成分としては、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、及びエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリル系架橋剤、メラミン系架橋剤などを用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1～50質量部であることが好ましい。

【0021】

本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型パターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物である場合、(A)成分としては、酸の作用により極性が増大する基材成分（以下「(A0)成分」という。）を用いることが好ましい。(A0)成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

アルカリ現像プロセスを適用する場合、該(A0)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により(B)成分や化合物(C1)から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジ

10

20

30

40

50

ストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型パターンが形成できる。

また、溶剤現像プロセスを適用する場合、該(A0)成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光により(B)成分や化合物(C1)から酸が発生すると、該酸の作用により極性が高くなって有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、ネガ型パターンが形成できる。

10

【0022】

本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、酸の作用により極性が増大する基材成分((A0)成分)であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型となり、溶剤現像プロセスにおいてネガ型となる化学増幅型レジスト組成物であることが好ましい。

該(A0)成分は、酸の作用により極性が増大する樹脂成分(A1)(以下「(A1)成分」ということがある。)であってもよく、酸の作用により極性が増大する低分子化合物成分(A2)(以下「(A2)成分」ということがある。)であってもよく、又はこれらの混合物であってもよい。

20

【0023】

[(A1)成分]

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

本発明において、(A1)成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有するもの、又は 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているアクリル酸エステルから誘導される構成単位を有するもの、即ち、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位を有するものが好ましい。

30

【0024】

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

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$)のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物をいう。

「 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているアクリル酸エステル」における、置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。

なお、アクリル酸エステルの 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

40

以下、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているアクリル酸エステルを「 置換アクリル酸エステル」ということがある。また、アクリル酸エステルと 置換アクリル酸エステルとを包括して「(置換)アクリル酸エステル」ということがある。

置換アクリル酸エステルにおいて、 位の炭素原子に結合した水素原子を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

位の炭素原子に結合した水素原子を置換するアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、

50

イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

また、 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換するハロゲン化アルキル基は、具体的には、上記「 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換するアルキル基」の水素原子の一部又は全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

また、 β 位の炭素原子に結合した水素原子を置換するヒドロキシアルキル基は、上記「 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換するアルキル基」の水素原子の一部又は全部を、水酸基で置換した基が挙げられる。

(置換)アクリル酸エステルの α 位に結合しているものとしては、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のハロゲン化アルキル基が好ましく、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基がより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

【0025】

本発明のレジスト組成物においては、特に、(A1)成分が、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位(a1)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、さらに、 β 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位(a2^L)及び-SO₂-含有環式基を含む構成単位(a2^S)からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位(a2)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)、又は構成単位(a1)及び(a2)に加えて、さらに、 γ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)を有することが好ましい。

また、本発明においては、(A1)成分が、前記構成単位(a1)~(a3)以外のその他の構成単位を有していてもよい。

【0026】

(構成単位(a1))

構成単位(a1)は、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位である。

構成単位(a1)における酸分解性基は、解離前は(A1)成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの(A1)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

【0027】

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

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

10

20

30

40

50

【0028】

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

ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

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

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

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

10

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

【0029】

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

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

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

20

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

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

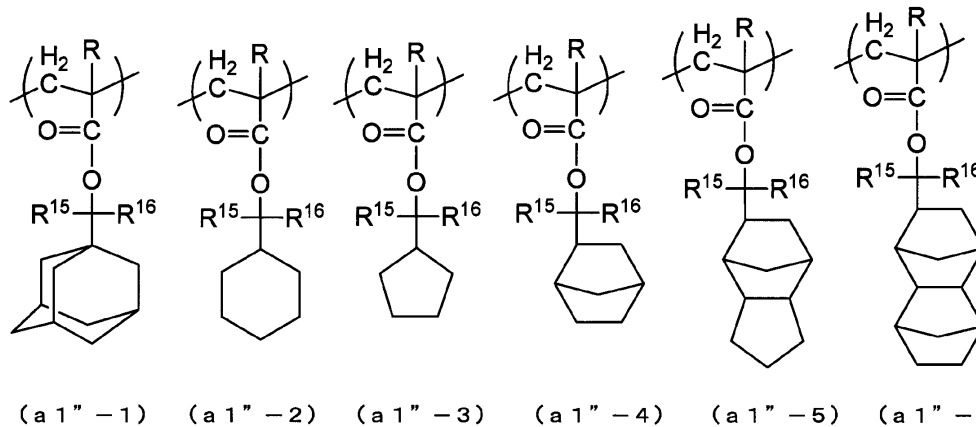
【0030】

30

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式(a1''-1)～(a1''-6)で示す構成単位において、カルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

【0031】

【化3】



10

【式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；R¹⁵、R¹⁶はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～5である）を示す。】

【0032】

一般式(a1''-1)～(a1''-6)において、Rの炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基は、上記位の炭素原子に結合した水素原子を置換する炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基と同様である。

20

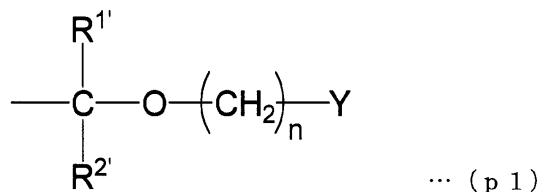
【0033】

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

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

【0034】

【化4】



30

【式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Yは炭素数1～5のアルキル基または脂肪族環式基を表す。】

【0035】

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

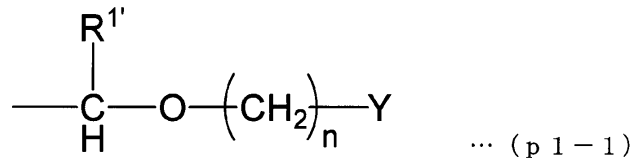
40

R^{1'}、R^{2'}の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

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

【0036】

【化5】



[式中、R^{1'}、n、Yは上記と同様である。]

【0037】

Yの炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられる。

10

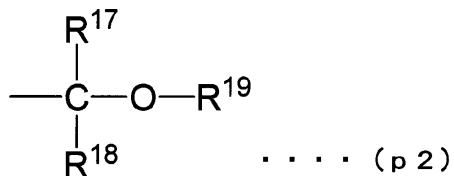
Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【0038】

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

【0039】

【化6】



20

[式中、R¹⁷、R¹⁸はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、R¹⁹は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、R¹⁷およびR¹⁹がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、R¹⁷の末端とR¹⁹の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

【0040】

30

R¹⁷、R¹⁸において、アルキル基の炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。特にR¹⁷、R¹⁸の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

R¹⁹は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、炭素数は好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。

R¹⁹が直鎖状、分岐鎖状の場合は炭素数1～5であることが好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、特にエチル基が最も好ましい。

R¹⁹が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

40

また、上記式においては、R¹⁷及びR¹⁹がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基(好ましくは炭素数1～5のアルキレン基)であってR¹⁹の末端とR¹⁷の末端とが結合していてもよい。

この場合、R¹⁷とR¹⁹と、R¹⁹が結合した酸素原子と、該酸素原子およびR¹⁷

50

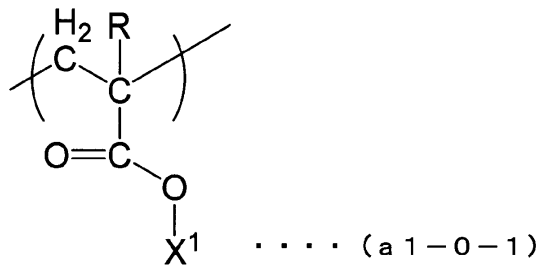
が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0041】

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

【0042】

【化7】

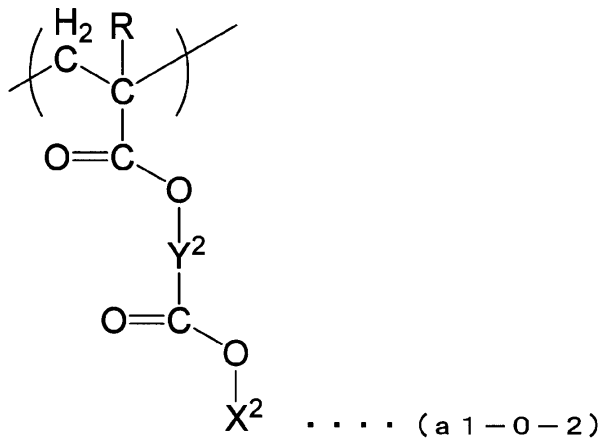


10

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；X¹は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【0043】

【化8】



20

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；X²は酸解離性溶解抑制基を示し；Y²は2価の連結基を示す。]

【0044】

一般式(a1-0-1)において、Rの炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基は、上記アクリル酸エステルの 位に結合している炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基と同様である。

30

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定することはなく、たとえば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

40

【0045】

一般式(a1-0-2)において、Rは上記と同様である。

X²は、式(a1-0-1)中のX¹と同様である。

Y²の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が挙げられる。

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

50

Y^2 がアルキレン基である場合、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが特に好ましく、炭素数 1 ~ 3 であることが最も好ましい。

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

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

10

【0046】

Y^2 が $-NH-$ の場合における置換基 (アルキル基、アシル基等) の炭素数としては 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることが特に好ましい。

Y^2 が $-A-O-B$ である場合、A および B は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。

炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

20

【0047】

A における炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

【0048】

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

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

【0049】

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

30

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

40

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

【0050】

環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基 (脂肪族炭化水素環から

50

水素原子を2個除いた基)、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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

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

10

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

【0051】

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

【0052】

Aにおける芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、1価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた2価の芳香族炭化水素基；当該2価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

20

芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

30

【0053】

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

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

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

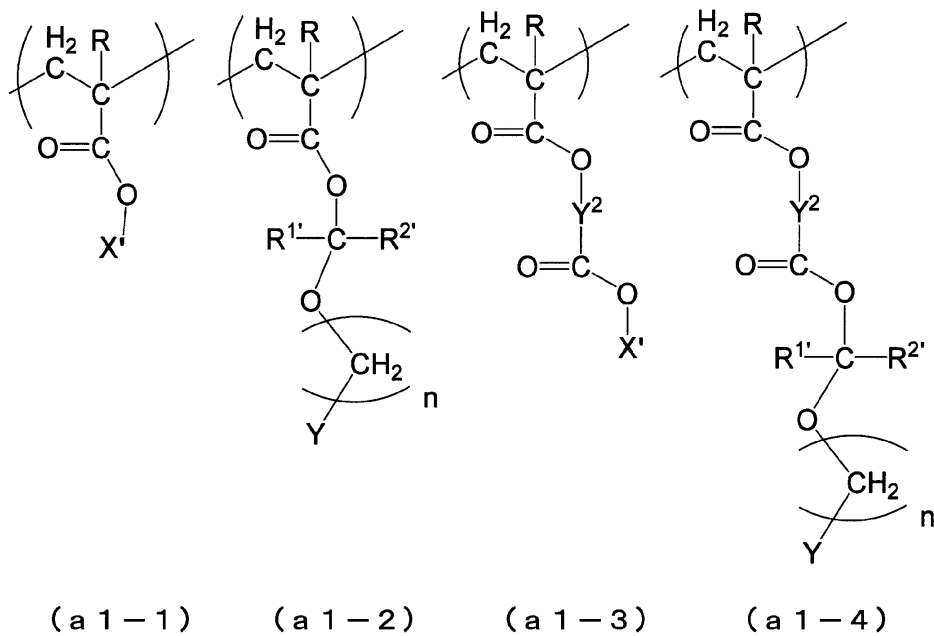
【0054】

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

40

【0055】

【化9】



10

20

[式中、X' は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Yは炭素数1～5のアルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0～3の整数を表し；Y²は2価の連結基を表し；Rは前記と同じであり、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。]

【0056】

前記式中、X'は、前記X¹において例示した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

R^{1'}、R^{2'}、n、Yとしては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式(p1)におけるR^{1'}、R^{2'}、n'、Yと同様のものが挙げられる。

30

Y²としては、上述の一般式(a1-0-2)におけるY²と同様のものが挙げられる

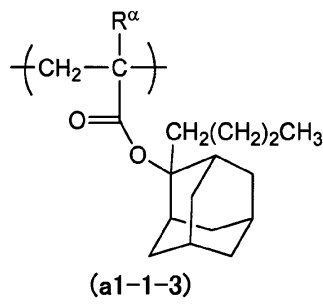
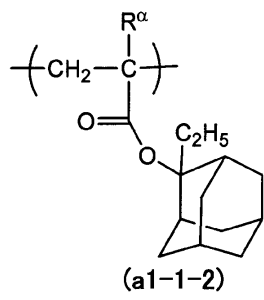
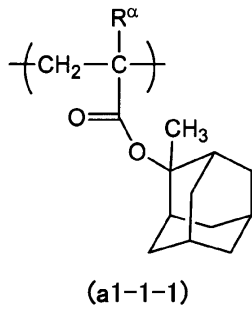
【0057】

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

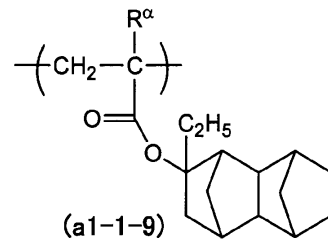
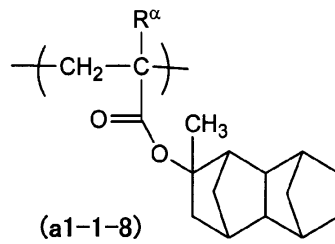
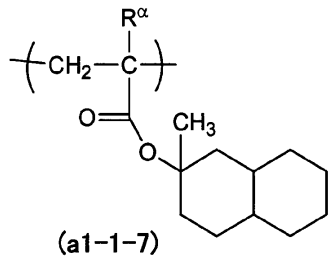
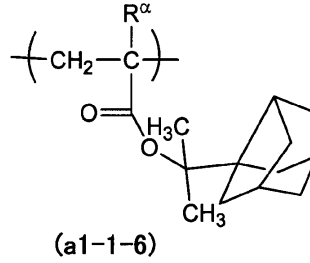
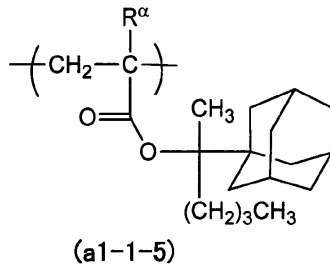
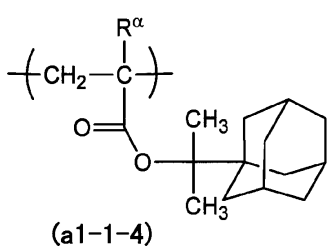
以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0058】

【化10】



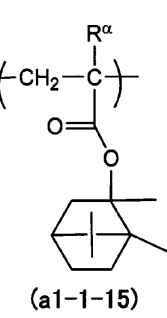
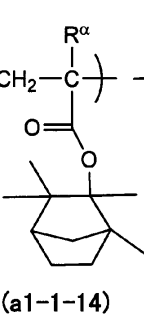
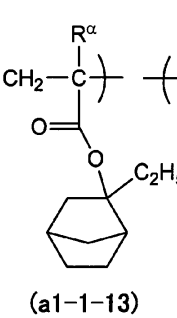
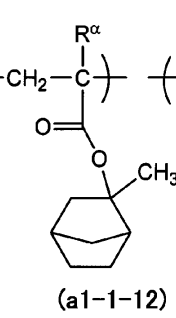
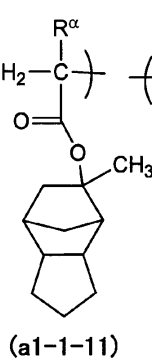
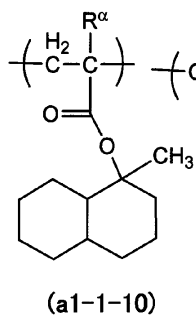
10



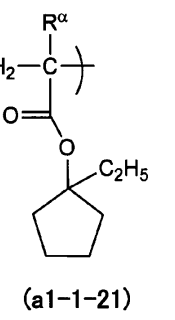
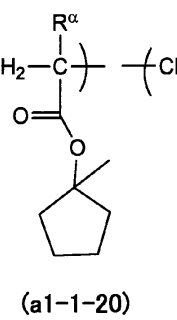
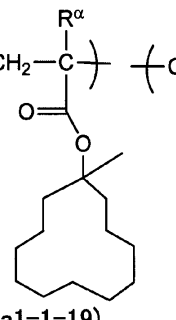
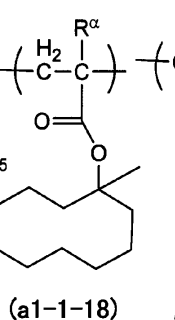
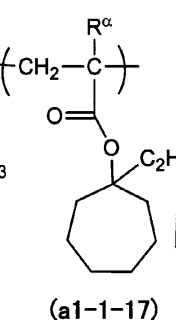
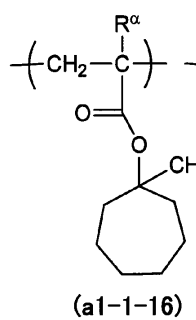
20

【0059】

【化11】



30

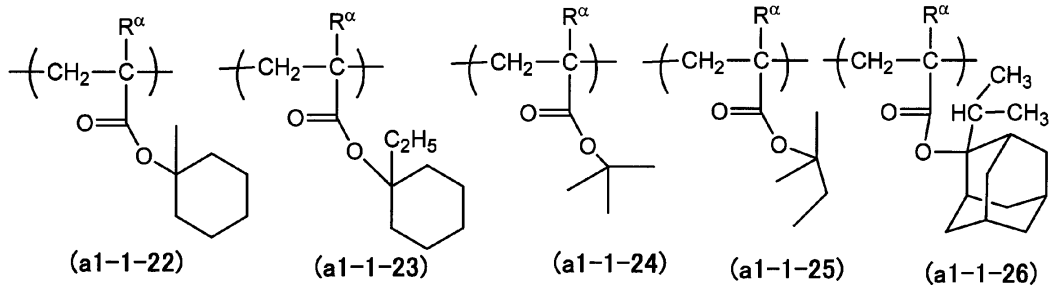


40

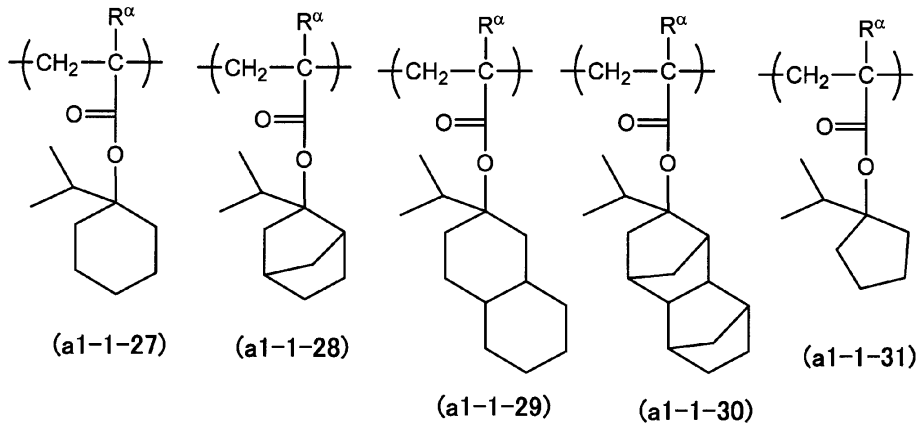
【0060】

50

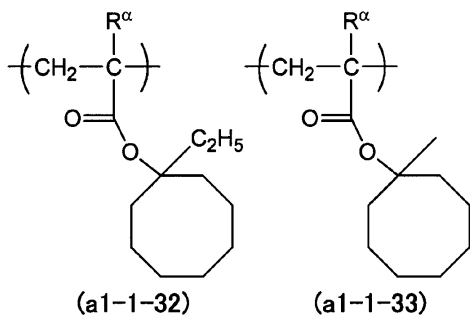
【化 1 2】



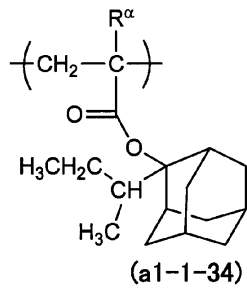
10



20



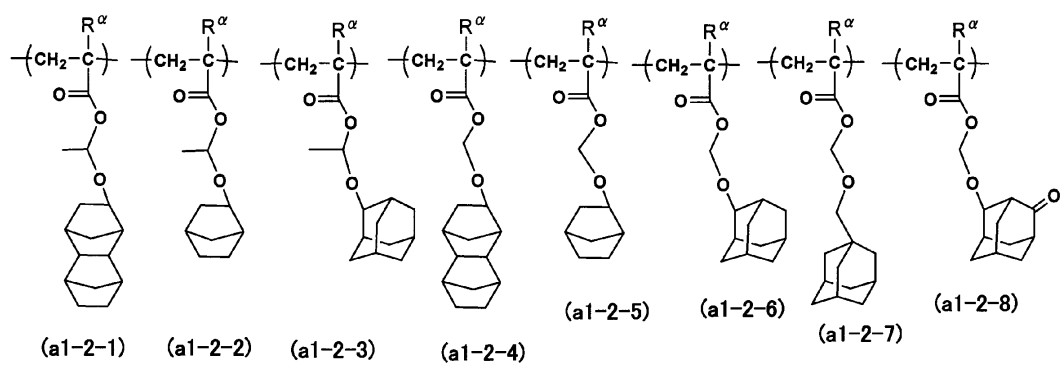
30



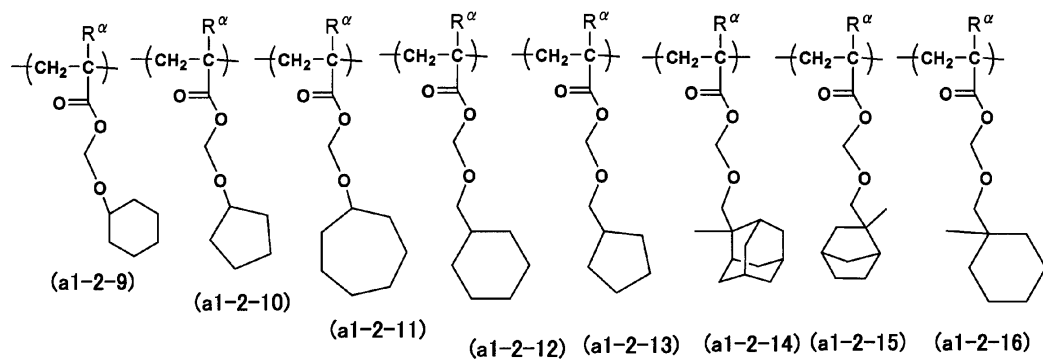
【 0 0 6 1】

40

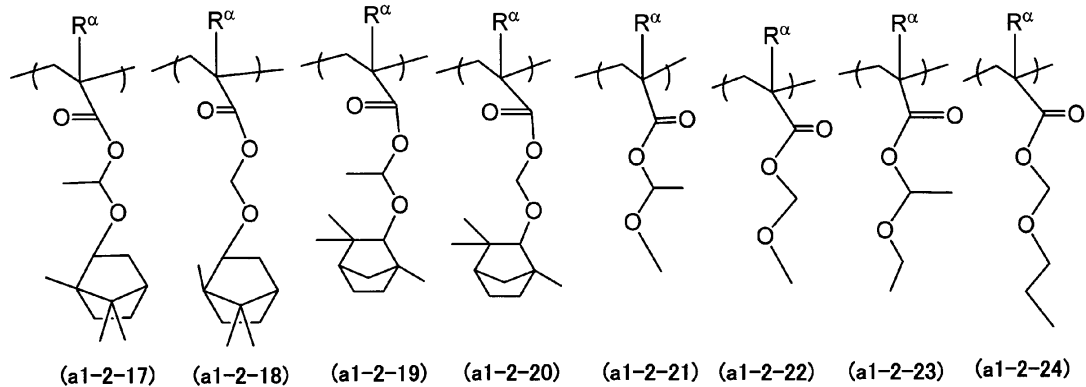
【化 1 3】



10



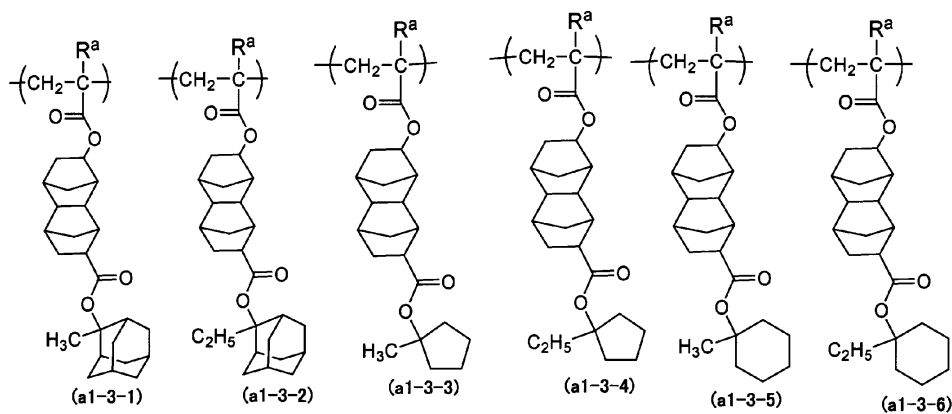
20



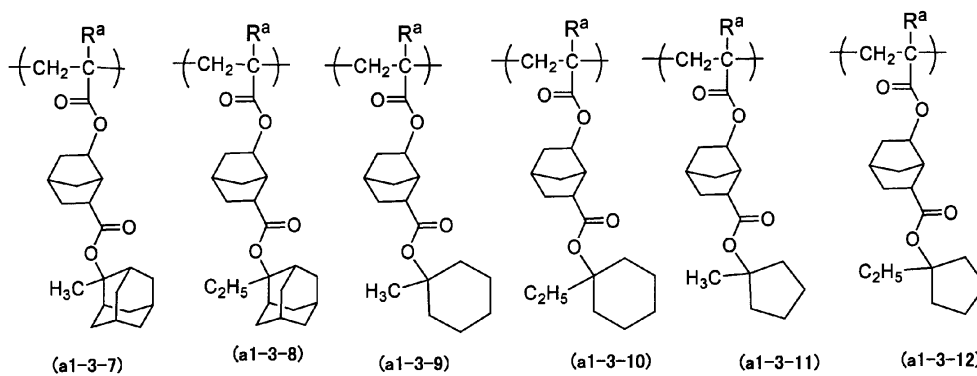
30

【 0 0 6 2】

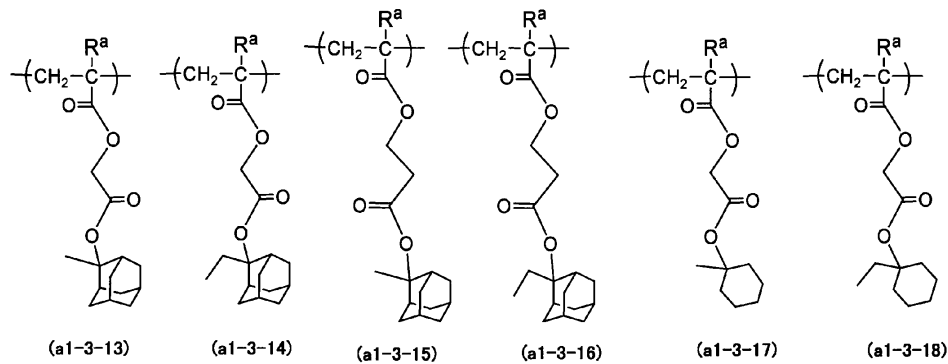
【化 1 4】



10



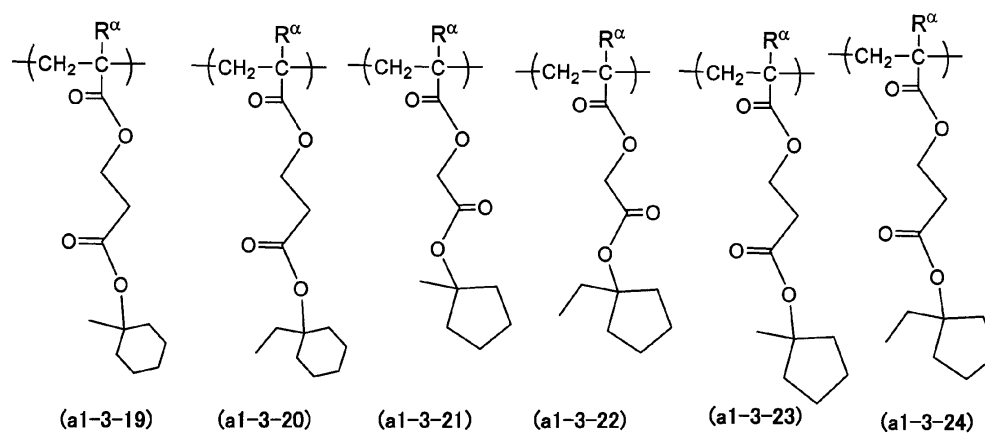
20



30

【 0 0 6 3 】

【化 1 5】

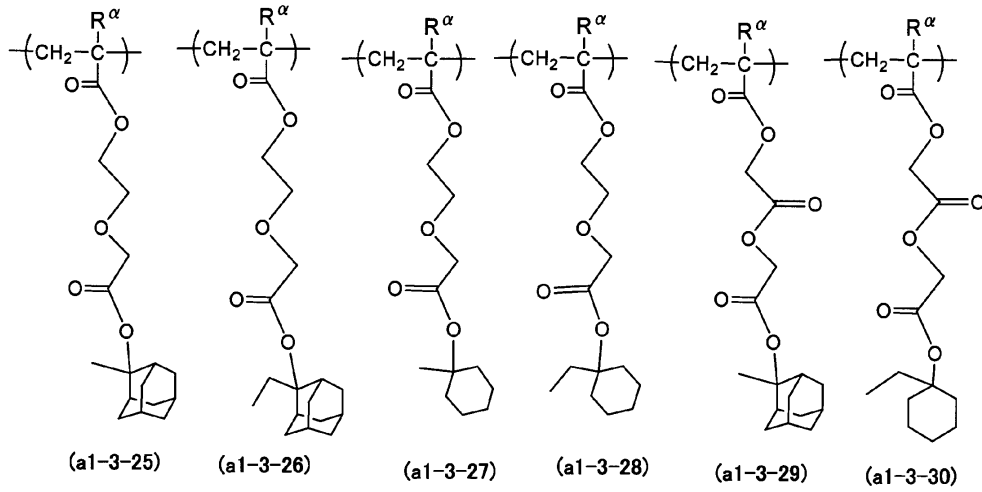


40

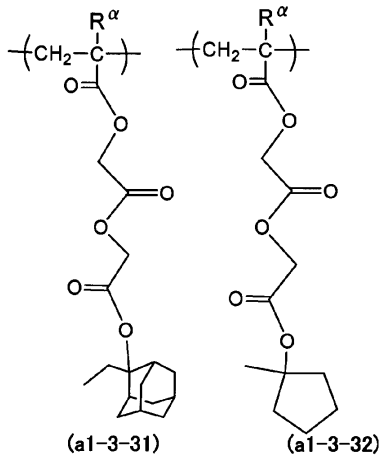
【 0 0 6 4 】

50

【化 1 6】



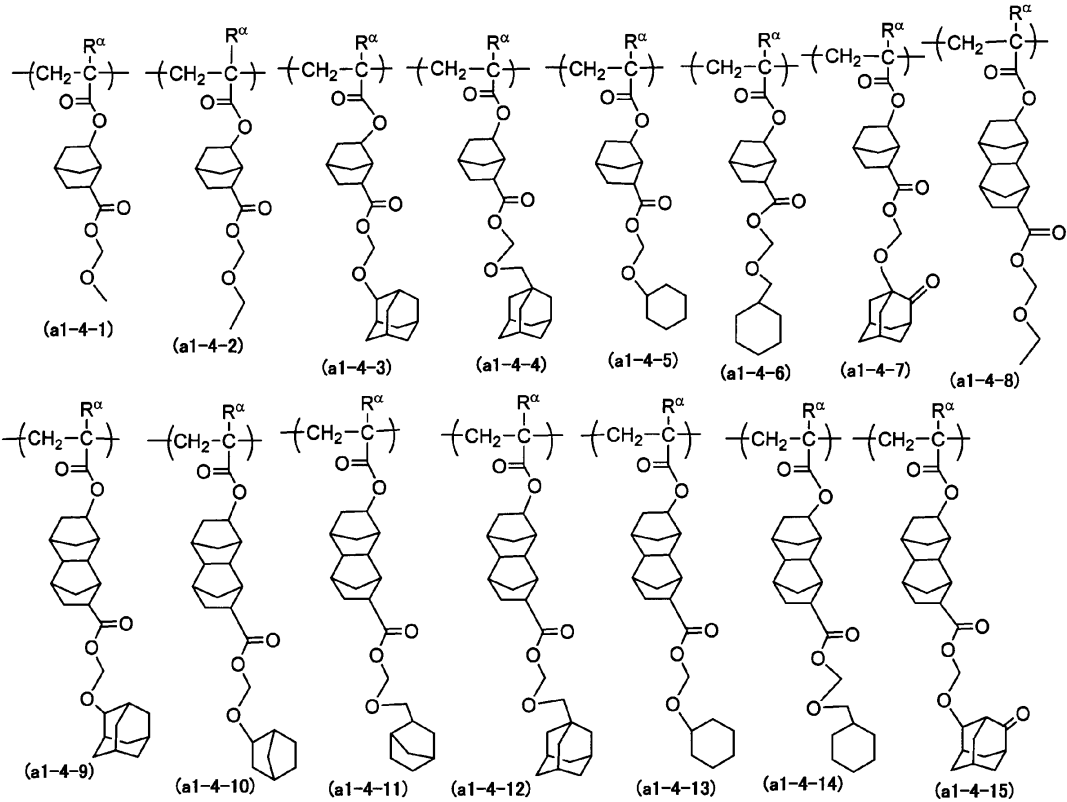
10



20

【 0 0 6 5 】

【化 17】



10

20

【0066】

構成単位(a1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その中でも、一般式(a1-1)又は(a1-3)で表される構成単位が好ましく、具体的には(a1-1-1)~(a1-1-4)、式(a1-1-16)~(a1-1-17)、(a1-1-20)~(a1-1-23)、式(a1-1-26)、式(a1-1-32)~(a1-1-33)、式(a1-1-34)、および(a1-3-25)~(a1-3-28)からなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

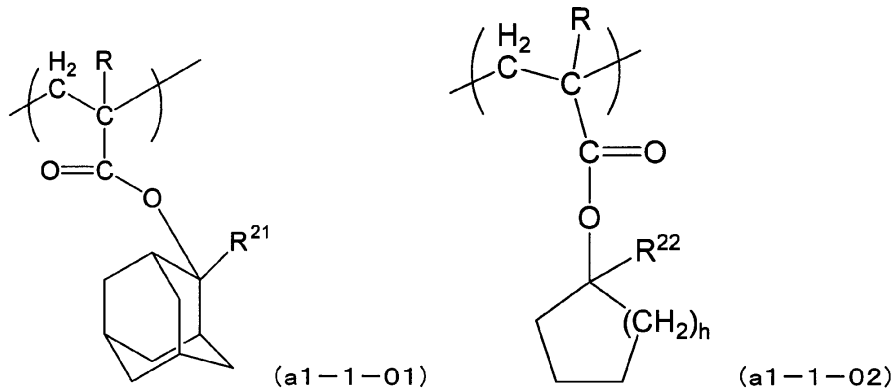
30

さらに、構成単位(a1)としては、特に式(a1-1-1)~(a1-1-3)、式(a1-1-26)、および式(a1-1-34)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-01)で表されるもの；式(a1-1-16)~(a1-1-17)、式(a1-1-20)~(a1-1-23)および式(a1-1-32)~(a1-1-33)の構成単位を包括する下記一般式(a1-1-02)で表されるもの；式(a1-3-25)~(a1-3-26)の構成単位を包括する下記一般式(a1-3-01)で表されるもの；式(a1-3-27)~(a1-3-28)の構成単位を包括する下記一般式(a1-3-02)で表されるもの；式(a1-3-29)と(a1-3-31)の構成単位を包括する下記一般式(a1-3-03-1)で表されるもの；式(a1-3-30)と(a1-3-32)の構成単位を包括する下記一般式(a1-3-03-2)で表されるものも好ましい。

40

【0067】

【化 1 8】



10

[式(a1-1-01)中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し、 R^{21} は炭素数1～5のアルキル基を示す。式(a1-1-02)中、Rは前記と同じであり、 R^{22} は炭素数1～5のアルキル基を示し、hは1～6の整数を表す。]

【0068】

一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。

20

R^{21} の炭素数1～5のアルキル基は、Rにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。

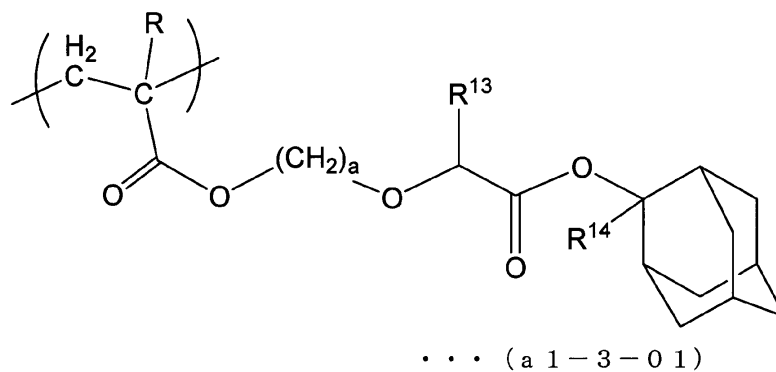
【0069】

一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。

R^{22} の炭素数1～5のアルキル基は、Rにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。hは、1又は2が好ましく、2がより好ましい。

【0070】

【化 1 9】



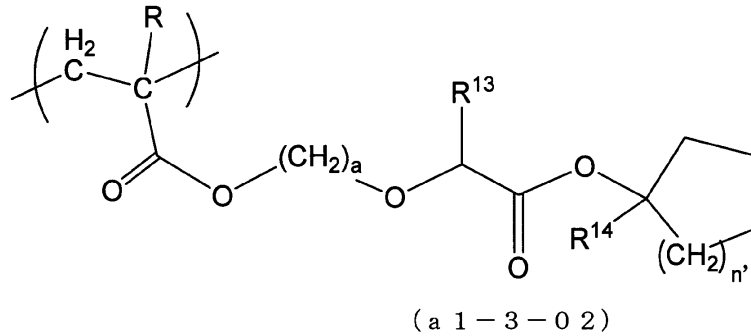
30

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し； R^{14} は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、aは1～10の整数である。]

【0071】

40

【化20】



10

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；R^{1 4}は炭素数1～5のアルキル基を示し；R^{1 3}は水素原子またはメチル基であり；aは1～10の整数であり；n'は1～6の整数である。]

【0072】

前記一般式(a 1 - 3 - 0 1)または(a 1 - 3 - 0 2)において、Rについては上記と同様である。

R^{1 3}は、水素原子が好ましい。

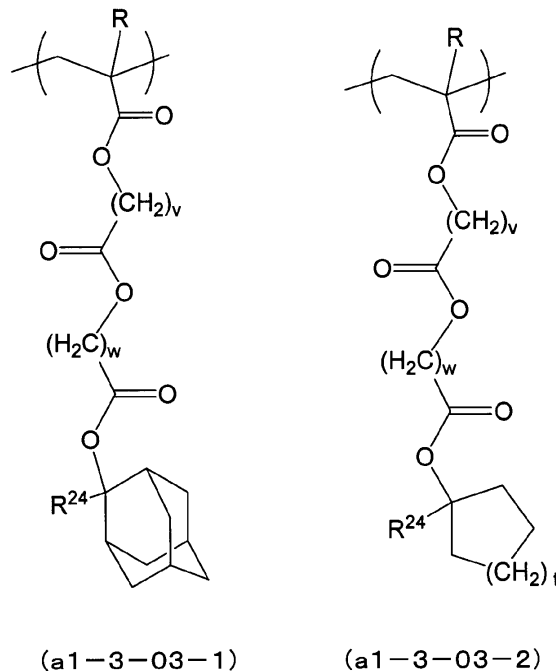
R^{1 4}の炭素数1～5のアルキル基は、Rにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

20

aは、1～8の整数が好ましく、2～5の整数が特に好ましく、2が最も好ましい。

【0073】

【化21】



30

[式中、RおよびR^{2 4}はそれぞれ前記と同じであり、vは1～10の整数であり、wは1～10の整数であり、tは0～3の整数である。]

【0074】

vは1～5の整数が好ましく、1または2が特に好ましい。

wは1～5の整数が好ましく、1または2が特に好ましい。

tは1～3の整数が好ましく、1または2が特に好ましい。

【0075】

50

(A1)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10~80モル%が好ましく、20~70モル%がより好ましく、25~50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0076】

・構成単位(a2)

構成単位(a2)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、 $-SO_2-$ 含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、構成単位(a2^S)という。)およびラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、構成単位(a2^L)という。)からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位である。

10

構成単位(a2)は、 $-SO_2-$ 含有環式基またはラクトン環式基を含むことにより、当該(A1)成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板への密着性や、水を含有する現像液との親和性を高める等により、リソグラフィ特性の向上に寄与する。

【0077】

・構成単位(a2^S):

構成単位(a2^S)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって $-SO_2-$ 含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

20

ここで、 $-SO_2-$ 含有環式基とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつの目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-SO_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

$-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するサルトン(sultone)環を含有する環式基であることが好ましい。

30

$-SO_2-$ 含有環式基は、炭素数が3~30であることが好ましく、4~20であることが好ましく、4~15であることがより好ましく、4~12であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

$-SO_2-$ 含有環式基は、 $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基であってもよく、 $-SO_2-$ 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基である。

$-SO_2-$ 含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が $-SO_2-$ または $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する $-CH_2-$ が $-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基、その環を構成する $-CH_2-CH_2-$ が $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基等が挙げられる。

40

該脂環式炭化水素基は、炭素数が3~20であることが好ましく、3~12であることがより好ましい。

該脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数3~6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数7~12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙

50

げられる。

【 0 0 7 8 】

- S O ₂ - 含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (= O)、- C O O R ”、- O C (= O) R ”、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中
10

でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。
該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子 (- O -) に結合した基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

該置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としてはフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。
20

前記 - C O O R ”、- O C (= O) R ”における R ”は、いずれも、水素原子または炭素数 1 ~ 1 5 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

R ”が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1 ~ 1 0 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

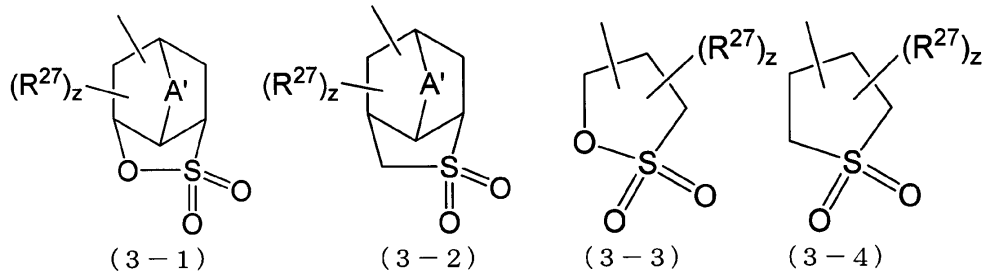
R ”が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 1 5 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 1 2 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 1 0 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンや、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。
30

該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 6 であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも 1 つが水酸基で置換された基が挙げられる。

- S O ₂ - 含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (3 - 1) ~ (3 - 4) で表される基が挙げられる。
40

【 0 0 7 9 】

【化 2 2】



10

[式中、A' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、z は 0 ~ 2 の整数であり、R²⁷ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、-COOR²⁷、-OC(=O)R²⁷、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R²⁷ は水素原子またはアルキル基である。]

【0080】

前記一般式(3-1) ~ (3-4)中、A' は、酸素原子(-O-)もしくは硫黄原子(-S-)を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

A' における炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

20

該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に-O-または-S-が介在する基が挙げられ、たとえば-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。

A' としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または-O-が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

z は 0 ~ 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

z が 2 である場合、複数の R²⁷ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

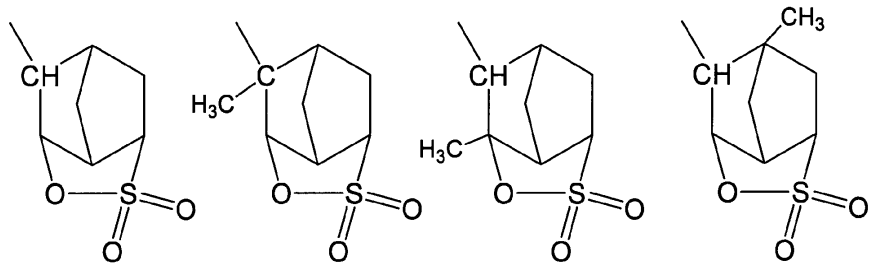
30

R²⁷ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR²⁷、-OC(=O)R²⁷、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で-SO₂-含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR²⁷、-OC(=O)R²⁷、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

以下に、前記一般式(3-1) ~ (3-4)で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

【0081】

【化 2 3】



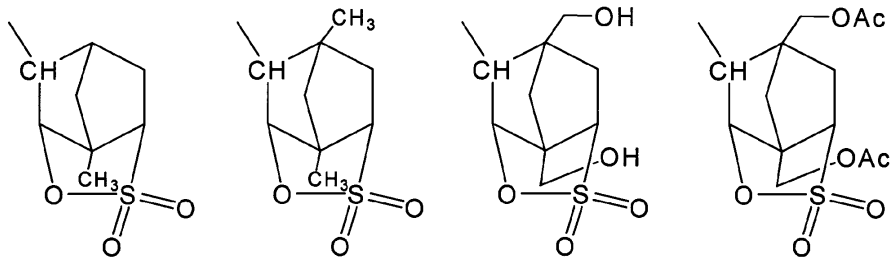
(3-1-1)

(3-1-2)

(3-1-3)

(3-1-4)

10



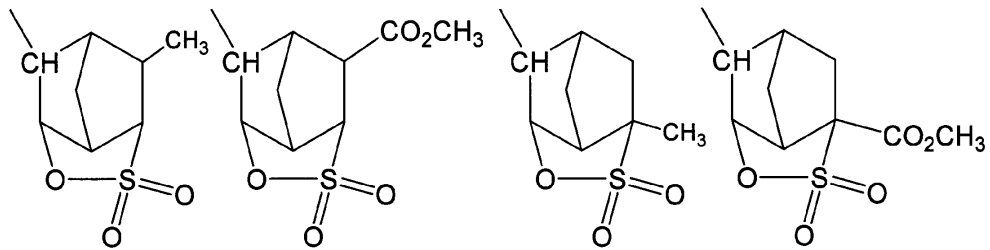
(3-1-5)

(3-1-6)

(3-1-7)

(3-1-8)

20



(3-1-9)

(3-1-10)

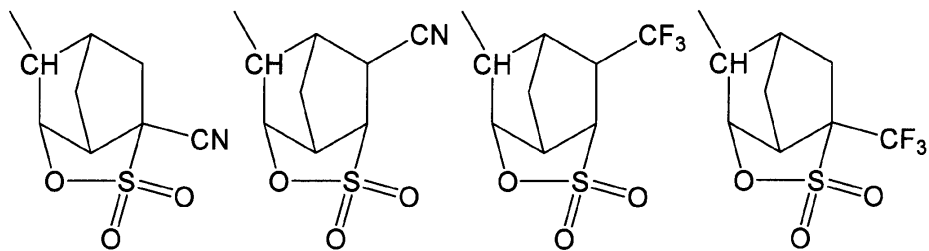
(3-1-11)

(3-1-12)

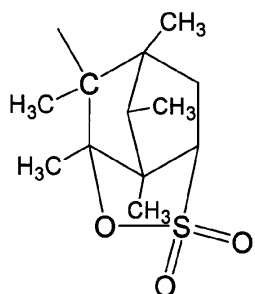
30

【 0 0 8 2 】

【化24】



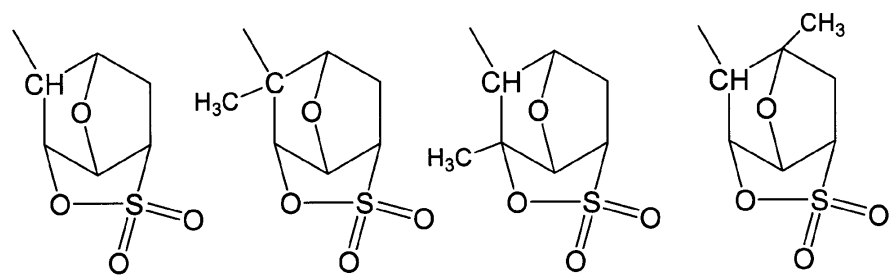
10



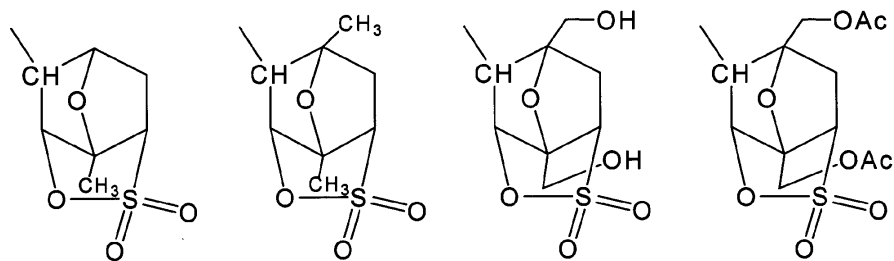
20

【0083】

【化25】



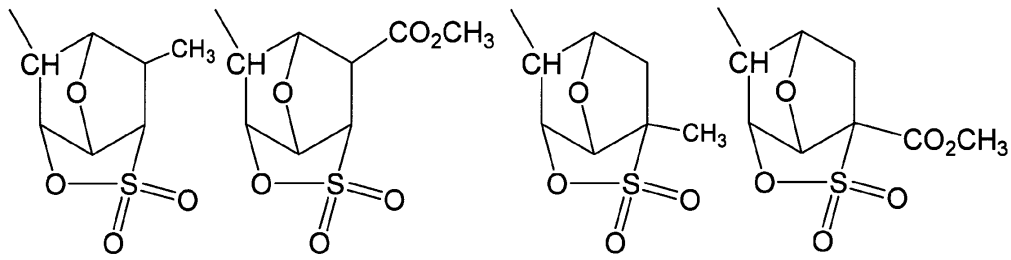
30



40

【0084】

【化26】



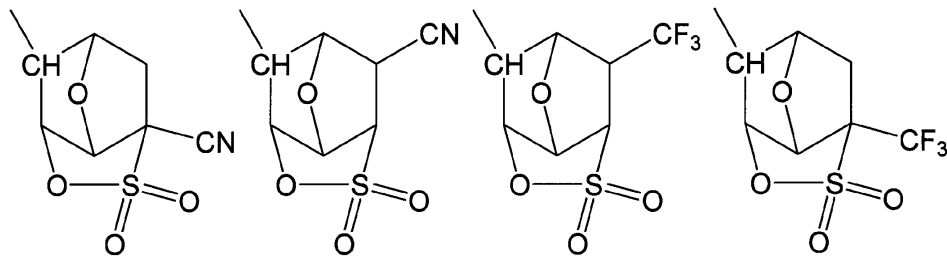
(3-1-26)

(3-1-27)

(3-1-28)

(3-1-29)

10



(3-1-30)

(3-1-31)

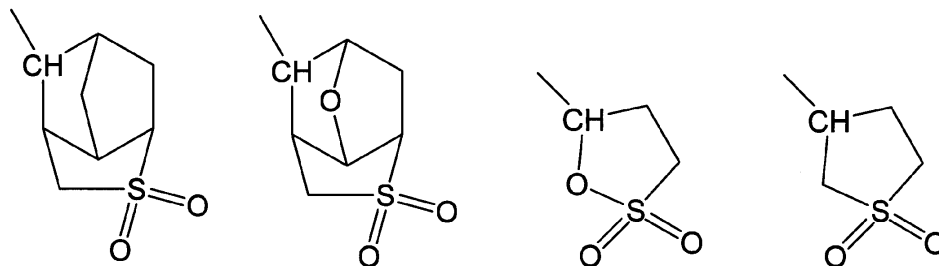
(3-1-32)

(3-1-33)

20

【0085】

【化27】



(3-2-1)

(3-2-2)

(3-3-1)

(3-4-1)

30

【0086】

-SO₂-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(3-1)で表される基が好ましく、前記化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)および(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましく、前記化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

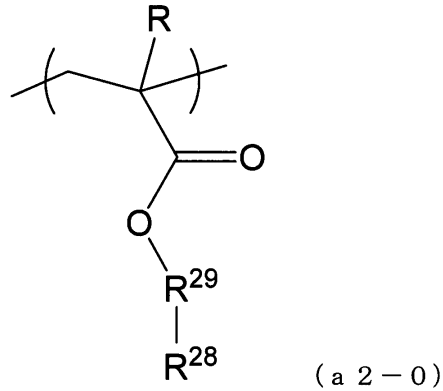
【0087】

構成単位(a²)の例として、より具体的には、下記一般式(a²-0)で表される構成単位が挙げられる。

【0088】

40

【化 2 8】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 R^{28} は $-SO_2-$ 含有環式基であり、 R^{29} は単結合または 2 価の連結基である。]

【 0 0 8 9】

式 (a 2 - 0) 中、R は前記と同様である。

R^{28} は、前記で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様である。

R^{29} は、単結合、2 価の連結基のいずれであってもよい。本発明の効果に優れることから、2 価の連結基であることが好ましい。 20

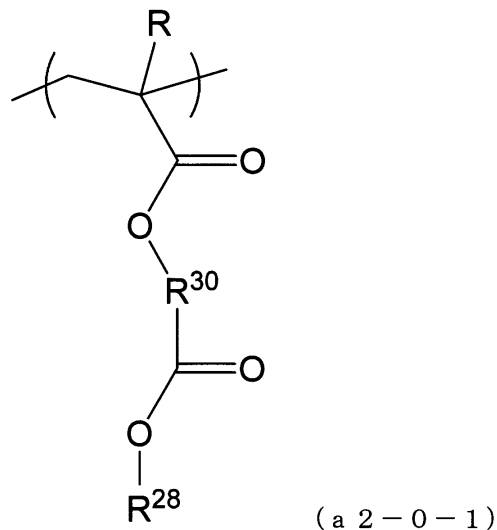
R^{29} における 2 価の連結基としては、特に限定されず、たとえば、前記構成単位 (a 1) の説明中で挙げた一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y^2 における 2 価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。それらの中でも、アルキレン基、またはエステル結合 ($-C(=O)-O-$) を含むものが好ましい。

該アルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、前記 Y^2 における脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

エステル結合を含む 2 価の連結基としては、特に、一般式： $-R^{30}-C(=O)-O-$ [式中、 R^{30} は 2 価の連結基である。] で表される基が好ましい。すなわち、構成単位 (a 2^s) は、下記一般式 (a 2 - 0 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。 30

【 0 0 9 0】

【化 2 9】



40

50

[式中、R および R^{28} はそれぞれ前記と同様であり、 R^{30} は 2 価の連結基である。]

【 0 0 9 1 】

R^{30} としては、特に限定されず、たとえば、前記構成単位 (a 1) の説明中で挙げた一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y^2 における 2 価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R^{30} の 2 価の連結基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、またはヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

該直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、それぞれ、前記 Y^2 で好ましいものとして挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

10

上記の中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、またはヘテロ原子として酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。

分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基またはアルキルエチレン基が好ましく、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CH_3)_2CH_2-$ が特に好ましい。

酸素原子を含む 2 価の連結基としては、エーテル結合またはエステル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、前記式 $-A-O-B-$ 、 $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ または $-A-O-C(=O)-B-$ で表される基がより好ましい。

20

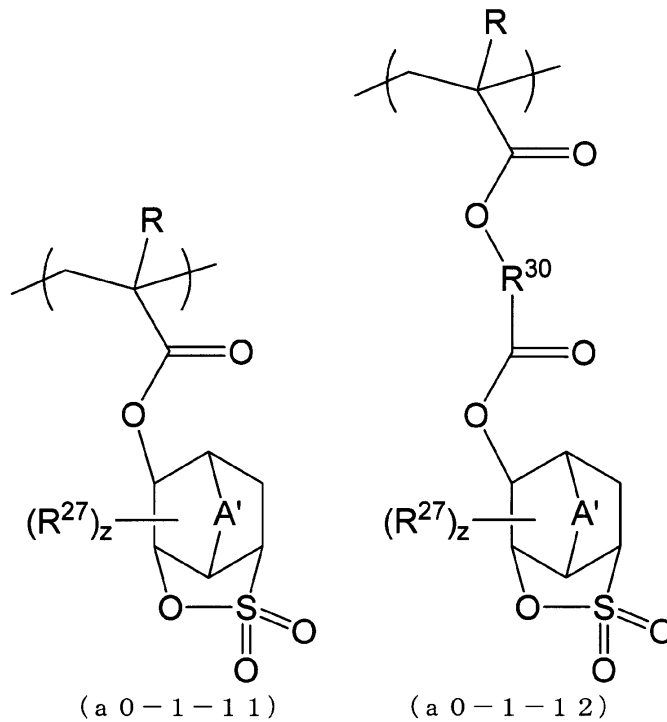
なかでも、式 $-A-O-C(=O)-B-$ で表される基が好ましく、 $-(CH_2)_c-C(=O)-O-(CH_2)_d-$ で表される基が特に好ましい。c は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。d は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。

【 0 0 9 2 】

構成単位 (a 2^s) としては、特に、下記一般式 (a 0 - 1 - 1 1) または (a 0 - 1 - 1 2) で表される構成単位が好ましく、式 (a 0 - 1 - 1 2) で表される構成単位がより好ましい。

【 0 0 9 3 】

【化 3 0】



10

20

[式中、R、A'、R²⁷、z および R³⁰ はそれぞれ前記と同じである。]

【 0 0 9 4 】

式 (a 0 - 1 - 1 1) 中、A' はメチレン基、酸素原子 (- O -) または硫黄原子 (- S -) であることが好ましい。

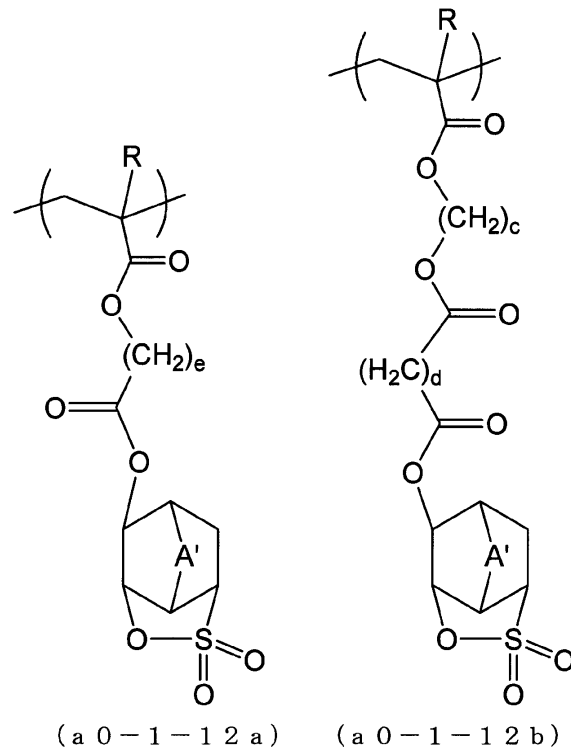
R³⁰ としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。R³⁰ における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

30

式 (a 0 - 1 - 1 2) で表される構成単位としては、特に、下記一般式 (a 0 - 1 - 1 2 a) または (a 0 - 1 - 1 2 b) で表される構成単位が好ましい。

【 0 0 9 5 】

【化 3 1】



10

20

[式中、RおよびA' はそれぞれ前記と同じであり、c ~ e はそれぞれ独立に 1 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 9 6 】

・構成単位 (a 2^L) :

構成単位 (a 2^L) は、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

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

30

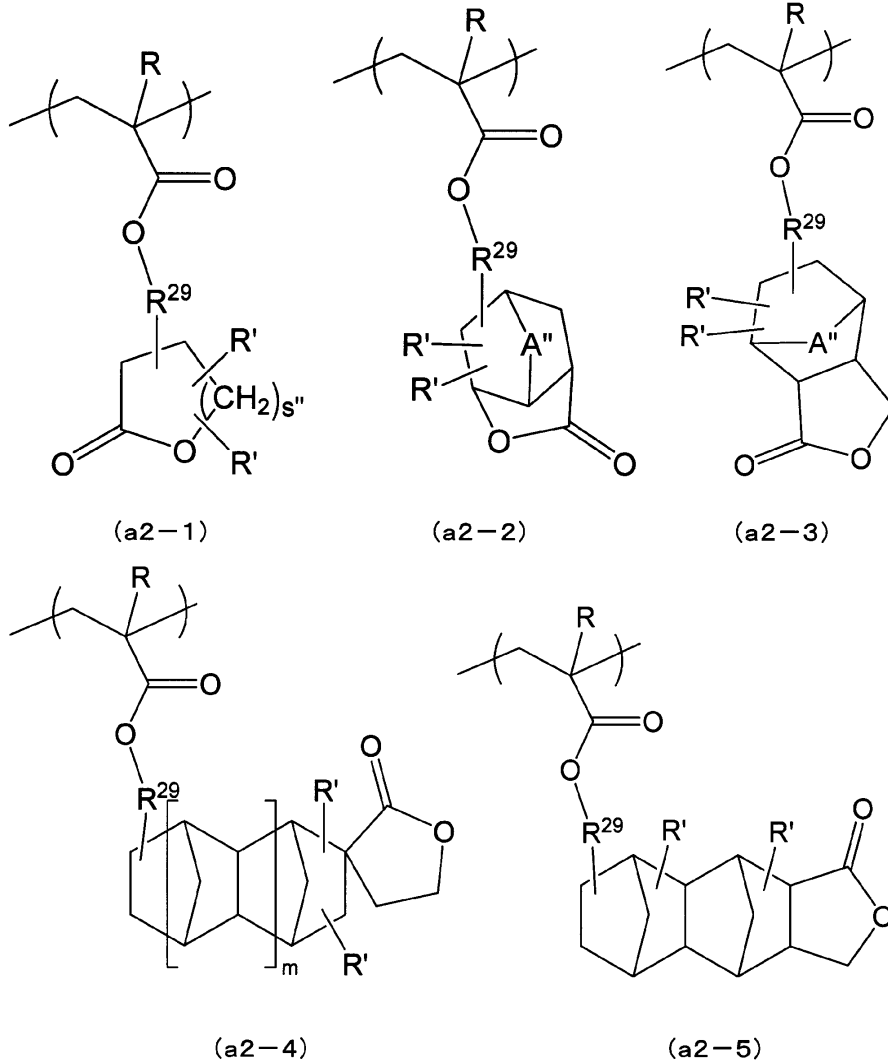
構成単位 (a 2^L) におけるラクトン環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4 ~ 6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば γ -プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、 δ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 ϵ -バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

40

構成単位 (a 2^L) の例としては、たとえば前記一般式 (a 2 - 0) 中の R^{2 8} をラクトン含有環式基で置換したものが挙げられ、より具体的には、下記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

【化 3 2】



10

20

30

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；R' はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基または -COOR'' であり、R'' は水素原子またはアルキル基であり；R²⁹ は単結合または 2 価の連結基であり、s'' は 0 ~ 2 の整数であり；A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；m は 0 または 1 である。]

【0098】

一般式 (a2-1) ~ (a2-5) における R は、前記構成単位 (a1) における R と同様である。

40

R' の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

R' の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。

R' は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

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

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

R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~

50

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

A''としては、前記一般式(3-1)中のA'と同様のものが挙げられる。A''は、炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子(-O-)または硫黄原子(-S-)であることが好ましく、炭素数1～5のアルキレン基または-O-がより好ましい。炭素数1～5のアルキレン基としては、メチレン基またはジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

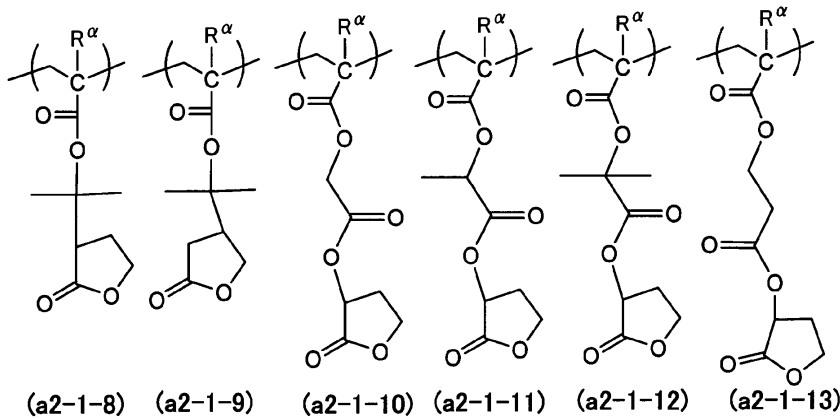
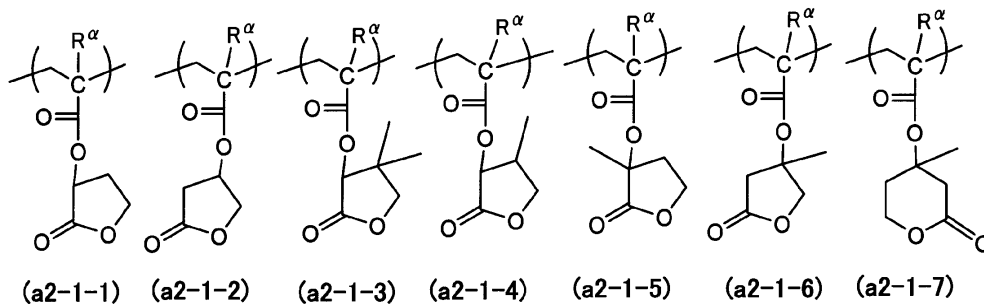
R²⁹は、前記一般式(a2-0)中のR²⁹と同様である。

式(a2-1)中、s''は1～2であることが好ましい。

以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0099】

【化33】



【0100】

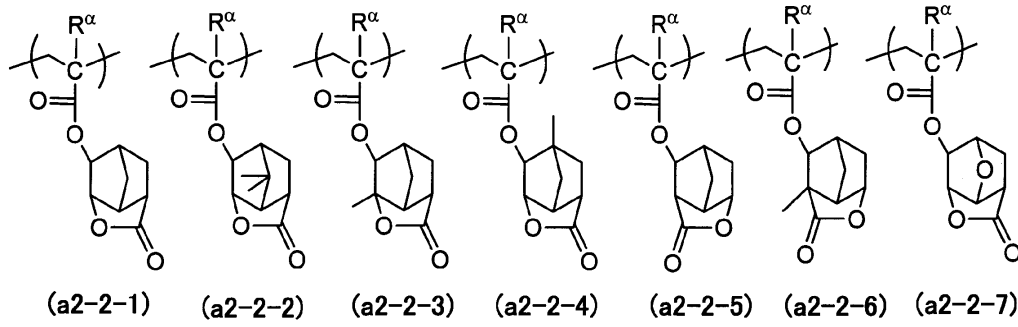
10

20

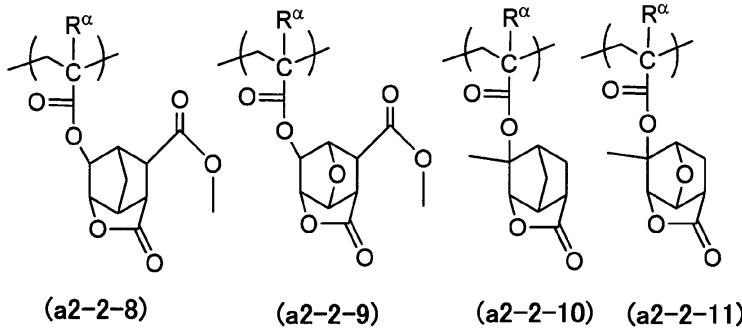
30

40

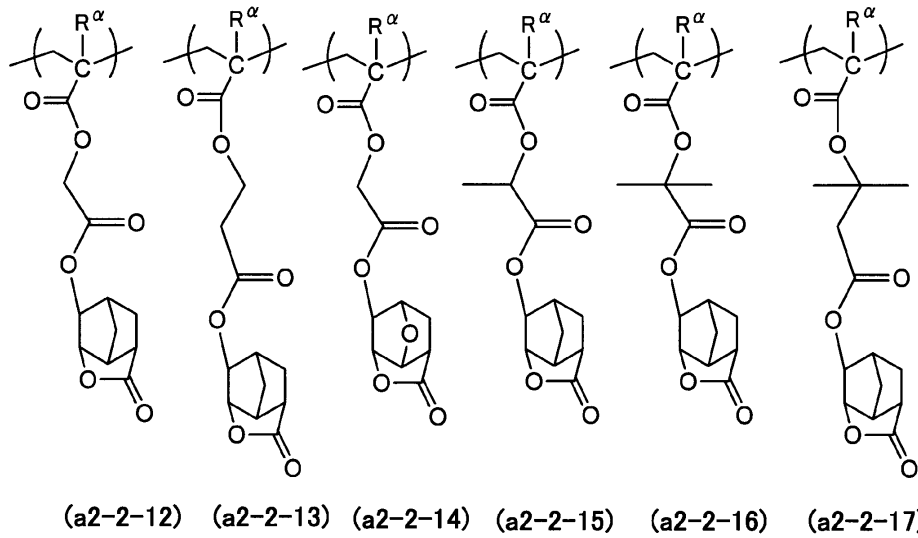
【化 3 4】



10



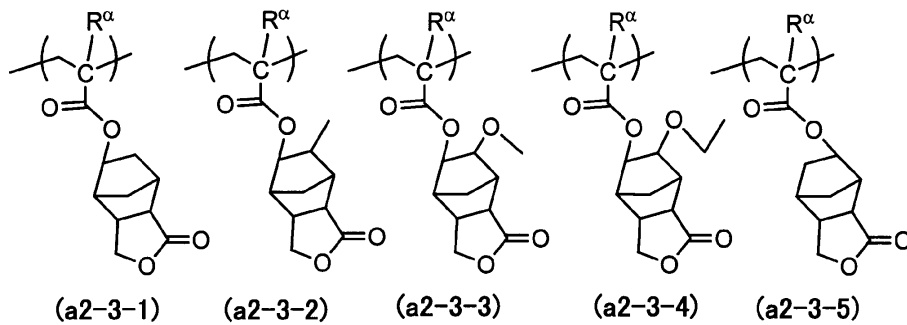
20



30

【 0 1 0 1】

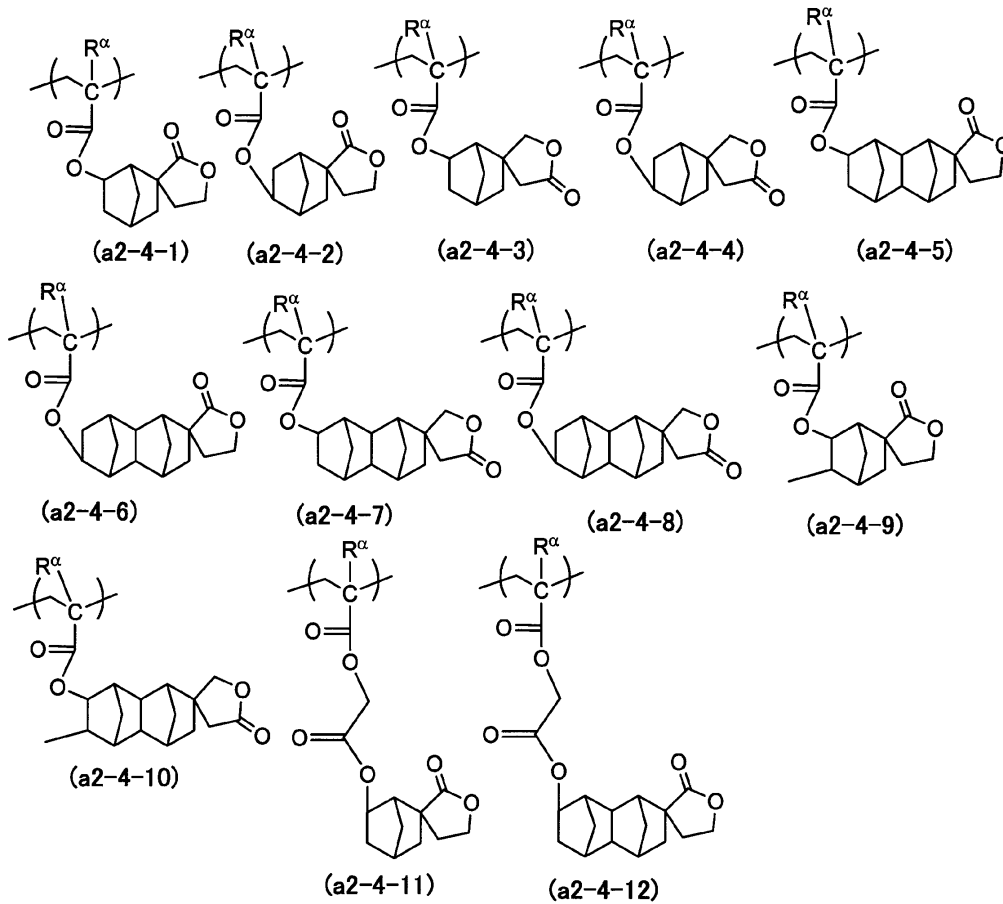
【化 3 5】



40

【 0 1 0 2】

【化36】

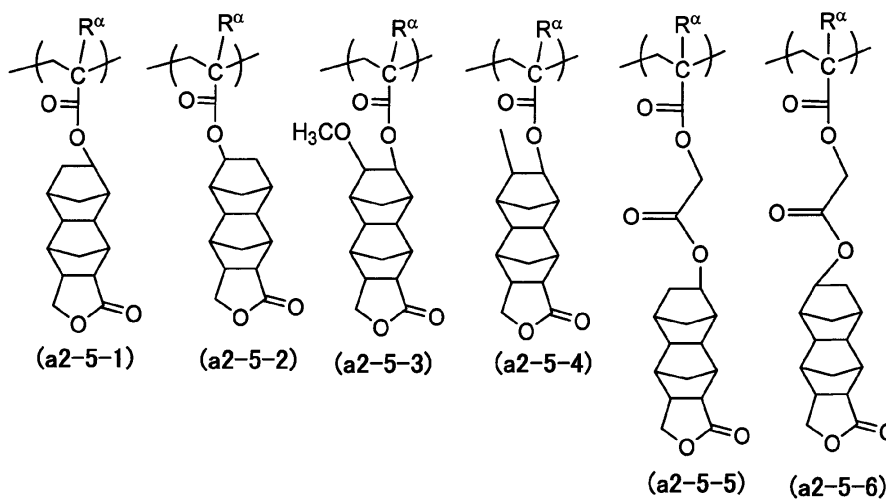


10

20

【0103】

【化37】



30

40

【0104】

構成単位 (a2^L) としては、前記一般式 (a2-1) ~ (a2-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式 (a2-1) ~ (a2-3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、前記一般式 (a2-1) または (a2-2) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が特に好ましい。

なかでも、前記式 (a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-

50

2 - 7)、(a 2 - 2 - 1 2)、(a 2 - 2 - 1 4)、(a 2 - 3 - 1)、(a 2 - 3 - 5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0105】

(A 1)成分において、構成単位(a 2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。たとえば構成単位(a 2)として、構成単位(a 2^S)のみを用いてもよく、構成単位(a 2^L)のみを用いてもよく、それらを併用してもよい。また、構成単位(a 2^S)または構成単位(a 2^L)として、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0106】

(A 1)成分中、構成単位(a 2)の割合は、当該(A 1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~80モル%であることが好ましく、10~70モル%であることがより好ましく、10~65モル%であることがさらに好ましく、10~60モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a 2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、DOF、CDU等の種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

【0107】

・構成単位(a 3)

構成単位(a 3)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

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

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

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

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

【0108】

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

【0109】

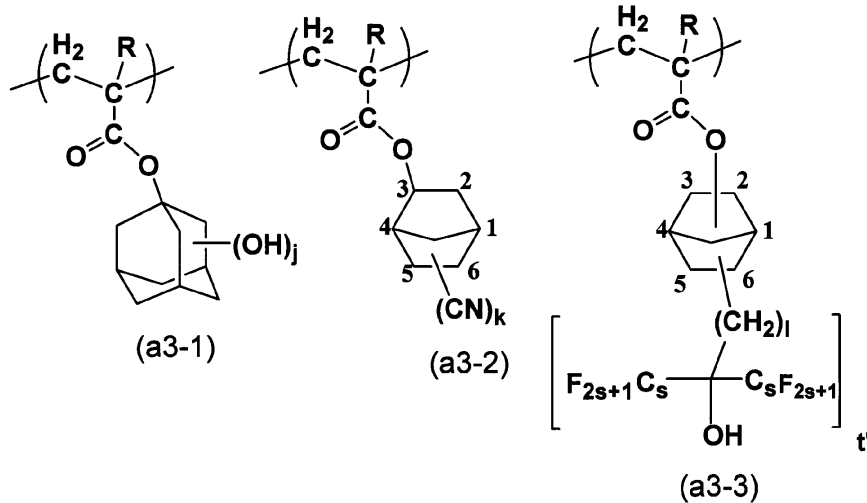
10

20

30

40

【化 3 8】



10

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

【 0 1 1 0】

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

20

【 0 1 1 1】

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

【 0 1 1 2】

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

30

【 0 1 1 3】

(A 1) 成分において、構成単位 (a 3) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

【 0 1 1 4】

・ 構成単位 (a 4)

40

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

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用 (好ましくは ArF エキシマレーザ用) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位 (a 4) としては、例えば 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示する

50

ことができ、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r Fエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

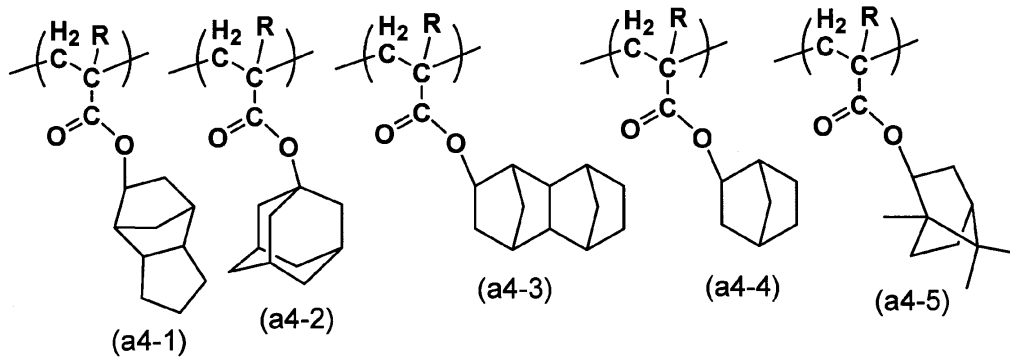
特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

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

【0115】

【化39】

10



20

[式中、Rは前記と同じである。]

【0116】

かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる際、構成単位(a4)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～30モル%であることが好ましく、10～20モル%であることがより好ましい。

【0117】

本発明のレジスト組成物においては、(A1)成分は、構成単位(a1)を有する高分子化合物であることが好ましい。

30

かかる(A1)成分としては、たとえば、

構成単位(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体；

構成単位(a1)、(a2)、(a3)および(a4)からなる共重合体；

構成単位(a1)、(a3)からなる共重合体；

等が例示できる。

(A1)成分中、各構成単位は、異なる複数の構成単位からなるものであってもよい。

【0118】

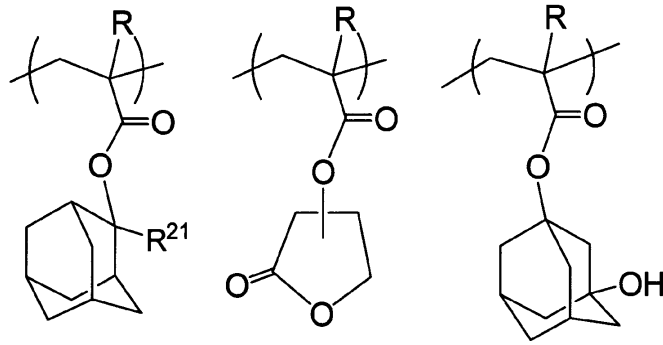
(A)成分中、(A1)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

本発明においては、(A1)成分としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

40

【0119】

【化40】



(A1-11)

10

[式中、R、 R^{21} はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

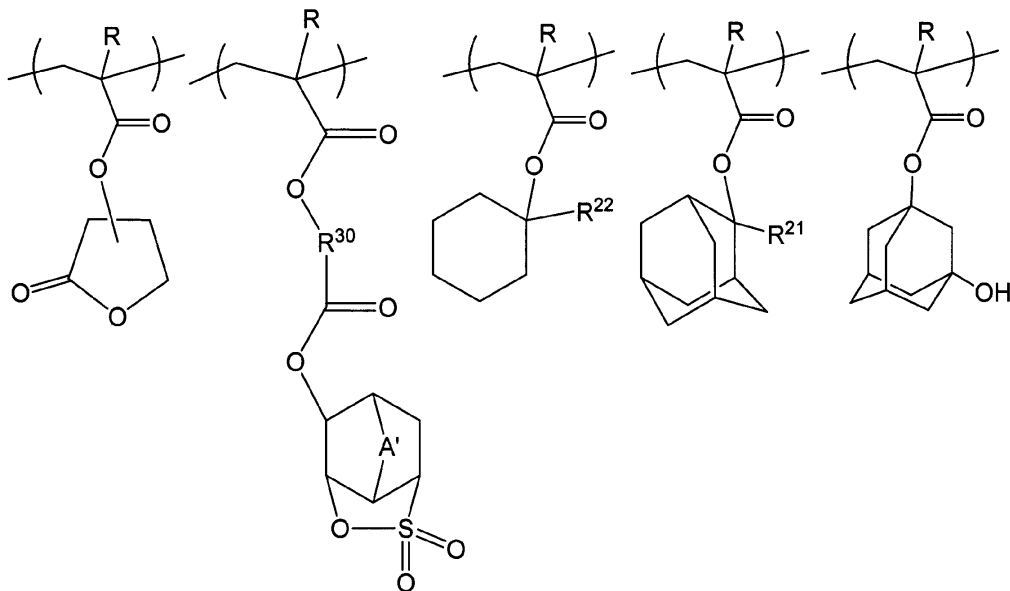
【0120】

式(A1-11)中、 R^{21} の炭素数1~5のアルキル基は、Rの炭素数1~5のアルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

【0121】

【化41】

20



(A1-12)

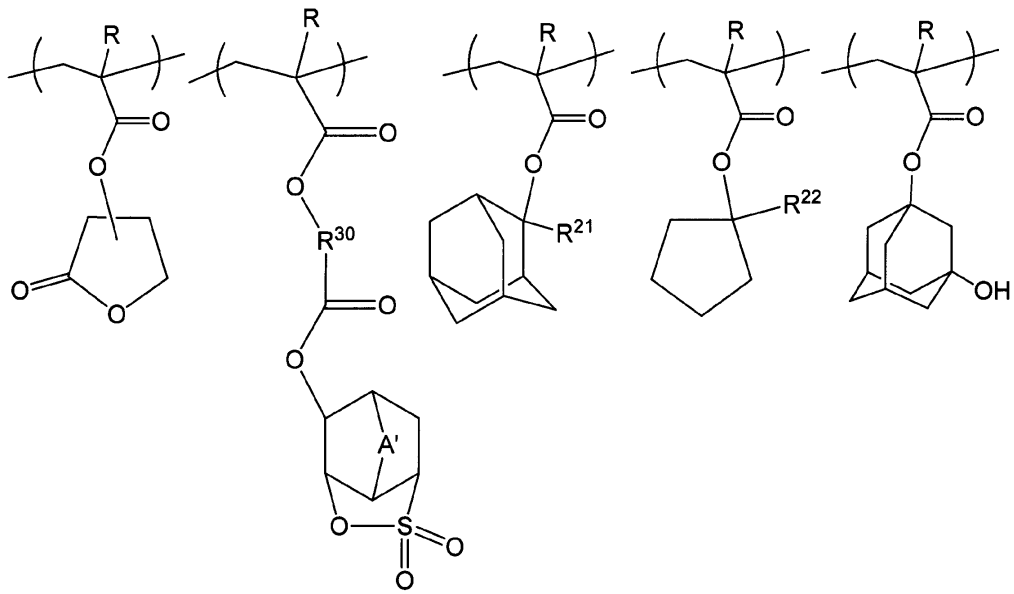
30

[式中、R、 R^{30} 、 A' 、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

40

【0122】

【化42】



(A1-13)

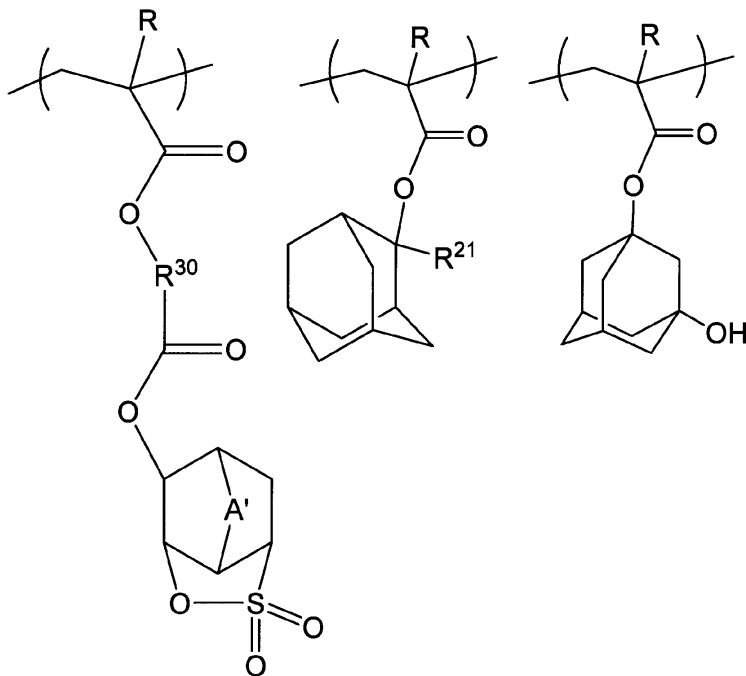
10

20

[式中、R、R³⁰、A'、R²¹、R²²はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0123】

【化43】



(A1-14)

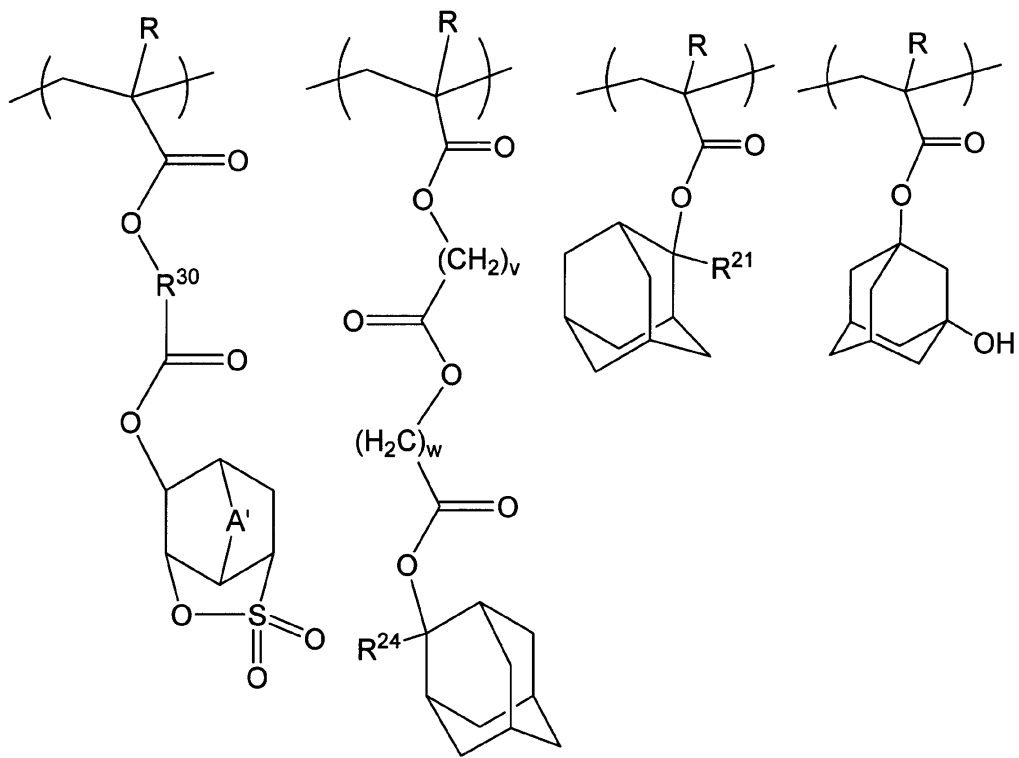
30

40

[式中、R、R³⁰、A'、R²¹はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0124】

【化44】



10

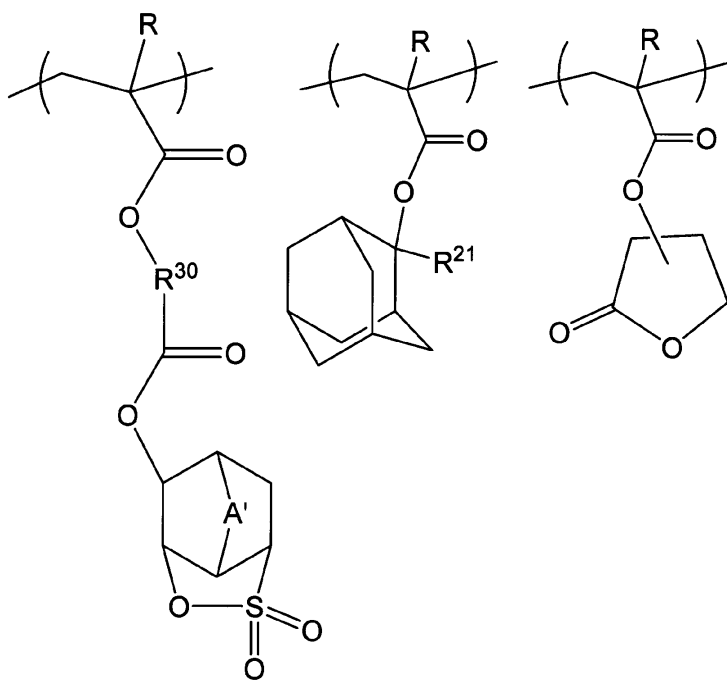
20

(A1-15)

[式中、R、R³⁰、A'、R²⁴、v、w、R²¹はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0125】

【化45】



30

40

(A1-16)

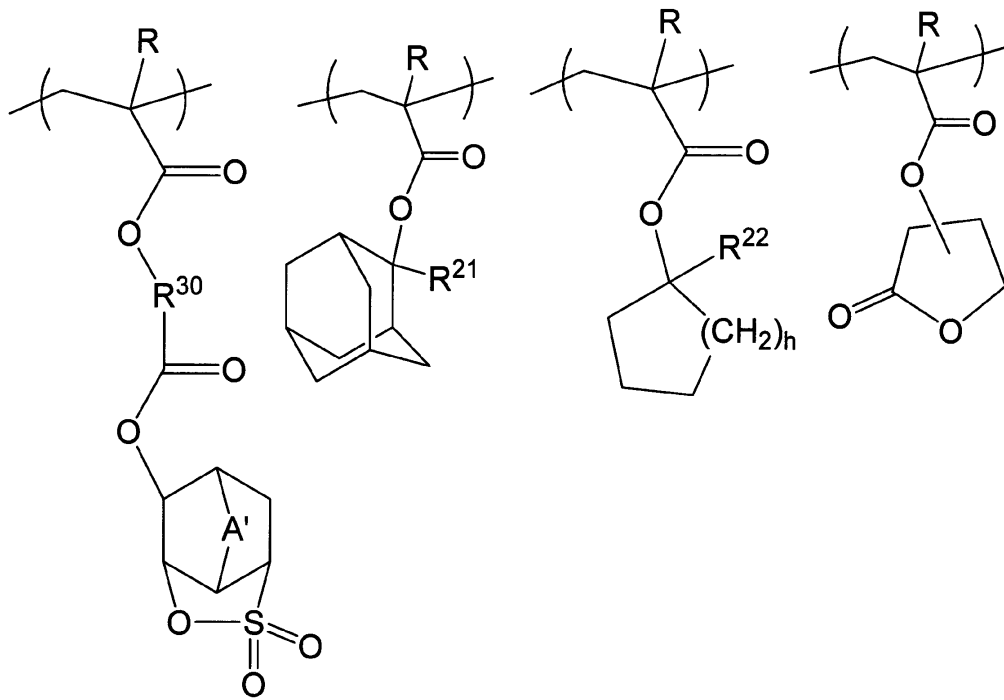
[式中、R、R³⁰、A'、R²¹はそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同

50

じであっても異なってもよい。]

【0126】

【化46】



10

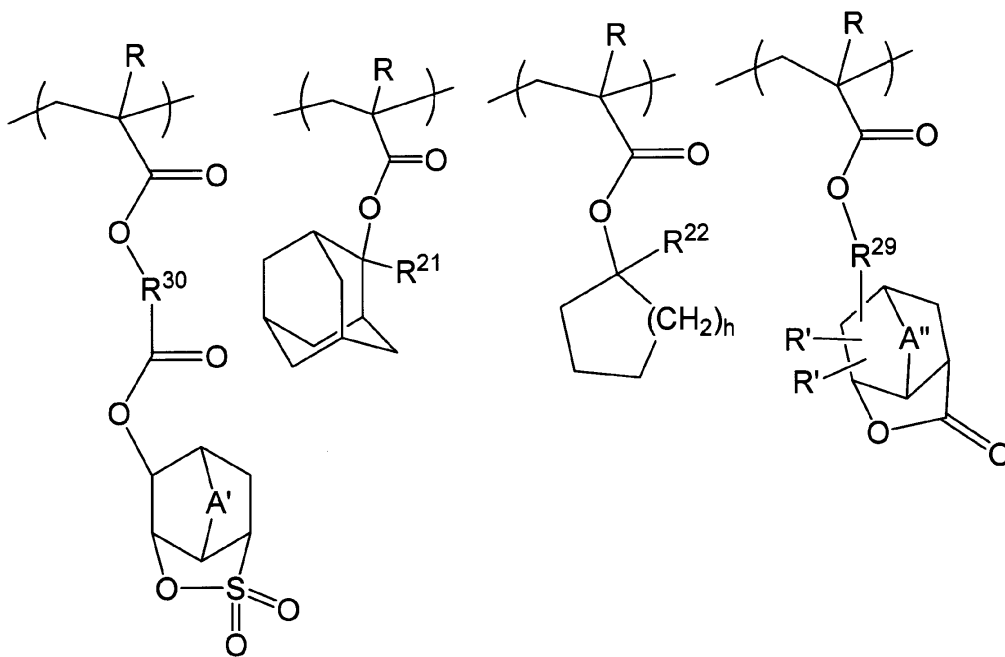
20

(A1-17)

[式中、R、R³⁰、A'、R²¹、R²²、hはそれぞれ前記と同じである。複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0127】

【化47】



30

40

(A1-18)

[式中、R、R³⁰、A'、R²¹、R²²、h、R²⁹、A''、R'はそれぞれ前記と同じである。複数のRおよびR'はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

50

【0128】

(A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

【0129】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、1000~50000が好ましく、1500~30000がより好ましく、2500~20000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また(A1)成分の分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.0~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0130】

本発明のレジスト組成物は、(A)成分として前記(A1)成分に該当しない、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分を含有してもよい。

前記(A1)成分に該当しない基材成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの、たとえばノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン(PHS)系樹脂等のベース樹脂、低分子化合物成分((A2)成分)から任意に選択して用いることができる。

(A2)成分としては、たとえば、分子量が500以上4000未満であって、上述の(A1)成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と親水性基とを有する低分子化合物が挙げられる。当該低分子化合物として具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物における水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたもの等が挙げられる。

【0131】

本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分中の(A1)成分の割合は、(A)成分の総質量に対し、25質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましく、75質量%がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高解像性で、矩形性のより高いレジストパターンが形成されやすくなる。

本発明のレジスト組成物中、(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

【0132】

<(C)成分>

本発明において、(C)成分は、下記一般式(c1)で表される化合物(C1)(以下、「(C1)成分」という。)を含有する。本発明において(C)成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(B)成分等から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものである。

また、本発明の(C)成分は、(C1)成分に該当しない含窒素有機化合物成分(C2)(以下、「(C2)成分」という。)を含有してもよい。

【0133】

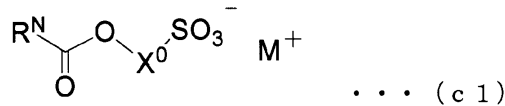
10

20

30

40

【化 4 8】



[式中、 R^{N} は置換基を有していてもよい含窒素複素環式基であり； X^0 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 2 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状若しくは環状の部分構造を有する 2 価の脂肪族炭化水素基、又はこれらの水素原子の一部若しくは全てがフッ素原子で置換された基であり； M^+ は有機カチオンである。]

10

【 0 1 3 4】

[(C 1) 成分]

(C 1) 成分は、上記式 (c 1) で表されるアニオン部とカチオン部とからなる化合物である。

前記式 (c 1) 中、 R^{N} は置換基を有していてもよい含窒素複素環式基である。ここで、「含窒素複素環式基」とは、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環式基をいう。該含窒素複素環式基は、窒素原子を含む置換基（以下、「含窒素置換基」という。）のほかに、窒素原子を含まない置換基（以下「非含窒素置換基」という。）を有してもよい。

【 0 1 3 5】

R^{N} における含窒素複素環式基としては、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（含窒素複素環）から 1 個の水素原子を除いた一価基が挙げられる。前記含窒素複素環としては、ピリジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、テトラゾール、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5 - トリアジン等の不飽和単環式含窒素複素環；ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン等の飽和単環式含窒素複素環；キノリン、イソキノリン、インドール、ピロロ[2, 3 - b]ピリジン、インダゾール、ベンゾイミダゾール（ベンズイミダゾール）、ベンゾトリアゾール、カルバゾール、アクリジン、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等の多環式含窒素複素環が挙げられる。含窒素複素環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよく、芳香族性を持つものが好ましい。含窒素複素環式基の炭素数は、3 ~ 30 であることが好ましく、5 ~ 30 であることがより好ましく、5 ~ 20 がさらに好ましい。

20

30

【 0 1 3 6】

R^{N} における含窒素置換基としては、上述の含窒素複素環式基のほか、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イミノ基（ $\text{HN}=\text{}$ ）、シアノ基（ $\text{N} \equiv \text{C}-$ ）、アンモニオ基（ $^+\text{NH}_3-$ ）などが挙げられる。これらの含窒素置換基は、水素原子の一部または全部が、非含窒素置換基で置換されていてもよい。

R^{N} における含窒素置換基の具体例としては、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、ピペリジノ基などの含窒素複素環式基；アミノ基、アルキルアミノ基、ジアアルキルアミノ基、イミノ基、アルキルイミノ基、シアノ基、トリアルキルアンモニオ基などが挙げられる。

40

【 0 1 3 7】

R^{N} における非含窒素置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子（ $=\text{O}$ ）等などが挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n* - ブチル基、*tert* - ブチル基であることが特に好ましい。

前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エ

50

トキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

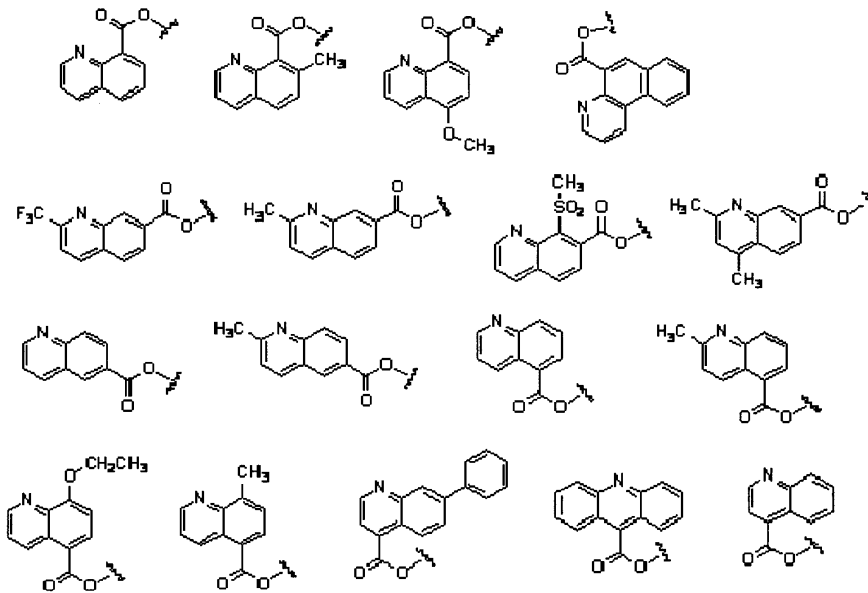
前記ハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0138】

前記式(c1)における $R^N - C(=O) - O -$ で表される基としては、以下に示すものが好適に挙げられる。

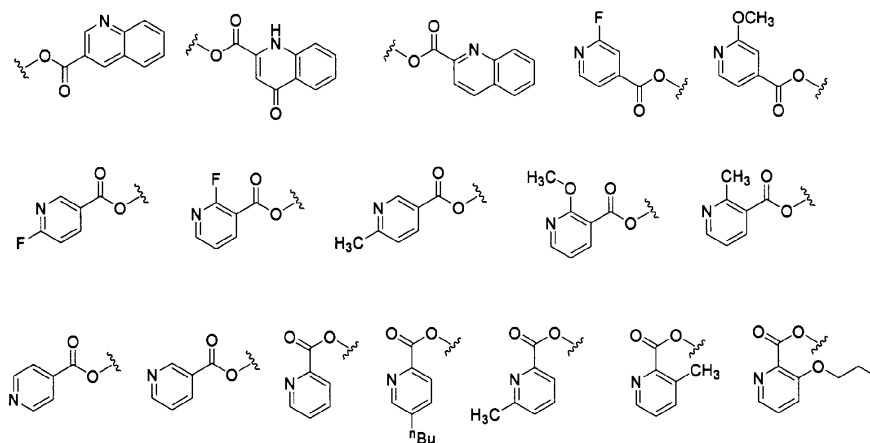
【0139】

【化49】



【0140】

【化50】



【0141】

前記式(c1)中、 X^0 は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3~20の環状若しくは環状の部分構造を有する2価の脂肪族炭化水素基、又はこれらの水素原子の一部若しくは全てがフッ素原子で置換された基である。

ここで、脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。また、該脂肪

10

20

30

40

50

いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

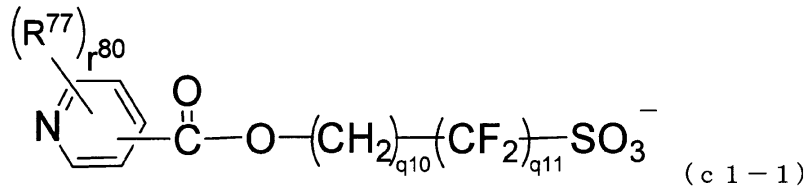
前記環状若しくは環状の部分構造を有する2価の脂肪族炭化水素基は、水素原子の一部若しくは全てがフッ素原子で置換されていてもよい。

【0145】

本発明において、(C1)成分は、下記式(c1-1)で表されることが好ましい。

【0146】

【化51】



10

[式中、 q^{10} は1~9の整数であり； q^{11} は1~9の整数であり； $q^{10} + q^{11}$ は2~9の整数であり； r^{80} は、0~3の整数であり； R^{77} は置換基である。]

【0147】

R^{77} の置換基としては、前記 R^N において、含窒素複素環式基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

20

r^{80} が2以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^{77} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

q^{10} は1または2が好ましい。

q^{11} は1または2が好ましい。

r^{80} は0~2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。

【0148】

式(c1)中、 M^+ は有機カチオンである。

前記式(c1)中、 M^+ の有機カチオンとしては、特に限定されず、従来、オニウム塩系酸発生剤のカチオン部として知られているものを適宜用いることができる。

かかるカチオン部としては、スルホニウムイオン又はヨードニウムイオンが好ましく、特にスルホニウムイオンが好ましい。

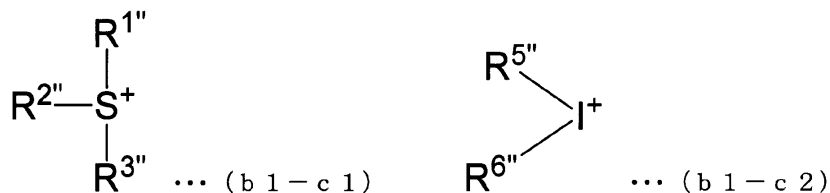
30

【0149】

Z^+ の有機カチオンのなかで好適なものとしては、下記の一般式(b1-c1)又は一般式(b1-c2)で表される有機カチオンが挙げられる。

【0150】

【化52】



40

[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。式(b1-c1)における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。]

【0151】

前記式(b1-c1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても

50

よいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。R¹'' ~ R³''のうち、いずれかが二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

また、R¹'' ~ R³''のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R¹'' ~ R³''のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、R¹'' ~ R³''のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

【0152】

R¹'' ~ R³''のアリール基としては、炭素数6 ~ 20の無置換のアリール基；該無置換のアリール基の水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、アリール基、-C(=O)-O-R⁶'、-O-C(=O)-R⁷'、-O-R⁸'等で置換された置換アリール基等が挙げられる。

10

【0153】

R⁶'、R⁷'、R⁸'は、それぞれ、炭素数1 ~ 25の直鎖状、分岐鎖状若しくは炭素数3 ~ 20の環状の飽和炭化水素基、又は、炭素数2 ~ 5の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基である。

直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基は、炭素数1 ~ 25であり、炭素数1 ~ 15であることが好ましく、4 ~ 10であることがより好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

20

分岐鎖状の飽和炭化水素基としては、第3級アルキル基を除き、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

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

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1 ~ 5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

30

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0154】

R⁶'、R⁷'、R⁸'における炭素数3 ~ 20の環状の飽和炭化水素基としては、多環式基、単環式基のいずれでもよく、例えば、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

40

該環状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該環状のアルキル基が有する環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該環状のアルキル基が有する環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンの環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素シクロ

50

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

後者の例における置換基としては、上述した直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有してもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0155】

また、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と、環状アルキル基との組み合わせであってもよい。

10

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

【0156】

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ における直鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ における分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

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

20

【0157】

$R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ においては、上記のなかでも、リソグラフィー特性、レジストパターン形状が良好であることから、炭素数1~15の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の飽和炭化水素基が好ましい。

【0158】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ において、無置換のアリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6~10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

【0159】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ の置換アリール基におけるアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

30

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

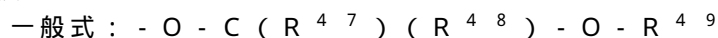
置換アリール基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

置換アリール基におけるアリール基としては、前記 $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられ、炭素数6~20のアリール基が好ましく、炭素数6~10のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

40

【0160】

置換アリール基におけるアルコキシアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{49} はアルキル基である。]で表される基が挙げられる。

R^{47} 、 R^{48} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1~5であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

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

R^{49} のアルキル基としては、好ましくは炭素数が1~15であり、直鎖状、分岐鎖

50

状、環状のいずれであってもよい。

$R^{4,9}$ における直鎖状、分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が1～5であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。

$R^{4,9}$ における環状のアルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

10

【0161】

置換アリール基におけるアルコキシカルボニルアルキルオキシ基としては、たとえば、
一般式： $-O-R^{5,0}-C(=O)-O-R^{5,6}$

[式中、 $R^{5,0}$ は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、 $R^{5,6}$ は第3級アルキル基である。]で表される基が挙げられる。

$R^{5,0}$ における直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が1～5であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基などが挙げられる。

20

$R^{5,6}$ における第3級アルキル基としては、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキシル基などが挙げられる。

30

【0162】

さらに、前記一般式： $-O-R^{5,0}-C(=O)-O-R^{5,6}$ における、 $R^{5,6}$ を $R^{5,6'}$ で置き換えた基も挙げられる。 $R^{5,6'}$ は、水素原子、フッ素化アルキル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族環式基である。

$R^{5,6'}$ におけるフッ素化アルキル基は、前記 $R^{4,9}$ のアルキル基中の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。

$R^{5,6'}$ における、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族環式基としては、ヘテロ原子を含まない脂肪族環式基、環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基、脂肪族環式基中の水素原子がヘテロ原子に置換されたもの等が挙げられる。

40

$R^{5,6'}$ について、ヘテロ原子を含まない脂肪族環式基としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

$R^{5,6'}$ について、環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基として具体的には、後述の式(L1)～(L6)、(S1)～(S4)で表される基等が挙げられる。

50

R^{5 6} ' について、脂肪族環式基中の水素原子がヘテロ原子に置換されたものとして具体的には、脂肪族環式基中の水素原子が酸素原子 (= O) に置換されたもの等が挙げられる。

【 0 1 6 3 】

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

【 0 1 6 4 】

R¹ " ~ R³ " のアルキル基としては、たとえば、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。なかでも、解像性に優れる点から、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、n - ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

【 0 1 6 5 】

R¹ " ~ R³ " のアルケニル基としては、たとえば、炭素数 2 ~ 10 であることが好ましく、2 ~ 5 がより好ましく、2 ~ 4 がさらに好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、ブチニル基、1 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基などが挙げられる。

【 0 1 6 6 】

R¹ " ~ R³ " のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて 3 ~ 10 員環を形成していることが好ましく、5 ~ 7 員環を形成していることが特に好ましい。

R¹ " ~ R³ " のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの 1 つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 R¹ " ~ R³ " のアリール基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 6 7 】

前記式 (b 1 - c 1) で表される有機カチオンの具体例としては、たとえば、トリフェニルスルホニウム、(3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - アダマントキシメチルオキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - アダマントキシメチルオキシ) フェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - (t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) フェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - (t e r t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ) フェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - (2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリ (4 - メチルフェニル) スルホニウム、ジメチル (4 - ヒドロキシナフチル) スルホニウム、モノフェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルモノメチルスルホニウム、(4 - メチルフェニル) ジフェニルスルホニウム、(4 - メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリ (4 - t e r t - ブチル) フェニルスルホニウム、ジフェニル (1 - (4 - メトキシ) ナフチル) スルホニウム、ジ (1 - ナフチル) フェニルスルホニウム、1 - フェニルテトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - メチルフェニル) テトラヒドロチオフェニウム、1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム、1 - フェニルテトラヒドロチオピラニウム、1 - (4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオピラニウム、1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオピラニウム、1 - (4 - メチルフェニル) テトラヒドロチオピラニウム等が挙げられる。

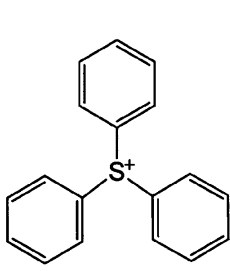
【 0 1 6 8 】

また、前記式 (b 1 - c 1) で表される有機カチオンの好適なものとしては、たとえば

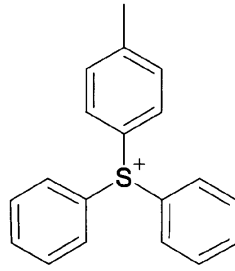
以下に示すもの等が挙げられる。

【0169】

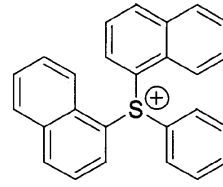
【化53】



(b1-c1-1)



(b1-c1-2)

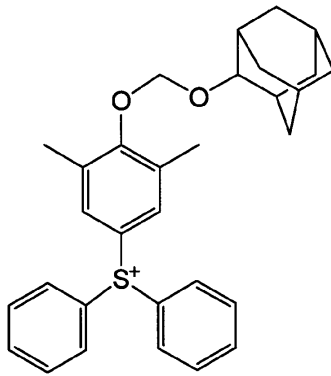


(b1-c1-3)

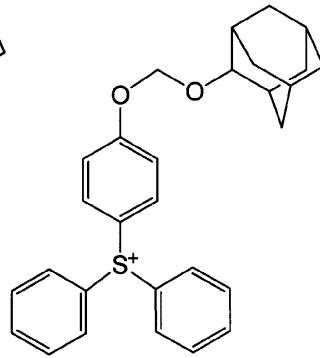
10

【0170】

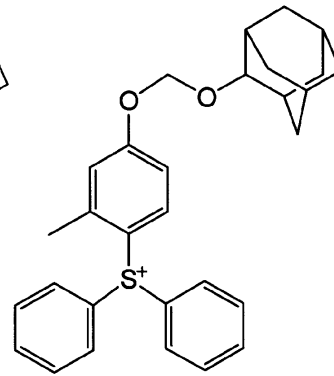
【化54】



(b1-c1-4)



(b1-c1-5)



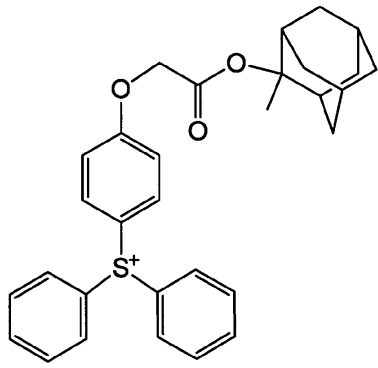
(b1-c1-6)

20

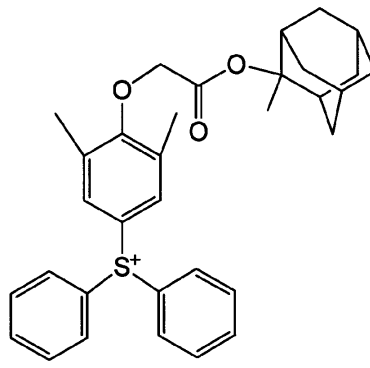
【0171】

30

【化 5 5】

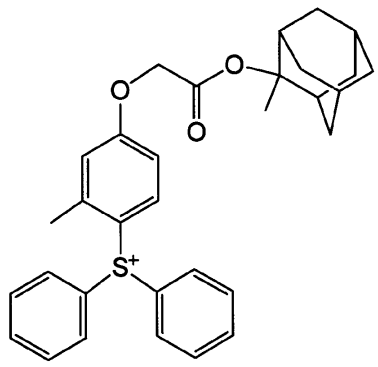


(b1-c1-7)

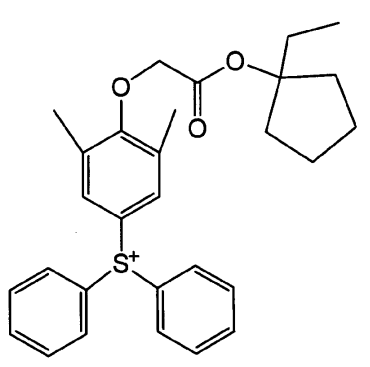


(b1-c1-8)

10

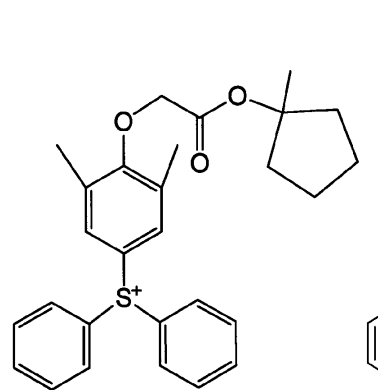


(b1-c1-9)

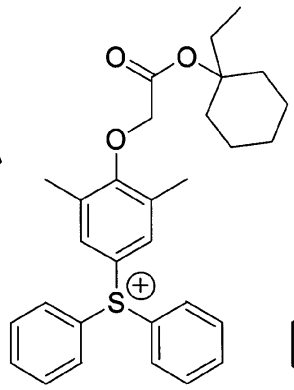


(b1-c1-10)

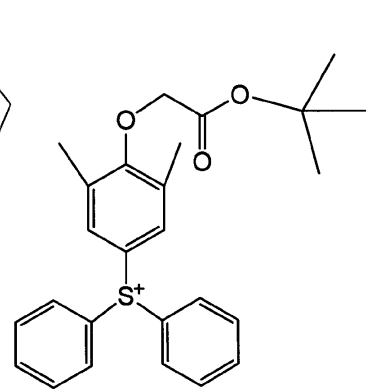
20



(b1-c1-11)



(b1-c1-12)



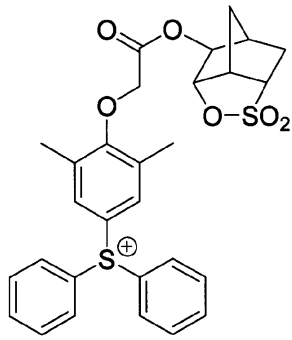
(b1-c1-13)

30

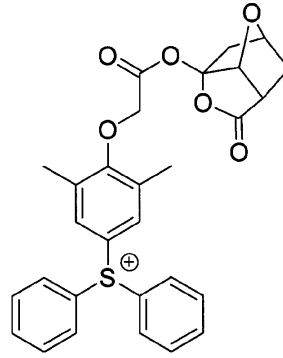
【 0 1 7 2 】

40

【化 5 6】

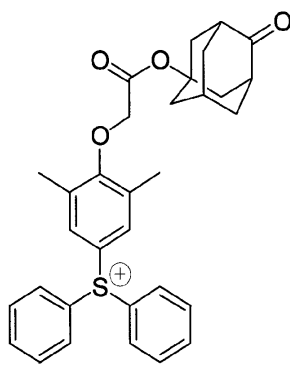


(b1-c1-14)

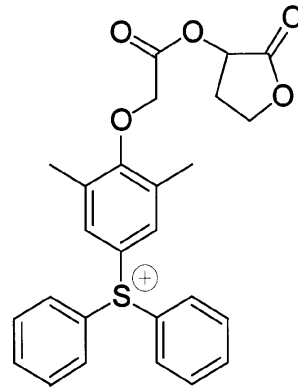


(b1-c1-15)

10

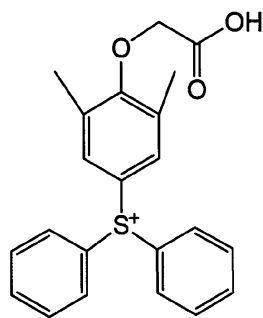


(b1-c1-16)

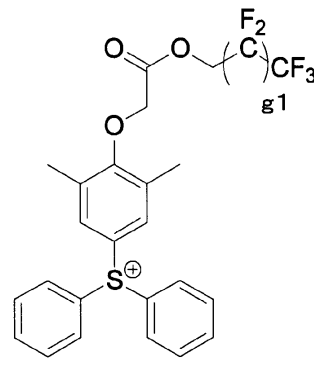


(b1-c1-17)

20



(b1-c1-18)



(b1-c1-19)

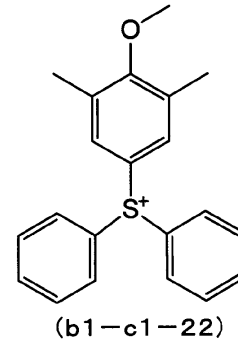
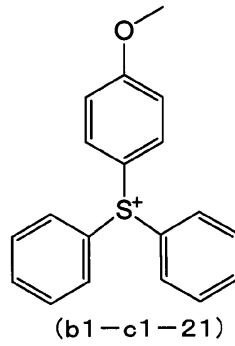
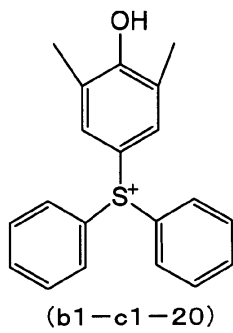
30

[式中、g 1 は繰返し数を示し、1 ~ 5 の整数である。]

【 0 1 7 3 】

40

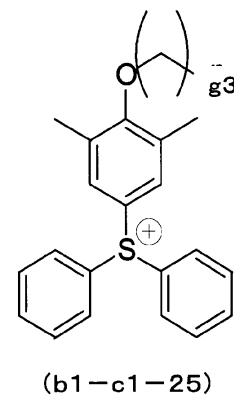
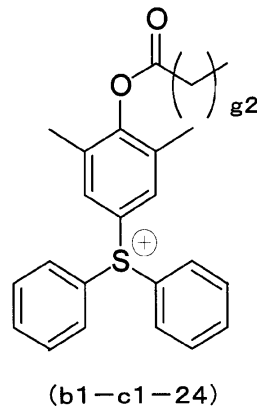
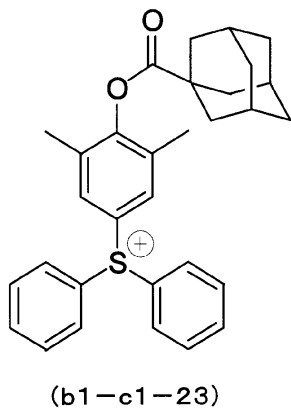
【化57】



10

【0174】

【化58】

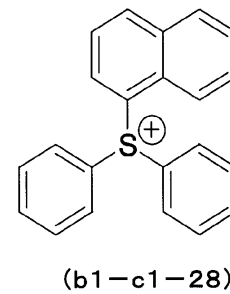
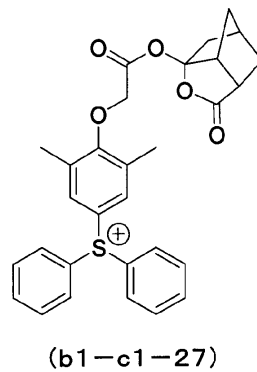
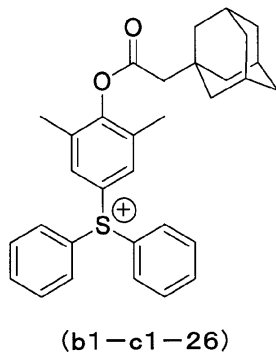


20

[式中、g2、g3は繰返し数を示し、g2は0～20の整数であり、g3は0～20の整数である。]

【0175】

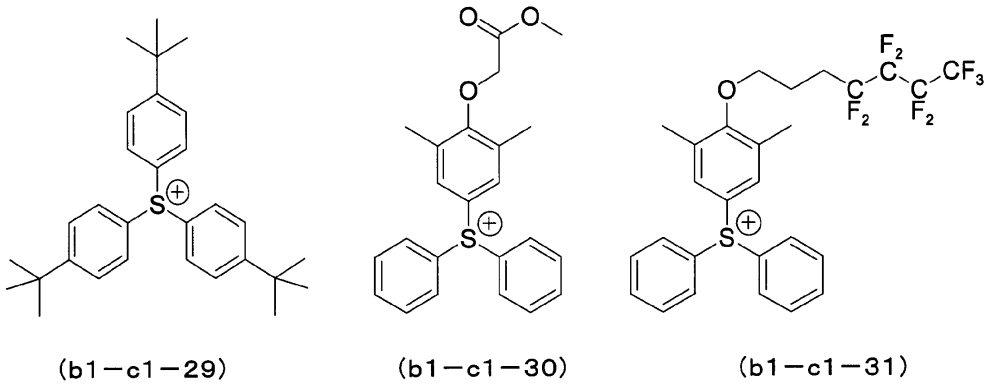
【化59】



40

【0176】

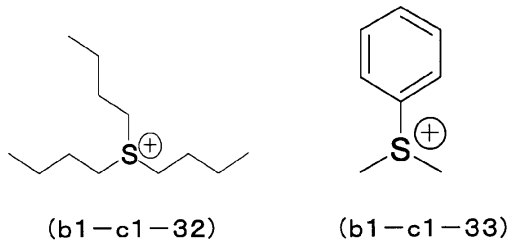
【化60】



10

【0177】

【化61】



20

【0178】

前記式 (b1-c2) 中、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。

$R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のいずれもアリール基であることが好ましい。

$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

30

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

$R^{5''} \sim R^{6''}$ のアルケニル基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルケニル基と同様のものが挙げられる。

これらの中でも、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

前記式 (b1-c2) で表されるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。

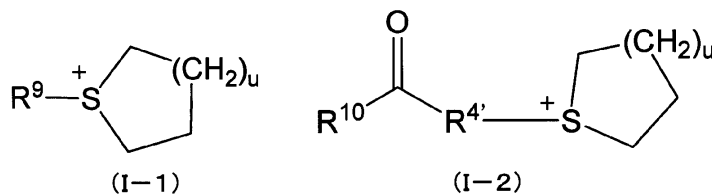
【0179】

また、 M^+ の一価の有機カチオンの好適なものとしては、たとえば、下記の一般式 (I-1) 又は一般式 (I-2) で表されるカチオンも挙げられる。

40

【0180】

【化62】



【0181】

50

式 (I - 1)、(I - 2) 中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。この置換基としては、上記 $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアリール基についての説明のなかで例示した置換アリール基における置換基 (アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキシ基 (=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 、前記一般式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$ 中の R^{56} を $R^{56'}$ で置き換えた基等) と同様である。

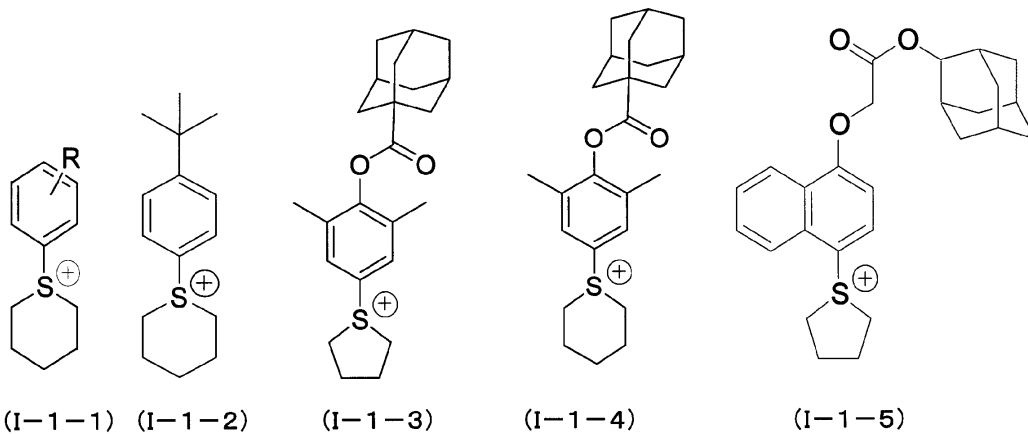
$R^{4'}$ は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基である。

u は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

前記式 (I - 1) 又は式 (I - 2) で表される有機カチオンの好適なものとしては、たとえば以下に示すもの等が挙げられる。

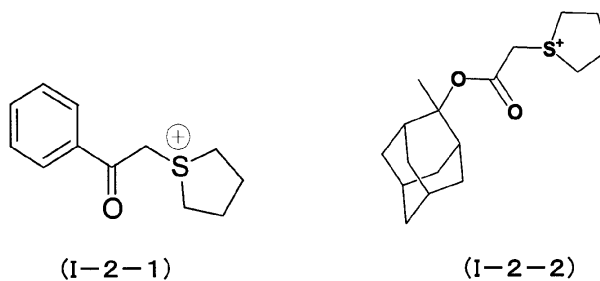
【0182】

【化63】



【0183】

【化64】



【0184】

また、 M^+ の一価の有機カチオンの好適なものとしては、たとえば、下記の一般式 (I - 5) 又は一般式 (I - 6) で表されるカチオンも挙げられる。

【0185】

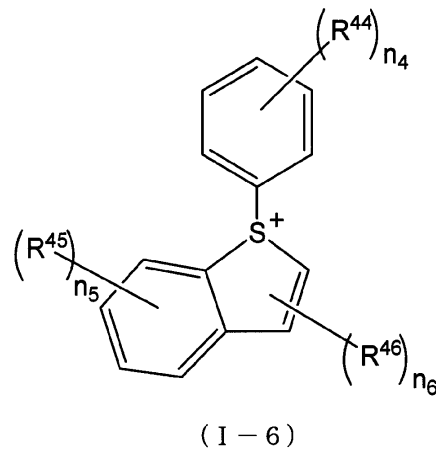
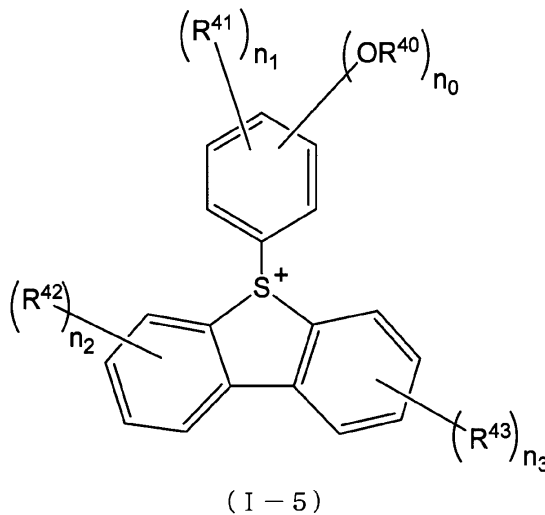
10

20

30

40

【化 6 5】



10

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

20

【 0 1 8 6 】

一般式 (I-5) 中、 R^{40} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 4 ~ 10 のアルキル基がさらに好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基が特に好ましい。

一般式 (I-5) または (I-6) 中の $R^{41} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

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

30

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

OR^{40} に付された符号 n_0 が 2 以上の整数である場合、複数の OR^{40} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

$R^{41} \sim R^{46}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が 2 以上の整数である場合、複数の $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_0 は、好ましくは 0 又は 1 である。

n_1 は、好ましくは 0 ~ 2 である。

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

n_4 は、好ましくは 0 ~ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_6 は、好ましくは 0 又は 1 である。

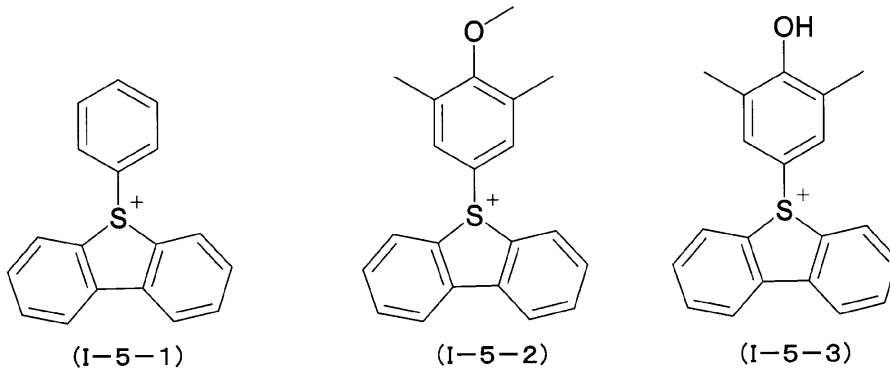
40

【 0 1 8 7 】

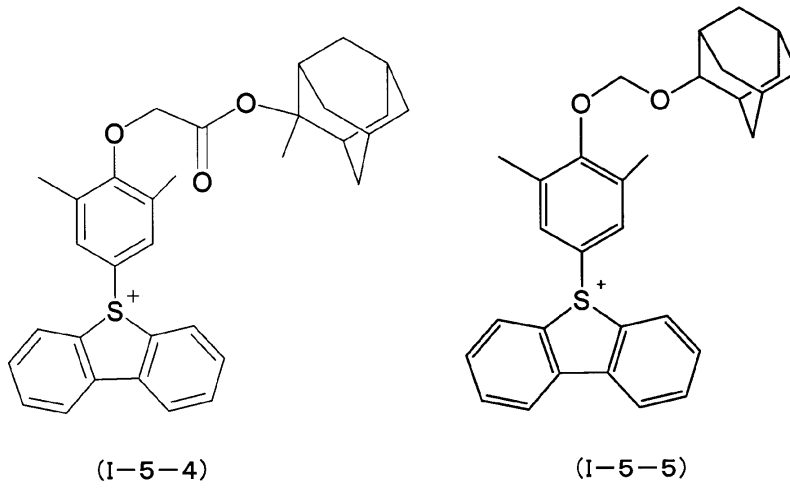
前記式 (I-5) 又は式 (I-6) で表される有機カチオンの好適なものとしては、たとえば以下に示すもの等が挙げられる。

【 0 1 8 8 】

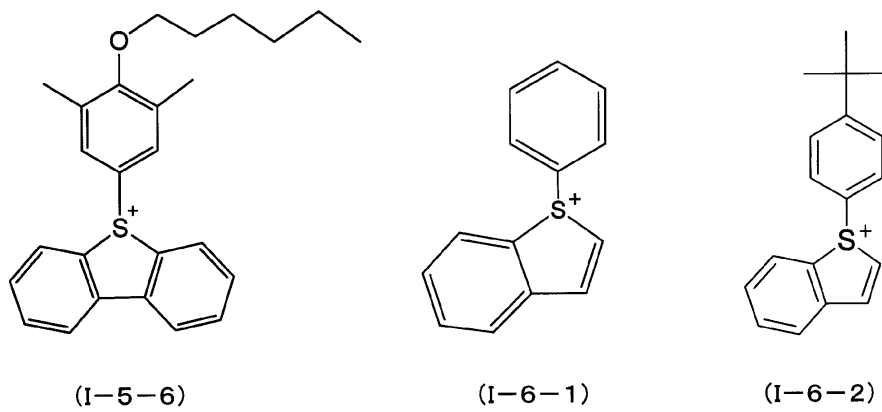
【化 6 6】



10



20



30

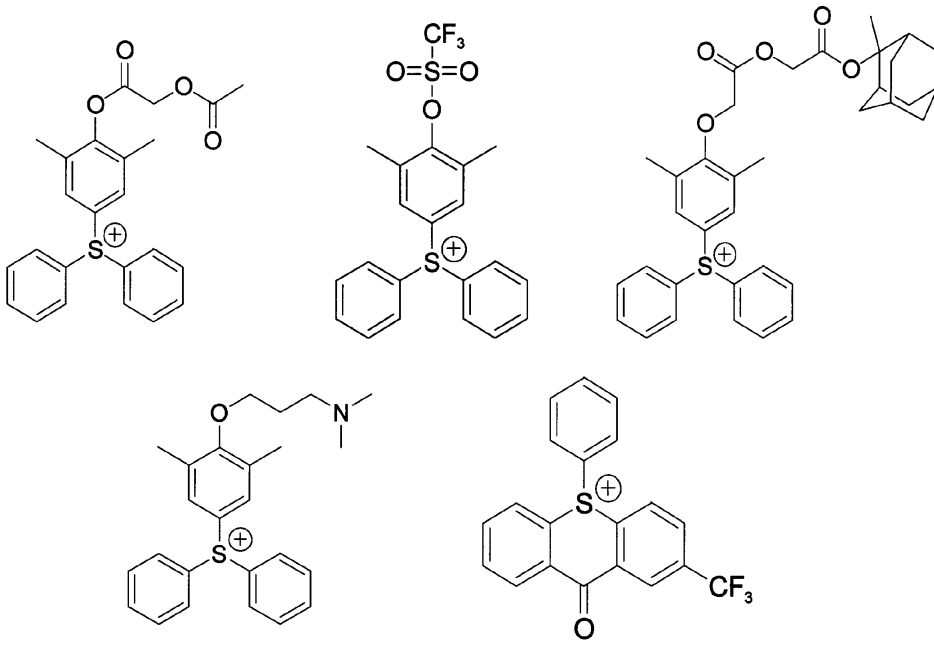
【 0 1 8 9 】

さらに、 Z^+ の有機カチオンの好適なものとしては、以下に示すカチオンも挙げられる。

【 0 1 9 0 】

40

【化67】

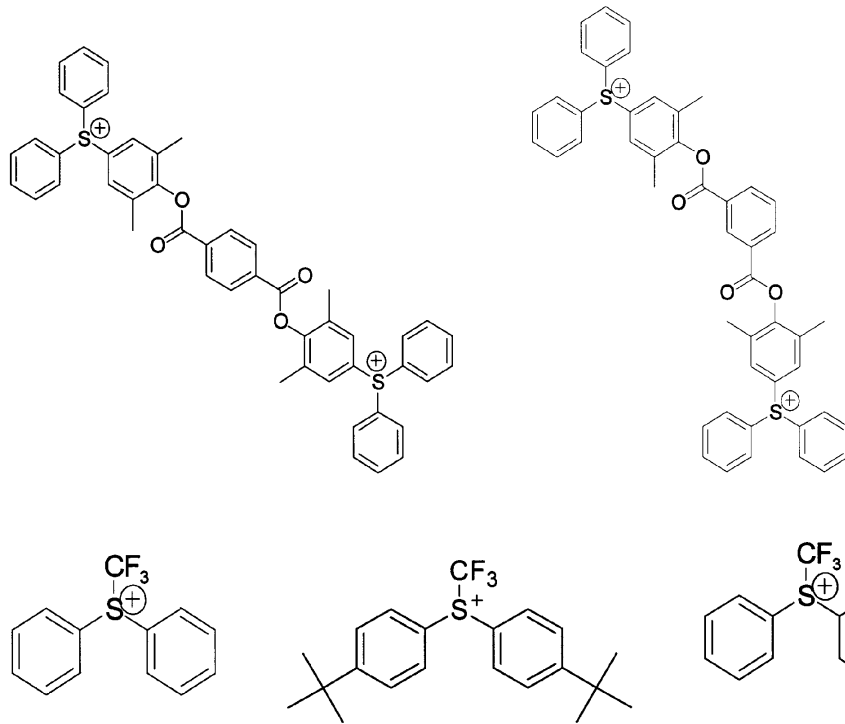


10

20

【0191】

【化68】

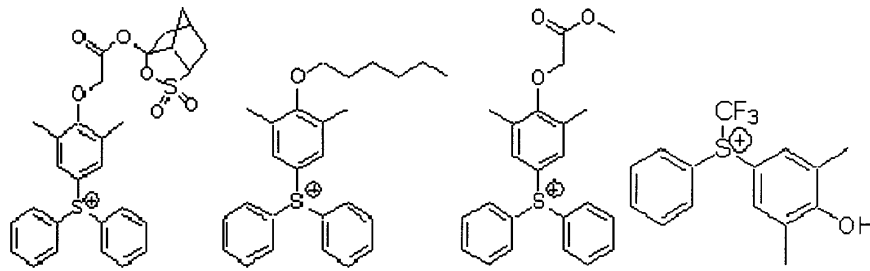


30

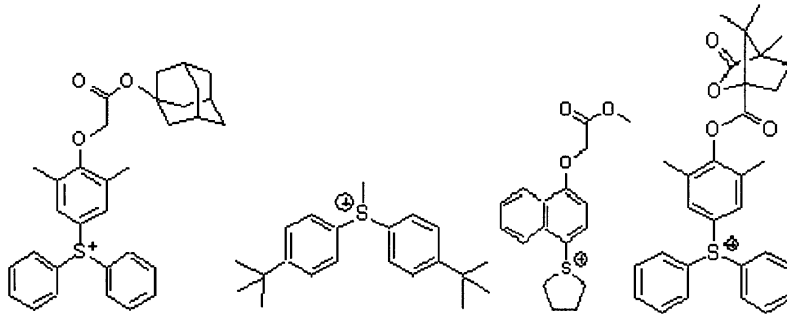
40

【0192】

【化 6 9】



10



20

[式中、g は 1 ~ 4 である。R¹ ~ R³ はそれぞれ前記と同じである。]

【 0 1 9 3 】

(C 1) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(C 1) 成分は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 ~ 1 5 質量部であることが好ましく、0 . 5 ~ 1 2 質量部であることがより好ましく、1 . 0 ~ 1 0 質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、レジスト組成物とした際、ラフネス、マスク再現性、露光余裕度等のリソグラフィー特性がより向上する。また、矩形性の高い良好な形状のレジストパターンが得られやすくなる。前記範囲の上限値以下であると、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【 0 1 9 4 】

[(C 2) 成分]

(C 2) 成分は、(C 1) 成分に該当しない含窒素有機化合物成分 (C 2) である。

(C 2) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであり、且つ (C 1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとは、1 つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が 1 ~ 1 2 であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニウム N H₃ の水素原子の少なくとも 1 つを、炭素数 1 2 以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン (アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン) 又は環式アミンが挙げられる。

40

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n - ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - ノニルアミン、n - デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - ヘプチルアミン、ジ - n - オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ - n - デシルアミン、トリ - n - ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ - n - オクタノールアミン、トリ - n - オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これら

50

の中でも、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-ペンチルアミン又はトリ-n-オクチルアミンが特に好ましい。

【0195】

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

10

【0196】

その他の脂肪族アミンとしては、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

【0197】

20

また、(C2)成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

【0198】

(C2)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(C2)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

30

【0199】

<(B)成分>

本発明において(B)成分としては、前記(C1)成分に該当しないものであれば特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

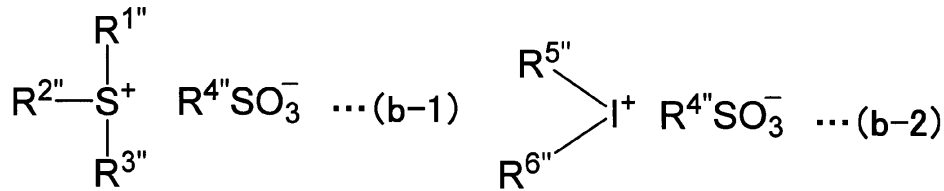
【0200】

40

(B)成分のなかで好適なものとしては、下記一般式(b-1)または(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤を用いることができる。

【0201】

【化70】



【式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、前記と同じである。 $R^{4''}$ は、置換基を有していてもよいハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。】

10

【0202】

式(b-1)中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ は、それぞれ前記式(b1-c1)中の $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同じである。

式(b-2)中、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ前記式(b1-c2)中の $R^{5''} \sim R^{6''}$ と同じである。

【0203】

式(b-1)および式(b-2)中、 $R^{4''}$ は、置換基を有していてもよいハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいアルケニル基を表す。

$R^{4''}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

20

ハロゲン化アルキル基におけるアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である場合、炭素数は1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが最も好ましく；環状のアルキル基である場合、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~10であることがさらに好ましく、炭素数6~10であることが最も好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合(ハロゲン化率(%))が、100~1000%であることが好ましく、500~1000%であることが好ましく、1000%が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるため好ましい。

30

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

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

前記 $R^{4''}$ において、「置換基を有していてもよい」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基(水素原子以外の他の原子または基)で置換されていてもよいことを意味する。

40

$R^{4''}$ における置換基の数は、1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

【0204】

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

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 $R^{4''}$ において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0205】

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

50

Q² は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

該組み合わせとしては、たとえば、-R^{9 1}-O-、-R^{9 2}-O-C(=O)-、-C(=O)-O-R^{9 3}-O-C(=O)- (式中、R^{9 1}~R^{9 3}は上記と同じであり、それぞれ独立にアルキレン基である。)等が挙げられる。

R^{9 1}~R^{9 3}におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1~12が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基[-CH₂-]; -CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-等のアルキルメチレン基; エチレン基[-CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-等のアルキルエチレン基; トリメチレン基(n-プロピレン基)[-CH₂CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等のアルキルトリメチレン基; テトラメチレン基[-CH₂CH₂CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-等のアルキルテトラメチレン基; ペンタメチレン基[-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-]等が挙げられる。

Q²としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、-R^{9 1}-O-、-R^{9 2}-O-C(=O)-または-C(=O)-O-R^{9 3}-O-C(=O)-が好ましい。

【0206】

X-Q²-で表される基において、Xの炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

【0207】

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

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

【0208】

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

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

10

20

30

40

50

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

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

10

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

【0209】

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

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

20

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

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

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

30

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

40

【0210】

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

直鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)としては、炭素数が3~20であることが好ましく、3~15であることがより好ましく、3~10が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソト

50

リデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

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

【0211】

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

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【0212】

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

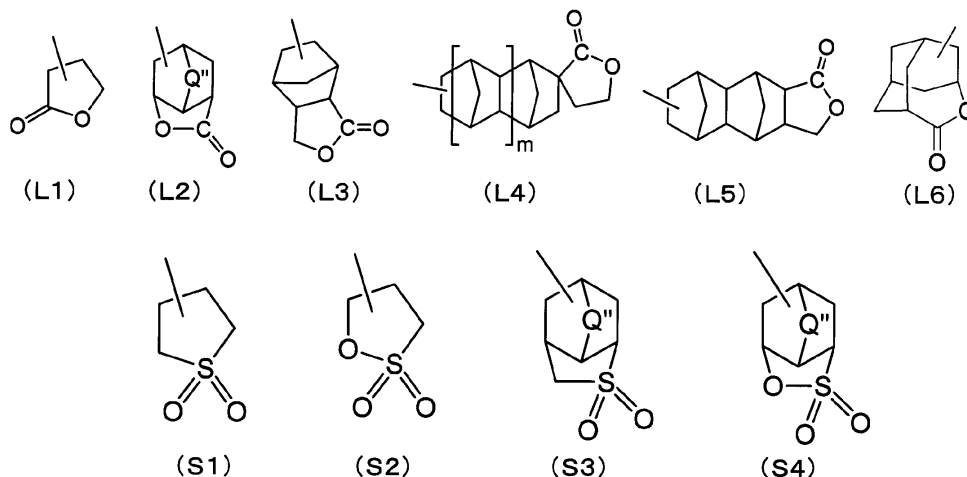
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

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

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)～(L6)、(S1)～(S4)等が挙げられる。

【0213】

【化71】



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

10

20

30

40

50

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

【0214】

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

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

前記アルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基であることが特に好ましい。

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

【0215】

上記のなかでも、かかる X としては、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

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

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基、前記 (L2) ~ (L6)、(S3) ~ (S4) 等が好ましい。

【0216】

また、本発明において、X は、リソグラフィ特性、レジストパターン形状がより向上することから、極性部位を有するものが特に好ましい。

極性部位を有するものとしては、たとえば、上述した X の脂肪族環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基、すなわち、-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(H がアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O- 等、で置換されたものが挙げられる。

【0217】

本発明において、R^{4 m} は、置換基として X - Q² - を有することが好ましい。この場合、R^{4 m} としては、X - Q² - Y³ - [式中、Q² および X は前記と同じであり、Y³ は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基である。] で表される基が好ましい。

X - Q² - Y³ - で表される基において、Y³ のアルキレン基としては、前記 Q² で挙げたアルキレン基のうち炭素数 1 ~ 4 のものと同様のものが挙げられる。

Y³ のフッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

Y³ として、具体的には、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₃)-、-C(CF₃)₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₃)CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF(CF₂CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₂CF₃)-、-C(CF₃)(CF₂CF₃)-、-CHF-、-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂-、-CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₂CF₃)-、-C(CH₃)(CF₃)-、-CH₂CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂CF₂-、-CH(CF₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₃)CH(CF₃)-、-C(CF₃)₂CH₂-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、

10

20

30

40

50

- CH(CH₃)CH₂ -、 - CH(CH₂CH₃) -、 - C(CH₃)₂ -、 - CH₂CH₂CH₂CH₂ -、 - CH(CH₃)CH₂CH₂ -、 - CH₂CH(CH₃)CH₂ -、 - CH(CH₃)CH(CH₃) -、 - C(CH₃)₂CH₂ -、 - CH(CH₂CH₃)CH₂ -、 - CH(CH₂CH₂CH₃) -、 - C(CH₃)(CH₂CH₃) - 等が挙げられる。

【0218】

Y³としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、 - CF₂ -、 - CF₂CF₂ -、 - CF₂CF₂CF₂ -、 - CF₂(CF₃)CF₂ -、 - CF₂CF₂CF₂CF₂ -、 - CF(CF₃)CF₂CF₂ -、 - CF₂CF(CF₃)CF₂ -、 - CF(CF₃)CF(CF₃) -、 - C(CF₃)₂CF₂ -、 - CF(CF₂CF₃)CF₂ - ; - CH₂CF₂ -、 - CH₂CH₂CF₂ -、 - CH₂CF₂CF₂ - ; - CH₂CH₂CH₂CF₂ -、 - CH₂CH₂CF₂CF₂ -、 - CH₂CF₂CF₂CF₂ - 等を挙げることができる。

10

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

【0219】

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

20

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

【0220】

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

30

40

50

ル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート; 1 - (4 - メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

10

20

上述したオニウム塩系酸発生剤を (B 1) 成分と併用することにより、レジストパターン形成において、極限解像性、感度、露光余裕度 (E L マージン)、マスクエラーファクタ (M E F)、ラインワイズラフネス (L W R)、ラインエッジラフネス (L E R)、真円性 (c i r c u l a r i t y)、面内均一性 (C D U)、又はパターン形状のいずれかの特性がより向上する。

【 0 2 2 1 】

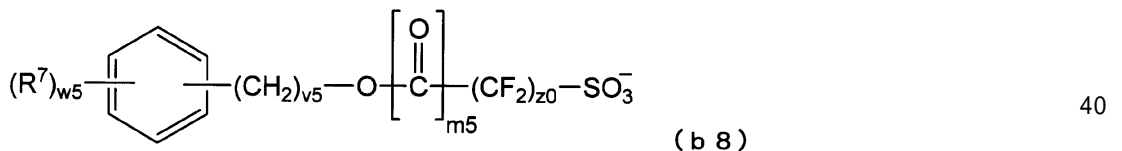
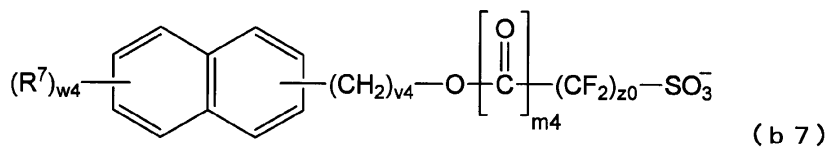
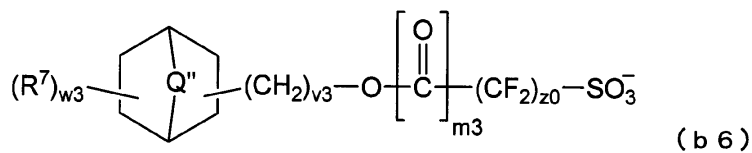
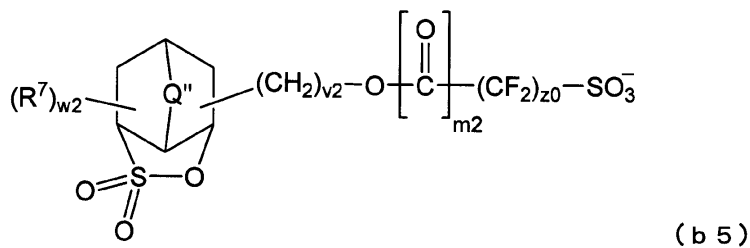
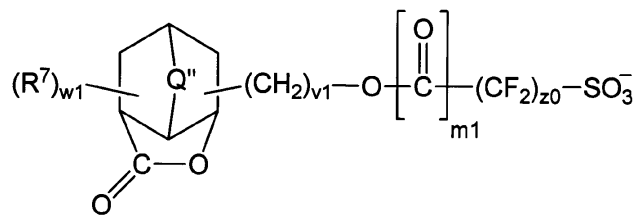
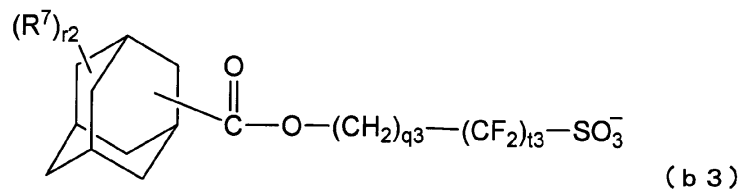
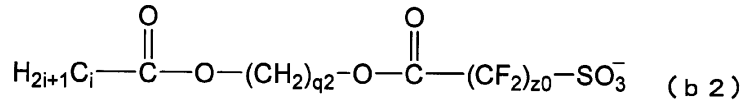
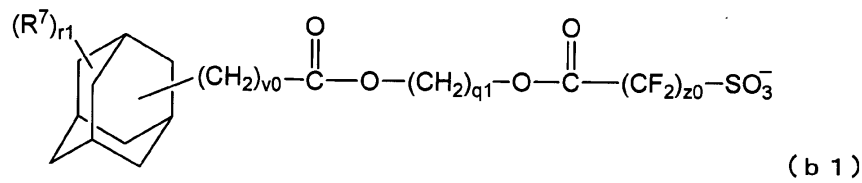
また、(B 2) 成分は、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) で表されるもののなかでも、特に、アニオン部を下記式 (b 1) ~ (b 8) のいずれかで表されるアニオンとしたオニウム塩系酸発生剤が好適なものとして挙げられる。

これらのオニウム塩系酸発生剤を (B 1) 成分と併用することにより、レジストパターン形成において、極限解像性、感度、E L マージン、M E F、L W R、L E R、c i r c u l a r i t y、C D U、又はパターン形状のいずれかの特性が特に向上する。

30

【 0 2 2 2 】

【化 7 2】



【式中、 z_0 は 1 ~ 3 の整数であり、 $q_1 \sim q_2$ はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、 q_3 は 1 ~ 12 の整数であり、 t_3 は 1 ~ 3 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 i は 1 ~ 20 の整数であり、 R^7 は置換基であり、 $m_1 \sim m_5$ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $v_0 \sim v_5$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_5$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 Q'' は前記と同じである。】

【0 2 2 3】

R^7 の置換基としては、前記 X において、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられ

る。

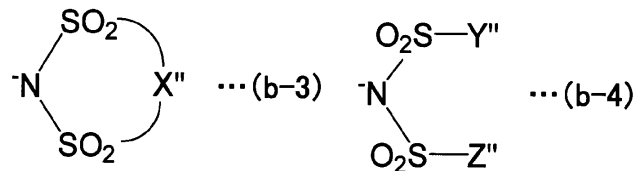
R^7 に付された符号 ($r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_5$) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^7 はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0224】

また、(B2) 成分は、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部を下記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も好適なものとして用いることができる。これらのオニウム塩系酸発生剤を (B1) 成分と併用することにより、レジストパターン形成において、極限解像性、感度、EL マージン、MEF、LWR、LER、circularity、CDU、又はパターン形状のいずれかの特性がより向上する。

【0225】

【化73】



[式中、 X'' は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を表し； Y'' 、 Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。]

【0226】

X'' は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は 2 ~ 6 であり、好ましくは炭素数 3 ~ 5、最も好ましくは炭素数 3 である。

Y'' 、 Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は 1 ~ 10 であり、好ましくは炭素数 1 ~ 7、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。

X'' のアルキレン基の炭素数または Y'' 、 Z'' のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、 X'' のアルキレン基または Y'' 、 Z'' のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。

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

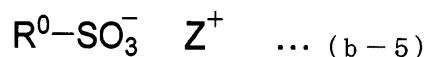
【0227】

また、(B2) 成分は、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部を下記式 (b-5) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も好適なものとして用いることができる。

このオニウム塩系酸発生剤を (B1) 成分と併用することにより、レジストパターン形成において、極限解像性、感度、EL マージン、MEF、LWR、LER、circularity、CDU、又はパターン形状のいずれかの特性が特に向上する。

【0228】

【化74】



10

20

30

40

50

[式中、 R^0 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基である。ただし、 $-SO_3^-$ における硫黄原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない。 Z^+ は有機カチオンである。]

【0229】

前記式 (b - 5) 中、 R^0 における炭化水素基は、置換基を有していてもよく有していてもよい。

ただし、 $-SO_3^-$ における硫黄原子に隣接する炭素原子には、フッ素原子は結合していない。このため、式 (b - 5) で表される酸発生剤成分は、たとえば、 $-SO_3^-$ における硫黄原子に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合しているものに比べて、酸強度の弱いスルホン酸を露光により発生する。そして、本発明においては、レジストパターン形状がより良好になる。また、リソグラフィ特性も向上する。

該置換基は、フッ素原子を含有しないものが好ましく、たとえば炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

【0230】

R^0 における炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよい。炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基であることにより、レジストパターンの矩形性が向上する。

【0231】

R^0 における炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、該脂肪族炭化水素基は、飽和または不飽和のいずれでもよく、通常は飽和であることが好ましい。

また、脂肪族炭化水素基は、鎖状 (直鎖状、分岐鎖状) であってもよく、環状であってもよい。

鎖状の炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、該アルキル基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 8 であることがより好ましく、3 ~ 8 であることがさらに好ましい。

直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。これらの中でもメチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基が好ましく、特に *n*-オクチル基が好ましい。

【0232】

アニオン部として、 R^0 が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であるスルホン酸イオンを有する成分の具体例としては、たとえば、カチオン部として前記式 (b1 - c1)、(b1 - c2)、(I - 1)、(I - 2)、(I - 5) 又は (I - 6) で表されるカチオンを有し、かつ、アニオン部として下記一般式 (b - 5 - 1) で表されるスルホン酸イオンを有するオニウム塩が挙げられる。

【0233】

【化75】



[式中、*a* は 1 ~ 10 の整数である。]

【0234】

前記式 (b - 5 - 1) 中、*a* は 1 ~ 10 の整数であり、好ましくは 1 ~ 8 の整数である。

前記式 (b - 5 - 1) で表されるスルホン酸イオンの具体例としては、メタンスルホネートイオン、エタンスルホネートイオン、*n*-プロパンスルホネートイオン、*n*-ブタンスルホネートイオン、*n*-オクタンスルホネートイオン等が挙げられる。

【0235】

R^0 の炭化水素基において、環状の炭化水素基としては、脂肪族環式基や、鎖状の炭化

10

20

30

40

50

水素基の水素原子の少なくとも1つが脂肪族環式基で置換された基（脂肪族環式基含有基）等が挙げられる。

前記「脂肪族環式基」としては、前記(A)成分の酸解離性溶解抑制基における「脂肪族環式基」として挙げたものと同様のものが挙げられ、炭素数が3～12であることが好ましく、炭素数が4～10であることがより好ましい。

脂肪族環式基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。

単環式基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましく、たとえばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示できる。

多環式基としては、炭素数7～12が好ましく、具体的には、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等が挙げられる。

10

これらの中でも、多環式基が好ましく、工業上、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が好ましい。また、これらの脂肪族環式基は、上述したように、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

前記「脂肪族環式基含有基」における脂肪族環式基としては、上記と同様のものが挙げられる。「脂肪族環式基含有基」において脂肪族環式基が結合する鎖状の炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～5の低級アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、これらの中でも、直鎖状のアルキル基が好ましく、工業的にはメチル基またはエチル基が好ましい。

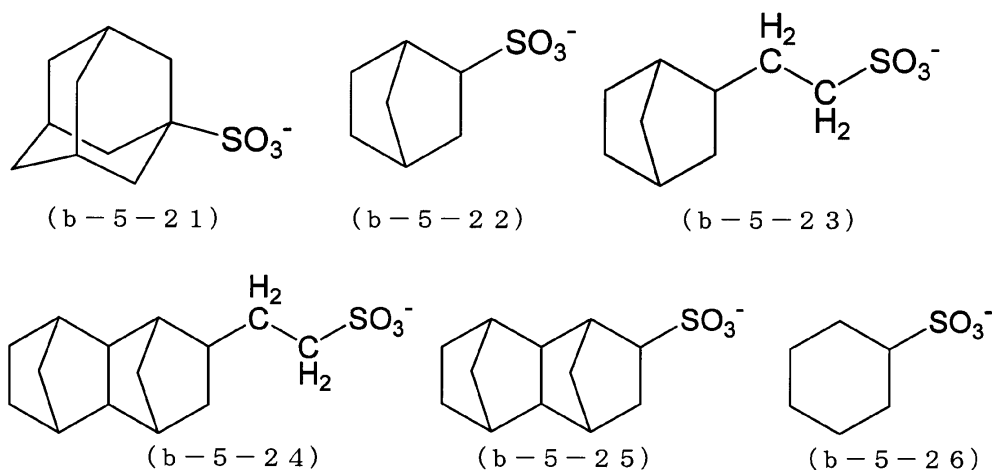
20

【0236】

R⁰が環状の炭化水素基であるスルホン酸イオンの具体例としては、たとえば下記式(b-5-21)～(b-5-26)で表されるものが挙げられる。

【0237】

【化76】

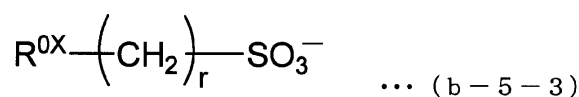


30

【0238】

また、R⁰が環状の炭化水素基であるスルホン酸イオンとしては、下記一般式(b-5-3)で表されるものも好ましい。

【化77】



[式中、R^{0x}は置換基として酸素原子(=O)を有する炭素数4～12の環状のアルキル基を表し；rは0または1を表す。]

【0239】

50

前記一般式 (b - 5 - 3) 中、 R^{0X} は、置換基として酸素原子 (= O) を有する炭素数 4 ~ 12 の環状のアルキル基を表す。

「置換基として酸素原子 (= O) を有する」とは、炭素数 4 ~ 12 の環状のアルキル基を構成する 1 の炭素原子に結合する 2 つの水素原子が、酸素原子 (= O) と置換されている基を意味する。

R^{0X} の環状のアルキル基としては、炭素数 4 ~ 12 であれば特に制限はなく、多環式基、単環式基のいずれでもよく、例えば、モノシクロアルカンや、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから、1 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。単環式基としては、炭素数 3 ~ 8 のモノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が例示できる。多環式基としては、炭素数 7 ~ 12 が好ましく、具体的には、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等が挙げられる。

R^{0X} としては、置換基として酸素原子 (= O) を有する炭素数 4 ~ 12 の多環式のアルキル基が好ましく、工業上、アダマンチル基、ノルボルニル基、またはテトラシクロドデカニル基を構成する 1 の炭素原子に結合する 2 つの水素原子が、酸素原子 (= O) と置換されている基が好ましく、特に置換基として酸素原子 (= O) を有するノルボルニル基が好ましい。

【 0 2 4 0 】

R^{0X} としては、酸素原子以外にも置換基を有していてもよい。該置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基等が挙げられる。

【 0 2 4 1 】

前記一般式 (b - 5 - 3) 中、 r は、0 または 1 を表し、1 であることが好ましい。

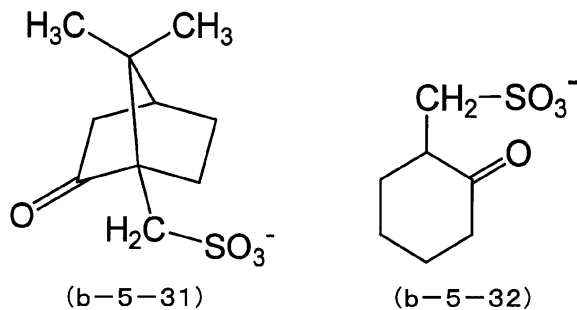
【 0 2 4 2 】

式 (b - 5 - 3) で表されるアニオンとして具体的には、下記式 (b - 5 - 3 1) ~ (b - 5 - 3 2) で表されるアニオンが好適なものとして挙げられる。

なかでも、下記式 (b - 5 - 3 1) で表されるカンファースルホン酸イオンであることが、(B 1) 成分との併用効果に優れるため好ましい。

【 0 2 4 3 】

【 化 7 8 】



【 0 2 4 4 】

前記式 (b - 5) 中、 R^0 の炭化水素基において、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。芳香族炭化水素基は、上述したように、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

R^0 が芳香族炭化水素基である場合の具体例としては、たとえば下記式 (b - 5 - 4 1) または (b - 5 - 4 2) で表される基が挙げられる。

【 0 2 4 5 】

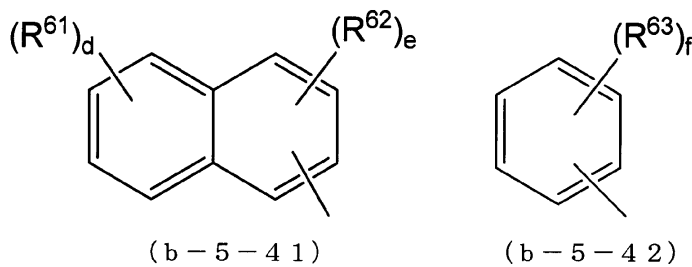
10

20

30

40

【化79】



10

【0246】

式 (b-5-41) 中、 R^{61} および R^{62} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン原子である。

R^{61} および R^{62} の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、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、特にメチル基が好ましい。

R^{61} および R^{62} のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられ、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

d および *e* は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数であり、好ましくは 0 ~ 2 であり、最も好ましくは 0 である。

20

d および / または *e* が 2 以上の整数であって、 R^{61} および / または R^{62} が複数存在する場合、複数の R^{61} および / または R^{62} は、互いに同じであってもよく異なってもよい。

【0247】

式 (b-5-42) 中、 R^{63} は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン原子である。

R^{63} の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、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、特にメチル基が好ましい。

30

R^{63} のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられ、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

f は 0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 1 又は 2 であり、最も好ましくは 1 である。

f が 2 以上の整数であって、 R^{63} が複数存在する場合、複数の R^{63} は互いに同じであってもよく異なってもよい。

式 (b-5-42) で表される芳香族炭化水素基を有するものとしては、ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、*p*-トルエンズルホネート等のスルホネートが挙げられる。

【0248】

40

また、(B2) 成分のオニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部 (R^4 " SO_3^-) を、 $R^a - COO^-$ [式中、 R^a はアルキル基又はフッ素化アルキル基である。] に置き換えたものも用いることができる (カチオン部は前記式 (b-1) 又は (b-2) におけるカチオン部と同様)。

前記式中、 R^a としては、前記 R^4 " と同様のものが挙げられる。

上記「 $R^a - COO^-$ 」の具体例としては、たとえばトリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1-アダマンタンカルボン酸イオン等が挙げられる。

【0249】

また、カチオン部が前記一般式 (I-1)、(I-2)、(I-5) 又は (I-6) で表されるカチオンである場合において、アニオン部を、前記一般式 (b-1) もしくは式

50

(b-2)におけるアニオン部(R^4 " SO_3^-)等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン、式(b1)~(b8)、前記一般式(b-3)、式(b-4)又は式(b-5)で表されるアニオン等に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる。

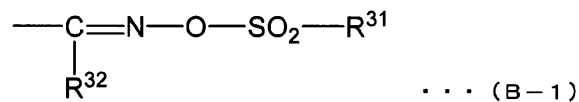
【0250】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式(B-1)で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射(露光)によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤も、(B2)成分として好適に用いることができる。該オキシムスルホネート系酸発生剤を(B1)成分と併用することにより、レジストパターン形成において、極限解像性、感度、ELマージン、MEF、LWR、LER、circularity、CDU、又はパターン形状のいずれかの特性がより向上する。

10

【0251】

【化80】



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

【0252】

20

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

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

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらに好ましく、炭素数1~6が特に好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基(以下、ハロゲン化アルキル基ということがある)が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

30

アリール基は、炭素数4~20が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~10が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

40

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

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

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

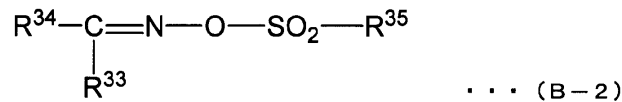
【0253】

50

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式 (B - 2) または (B - 3) で表される化合物が挙げられる。

【0254】

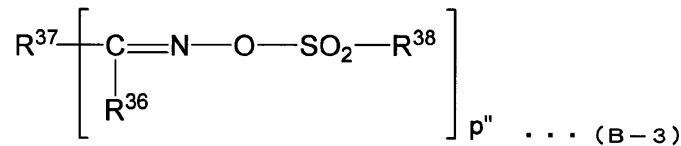
【化81】



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

【0255】

【化82】



[式 (B - 3) 中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は2または3価の芳香族炭化水素基である。 R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は2または3である。]

【0256】

前記一般式 (B - 2) において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

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

R^{34} のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 7 】

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

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

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^3 の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p " は、好ましくは 2 である。

10

【 0 2 5 8 】

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

20

30

40

また、特開平 9 - 2 0 8 5 5 4 号公報 (段落 [0 0 1 2] ~ [0 0 1 4] の [化 1 8] ~ [化 1 9]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 0 4 / 0

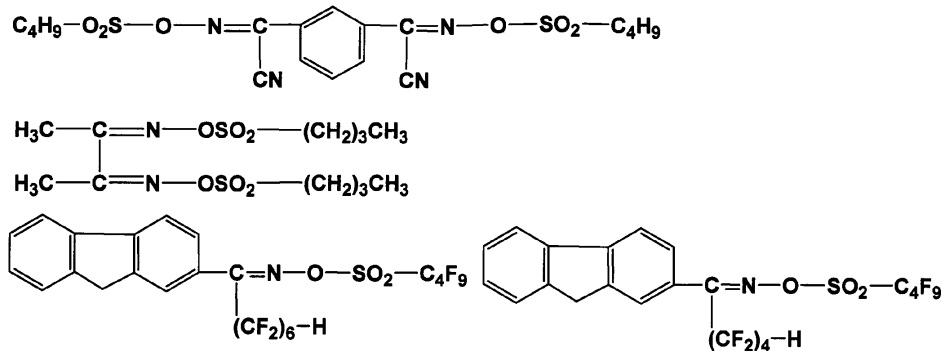
50

74242号パンフレット(65~85頁目のExample 1~40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0259】

【化83】



【0260】

ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

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

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

【0261】

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

【0262】

本発明のレジスト組成物における(B)成分全体の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0263】

<任意成分>

[(E)成分]

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

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

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

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

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

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

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

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

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

【0264】

本発明のレジスト組成物には、さらに所望により、混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【0265】

[(S)成分]

本発明のレジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下、(S)成分ということがある。)に溶解させて製造することができる。

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

例えば、-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体[これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい]；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)、-ブチロラクトンが好ましい。

10

20

30

40

50

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

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

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

さらに、(S)成分としては、上述のPGMEAとPGMEとの混合溶剤と、γ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が99.9：0.1～80：20であることが好ましく、99.9：0.1～90：10であることがさらに好ましく、99.9：0.1～95：5であることが最も好ましい。前記範囲とすることで、レジストパターンの矩形性が向上する。

【0266】

(S)成分の使用量は、特に限定されるものではなく、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定され、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が0.5～20質量%が好ましく、より好ましくは1～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0267】

レジスト組成物に配合される成分の(S)成分への溶解は、たとえば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでも行うことができ、また、必要に応じてディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0268】

以上説明したように、本発明のレジスト組成物は、レジストパターンの形成において、ラフネス、マスク再現性、露光余裕度等のリソグラフィ特性に優れ、かつ、矩形性の高い良好な形状のレジストパターンを形成できる、という効果を有する。かかる効果が得られる理由としては定かではないが、以下のように推測される。

本発明のレジスト組成物は、一般式(C1)で表される化合物(C1)を含む含窒素有機化合物成分(C)を含有する。

前記化合物(C1)は、アニオン部が、「 $X^0 - SO_3^-$ 」の骨格に、 $R^N - C(=O) - O -$ が結合した構造を有する。このため、従来、アニオンとして用いられてきたフッ素化アルキルスルホン酸イオンに比べて、極性が高く、立体的に嵩高くバルキーな構造となっている。極性が高いことによる分子間の相互作用により、また、そのバルキーな立体構造により、ノナフルオロブタンスルホネート等の従来の酸発生剤のアニオン部に比べ、レジスト膜内での酸の拡散が化学的にも物理的にも抑制されると推測される。そのため、露光域で発生した酸の未露光域への拡散が抑制される。

なお、光分解後、前記化合物(C1)は酸と中和反応を起こすためクエンチャーとしての機能を失う。

その結果、露光部と未露光部とのコントラストが大きくなり、パターン形状やリソグラフィ特性が向上すると推測される。さらに、特許文献2に記載の酸発生剤に用いられる化合物と比べて、アニオン部が短鎖状の骨格を有しているため、前記化合物(C1)の分子運動が抑制され、効率よく酸の拡散を抑制することができる。

また、 X^0 の2価の脂肪族炭化水素基は、たとえば炭素数6～10のパーフルオロアルキル鎖が難分解性であるのに対して分解性が良好で、生体蓄積性を考慮した取り扱い性がより向上するという効果も得られる。

さらに、 R^N 基が前記化合物(C1)中に結合して含まれているため、酸発生剤との親和性が高く、レジスト膜内で R^N の分布がより均一なものとなり、 R^N 基の分布と酸発生剤の分布の偏りが抑制される。

10

20

30

40

50

【0269】

以上の理由により、本発明のレジスト組成物により、ラインワイズラフネス（LWR）、露光量（EL）マージン、マスクエラーファクター（MEF）、レジストパターン形状等が優れたラインアンドスペースパターン（L/Sパターン）が形成できると推測される。

【0270】

レジストパターン形成方法

次に、本発明の第二の態様のレジストパターン形成方法について説明する。

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

10

【0271】

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に前記本発明のレジスト組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理を、たとえば80～150の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施してレジスト膜を形成する。

次に、該レジスト膜に対し、例えばArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行った後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（PEB））処理を、たとえば80～150の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。

20

次に、前記レジスト膜を現像処理する。

現像処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、アルカリ現像液を用い、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）を用いて行う。

現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、純水を用いた水リンスが好ましく、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

溶剤現像プロセスの場合、前記現像処理またはリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行ってもよい。

現像処理後またはリンス処理後、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、レジストパターンを得ることができる。

30

【0272】

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

また、支持体としては、上述のような基板の上に、無機系および/または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）や多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

40

ここで、多層レジスト法とは、基板の上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされている。すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属

50

薄膜等)を設けた三層以上の多層構造とする方法(3層レジスト法)とに分けられる。

【0273】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用としての有用性が高い。

【0274】

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

液浸露光は、予めレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒(液浸媒体)で満たし、その状態で露光(浸漬露光)を行う露光方法である。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ露光されるレジスト膜の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

空気の屈折率よりも大きく、かつ前記レジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、フッ素系不活性液体、シリコン系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

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

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン)(沸点102)を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン(沸点174)を挙げることができる。

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

【0275】

アルカリ現像プロセスで現像処理に用いるアルカリ現像液としては、例えば0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液が挙げられる。

溶剤現像プロセスで現像処理に用いる有機系現像液が含有する有機溶剤としては、(A)成分(露光前の(A)成分)を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、又は炭化水素系溶剤を用いることができる。

【0276】

現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としてはたとえば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、たとえばイオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、現像液の全量に対して、通常0.001~5質量%であり、0.005~2質量%が好ましく、0.01~0.5質量%がより好ましい。

【0277】

10

20

30

40

50

現像処理は、公知の現像方法におり実施でき、該方法としてはたとえば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、支持体表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している支持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

【0278】

溶剤現像プロセスで現像処理後のリンス処理に用いるリンス液が含有する有機溶剤としては、たとえば前記現像液が含有する有機溶剤として挙げた有機溶剤のうち、レジストパターンを溶解しにくいものを適宜選択して使用できる。通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を使用する。これらのなかでも、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも1種類が好ましく、アルコール系溶剤およびエステル系溶剤から選択される少なくとも1種類がより好ましく、アルコール系溶剤が特に好ましい。

10

リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実施でき、該方法としてはたとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

【0279】

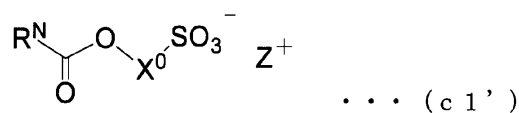
化合物

20

本発明の第三の態様である化合物は、下記一般式（c1'）で表される化合物であり、上述した本発明の第一の態様であるレジスト組成物の（C）成分に含有される（C1）成分と同じものである。

【0280】

【化84】



30

〔式中、R^Nは置換基を有していてもよい含窒素複素環式基であり；X⁰は炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状若しくは環状の部分構造を有する2価の脂肪族炭化水素基、又はこれらの水素原子の一部若しくは全てがフッ素原子で置換された基であり；Z⁺は有機カチオン又は金属カチオンである。〕

【0281】

本発明の化合物についての説明は、上記（C1）成分についての説明と同じである。但し、本発明の化合物において、カチオン部Z⁺は、金属カチオンであってもよい。

【0282】

・金属カチオン

40

Z⁺の金属カチオンとしては、特に限定されるものではないが、アルカリ金属イオンであることが好ましく、具体的にはナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、ナトリウムイオン又はリチウムイオンであることがより好ましい。

【0283】

（化合物の製造方法）

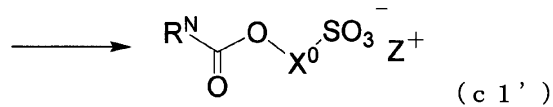
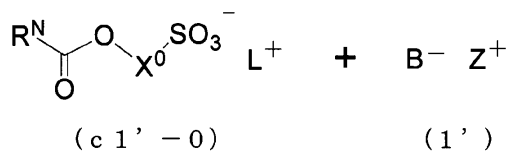
以下、化学式（1）で表される化合物を「化合物（1）」と記載し、他の式で表される化合物についても同様に記載する。

本発明の化合物（c1'）は、下記の化合物（c1'-0）と化合物（1'）とを反応させることにより製造できる。

【0284】

50

【化 8 5】



10

[式中、 Z^+ は、上述した前記式(c 1')中の Z^+ と同じである。 L^+ は、アルカリ金属イオン、又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンである。 B^- は、アニオンである。]

【0 2 8 5】

前記式(c 1' - 0)中、 L^+ は、アルカリ金属イオン、又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンである。

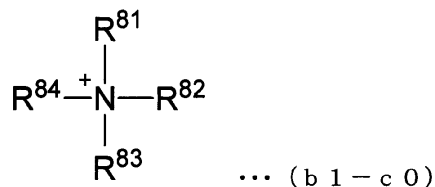
該アルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。

該置換基を有していてもよいアンモニウムイオンとしては、例えば、下記一般式(b 1 - c 0)で表されるものが挙げられる。

20

【0 2 8 6】

【化 8 6】



30

[式中、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの少なくとも1つは前記炭化水素基であり、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの少なくとも2つがそれぞれ結合して環を形成していてもよい。]

【0 2 8 7】

式(b 1 - c 0)中、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの少なくとも1つは前記炭化水素基である。

$\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ における炭化水素基としては、上記Xと同様のものが挙げられる。

該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、該脂肪族炭化水素基としては、特に、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基が好ましい。

40

$\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうち、少なくとも1つは前記炭化水素基であり、2または3つが前記炭化水素基であることが好ましい。

【0 2 8 8】

$\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの少なくとも2つが、それぞれ結合して環を形成していてもよい。たとえば、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの2つが結合して1つの環を形成していてもよく、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの3つが結合して1つの環を形成していてもよく、 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの2つずつがそれぞれ結合して2つの環を形成していてもよい。

$\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ のうちの少なくとも2つがそれぞれ結合し、式中の窒素原子とともに形成する環(ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環)としては、脂肪族複素環であっても

50

よく、芳香族複素環であってもよい。また、該複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

【0289】

式(b1-c0)で表されるアンモニウムイオンの具体例としては、アミンから誘導されるアンモニウムイオンが挙げられる。

ここで、「アミンから誘導されるアンモニウムイオン」とは、アミンの窒素原子に水素原子が結合してカチオンとなったもの、アミンの窒素原子に、さらに置換基が1つ結合した第4級アンモニウムイオンである。

上記アンモニウムイオンを誘導するアミンは、脂肪族アミンであってもよく、芳香族アミンであってもよい。

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

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾール等が挙げられる。

第4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0290】

式(b1-c0)で表されるアンモニウムイオンとしては、特に、R⁸¹~R⁸⁴のうち、少なくとも1つがアルキル基であり、且つ、少なくとも1つが水素原子であるものが好ましい。

中でも、R⁸¹~R⁸⁴のうち3つがアルキル基であり、且つ、残りの1つが水素原子であるもの(トリアルキルアンモニウムイオン)、またはR⁸¹~R⁸⁴のうち2つがアルキル基であり、且つ、残りの1つが水素原子であるもの(ジアルキルアンモニウムイオン)が好ましい。

トリアルキルアンモニウムイオンまたはジアルキルアンモニウムイオンにおけるアルキル基は、それぞれ独立に、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1~5が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基などが挙げられる。これらの中でもエチル基が最も好ましい。

【0291】

前記式(1')中、B⁻は、アニオンである。

10

20

30

40

50

前記式(1')におけるアニオンとしては、ハロゲンイオン、アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アリールスルホネート等が挙げられる。

【0292】

・化合物(c1'-0)と化合物(1')との反応

化合物(c1'-0)と化合物(1')とは、たとえば、これらの化合物を、水、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、クロロホルム、塩化メチレン等の溶媒に溶解し、攪拌する等により反応させることができる。

反応温度は、0~150 程度が好ましく、0~100 程度がより好ましい。反応時間は、化合物(c1'-0)及び化合物(1')の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、0.5~48時間が好ましく、1~24時間がより好ましい。

上記反応における化合物(1')の使用量は、通常、化合物(c1'-0)1モルに対して、0.5~2モル程度が好ましい。

【0293】

反応終了後、反応液中の化合物(c1')を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0294】

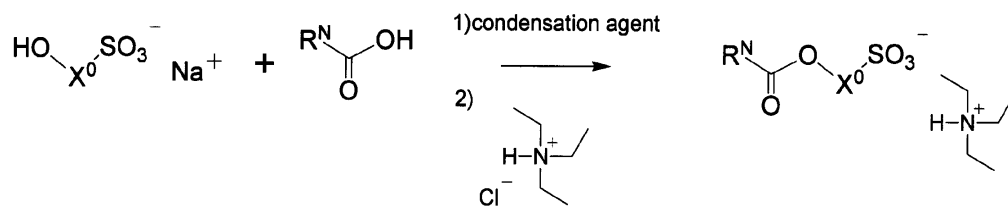
化合物(c1'-0)は、たとえば以下に示す方法(I)~(III)により製造できる。

方法(I)： $R^N - C(=O) - OH$ と、 $HO - X^0 - SO_3^- \cdot Na^+$ とを、縮合剤(ジイソプロピルカルボジイミドなど)の存在下で脱水縮合反応させた後、適宜前記式(c1'-0)における L^+ に対応する塩を用いてカチオン交換を行う。

以下に、合成経路の一例を示す。

【0295】

【化87】



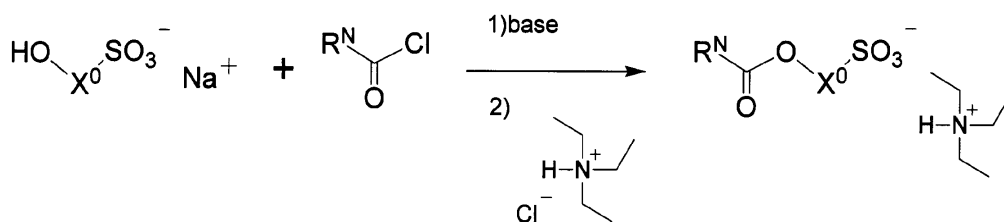
【0296】

方法(II)： $R^N - C(=O) - OH$ と、 $HO - X^0 - SO_3^- \cdot Na^+$ とを、塩基の存在下で反応させる。

以下に、合成経路の一例を示す。

【0297】

【化88】



【0298】

方法(III)： $R^N - C(=O) - Cl$ と、 $HO - X^0 - Br$ とを、塩基触媒の存在下で反応させ、次に、 $Na_2S_2O_4$ を加えて末端基を置換した後、酸化反応させる。以

10

20

30

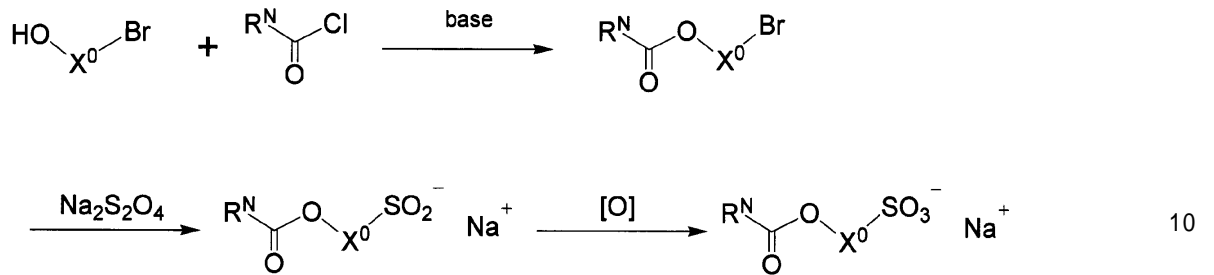
40

50

下に、合成経路の一例を示す。

【0299】

【化89】



【0300】

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

【0301】

上述した本発明の化合物は、レジスト組成物用のクエンチャーとして有用である新規な化合物であり、クエンチャーとしてレジスト組成物に配合することができる。

20

【実施例】

【0302】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、NMRによる分析において、¹H-NMRの内部標準はテトラメチルシランであり、¹⁹F-NMRの内部標準はヘキサフルオロベンゼンである(但し、ヘキサフルオロベンゼンのピークを-160 ppmとした)。

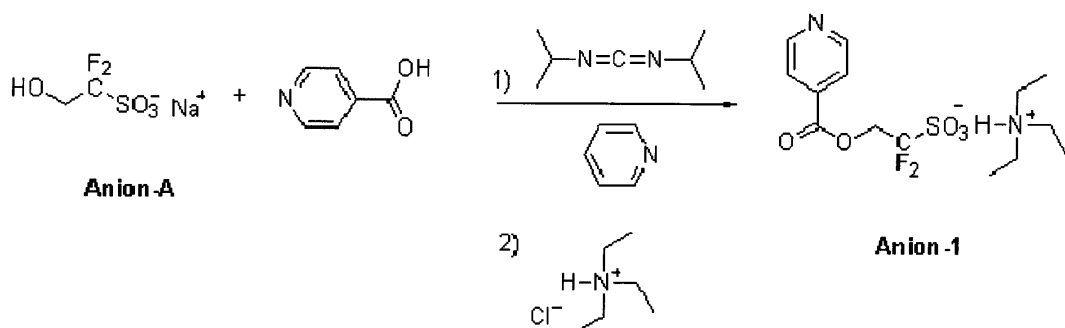
【0303】

[合成例1: Anion-1の合成]

【0304】

30

【化90】



【0305】

窒素雰囲気下、イソニコチン酸(26g)とピリジン(130g)を添加し5℃まで冷却した。そこへ、ジイソプロピルカルボジイミド(35g)を添加し5℃で10分間攪拌した。その後、Anion-A(37g)をゆっくりと添加し、5℃で20時間反応を行った。その溶液へ純水(580g)を添加し30分間攪拌した後、析出したジイソプロピル尿素をろ別した。ろ液を回収し、そこへトリエチルアミン塩酸塩(33g)を添加して室温で1時間攪拌した。ジクロロメタン(578.4g)で3回抽出し、その後、純水で洗浄した。ジクロロメタン層を濃縮・乾燥することによってAnion-1を37g得た。

50

該 Anion-1 について NMR による分析を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO、400 MHz) : (ppm) = 8.86 (d, 2H, ArH), 7.89 (d, 2H, ArH), 4.89 (t, 2H, CH_2CF_2), 3.13 (q, 6H, CH_2CH_3), 1.20 (t, 9H, CH_2CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO、376 MHz) : (ppm) = -111.0.

上記の結果から、Anion-1 が上記構造を有することが確認できた。

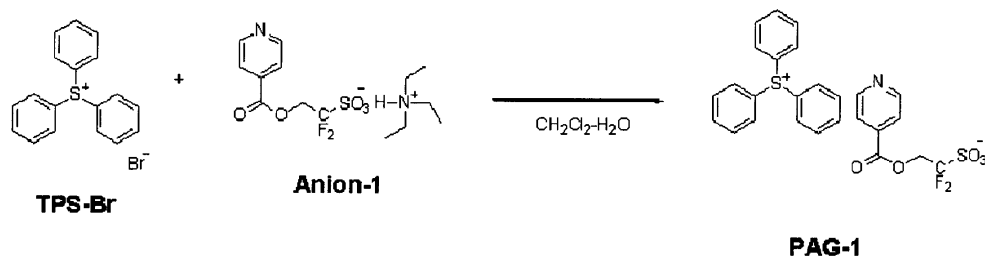
【0306】

以下、実施例 1 ~ 56 を参考例とする。

[実施例 1 : 化合物 PAG-1 の合成]

【0307】

【化91】



10

【0308】

ナスフラスコへ TPS-Br (3.53 g)、Anion-1 (3.68 g)、ジクロロメタン (26.5 g)、及び純水 (26.5 g) を添加し、室温で 1 時間攪拌した。その後、分液し、ジクロロメタン層を純水 (26.5 g) で水洗を繰り返し、有機層を減圧下で濃縮することにより PAG-1 を白色固体として 4.4 g 得た。

該化合物 PAG-1 について NMR による分析を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO、400 MHz) : (ppm) = 8.86 (d, 2H, ArH), 7.74 - 7.90 (m, 17H, ArH), 4.89 (t, 2H, CH_2CF_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO、376 MHz) : (ppm) = -111.0.

上記の結果から、化合物 PAG-1 が上記構造を有することが確認できた。

【0309】

[実施例 2 ~ 22 : 化合物 PAG-2 ~ PAG-22 の合成]

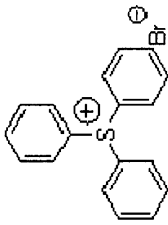
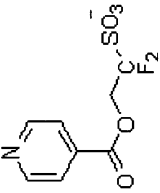
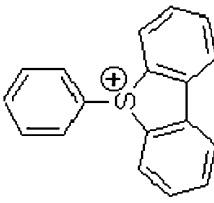
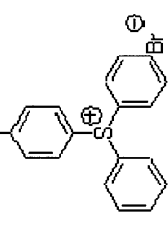
上記実施例 1 において、化合物 ($\text{M}^+ \text{X}^-$) を以下の表 1 ~ 20 に示すもの (等モル量) にそれぞれ変更して合成したこと以外は同様の操作を行った。これにより、表 1 ~ 20 に示すアニオンとカチオンからなる生成物 (化合物 PAG-2 ~ PAG-56) を得た。各化合物について、NMR による分析を行い、その結果を表 1 ~ 20 に併記した。表 1 ~ 20 中、「 R^- 」は、化合物化合物 PAG-2 ~ PAG-56 のアニオンが、化合物 PAG-1 のアニオンと同じものであることを示す。

【0310】

20

30

【表 1】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|-------|---|--|---|
| | | | カチオン | アニオン |
| 1 | PAG-1 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H, ArH), 7.74-7.90(m, 17H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0. |  |  |
| 2 | PAG-2 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H, ArH), 8.50(d, 2H, ArH), 8.37(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.89(d, 2H, ArH), 7.55-7.75 (m, 7H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0. |  | ↑ |
| 3 | PAG-3 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H, ArH), 7.89(d, 2H, ArH), 7.72-7.84(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 3.35(s, 3H, CH ₃), ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0. |  | ↑ |

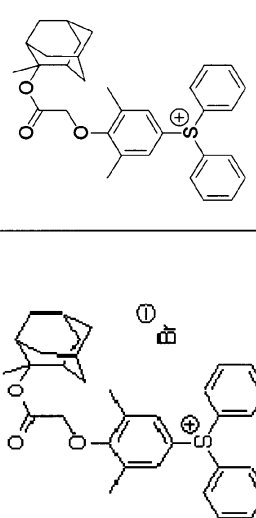
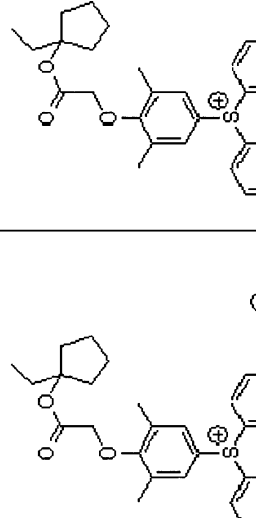
10

20

30

40

【表 2】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|-------|---|---|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 4 | PAG-4 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) = 8.86(d, 2H, ArH), 7.89(d, 2H, ArH), 7.75-7.86(m, 10H, ArH), 7.61(s, 2H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 4.62(s, 2H, CH ₂), 2.31(s, 6H, CH ₃), 1.49-1.97(m, 17H, Adamantane) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0 |  | ↑ |
| 5 | PAG-5 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) = 8.86(d, 2H, ArH), 7.89(d, 2H, ArH), 7.76-7.82(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 4.55(s, 2H, CH ₂), 2.29(m, 6H, CH ₃), 1.90-1.93(m, 4H, CH ₂ , cyclopentyl), 1.48-1.75(m, 6H, cyclopentyl), 0.77-0.81(t, 3H, CH ₃), ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0 |  | ↑ |

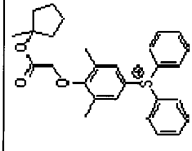
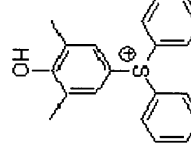
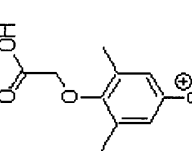
10

20

30

40

【表 3】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|-------|---|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 6 | PAG-6 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H, ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.76-7.82(m,10H,ArH),7.59(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.55(s,2H,CH ₂),2.29(m,6H,CH ₃), 1.90-2.08(m,2H,cyclopentyl), 1.48-1.75(m,9H,CH ₃ ,cyclopentyl). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0 |  | ↑ |
| | | | | |
| 7 | PAG-7 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =10.05(s,1H,OH),8.86(d, 2H ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.64-7.87(m,10H,ArH),7.56(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 2.22(m,6H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0 |  | ↑ |
| | | | | |
| 8 | PAG-8 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H, ArH), 7.71-7.89(m,12H,ArH), 7.59(s,2H,ArH),4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.53(s,2H,CH ₂), 2.30(d,6H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0 |  | ↑ |
| | | | | |

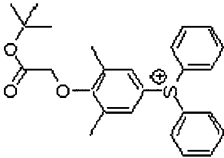
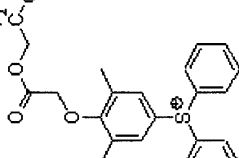
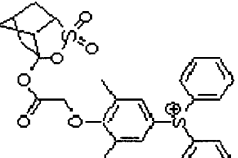
10

20

30

40

【表4】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 9 | PAG-9 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.75-7.86(m,10H,ArH),7.63(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.55(s,2H,CO-CH ₂),2.30(s,6H,Ar-CH ₃),1.43(s,9H,t-Butyl). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 37MHz) : δ (ppm) = -111.0 |  | ↑ |
| 10 | PAG-10 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.75-7.87(m,10H,ArH),7.63(s,2H,ArH), 4.94(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.84(s,2H,CH ₂),2.37(s,6H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 37MHz) : δ (ppm) =-80.4,-111.0,-119.7. |  | ↑ |
| 11 | PAG-11 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.72-7.83(m,10H,ArH),7.59(s,2H,ArH), 4.90(m,1H,sultone), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.62-4.68(m,3H,CH ₂ O+ sultone), 3.83-3.89(m,1H,sultone),3.43(m,1H,sultone),1.75-2.49(m,11H,sultone+ArH-CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 37MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

【0314】

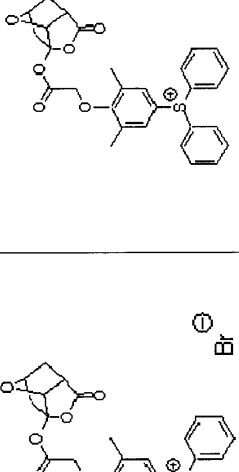
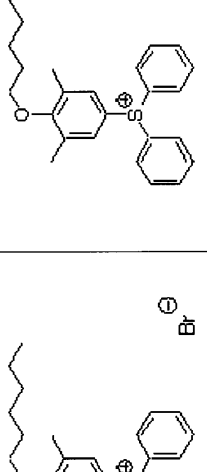
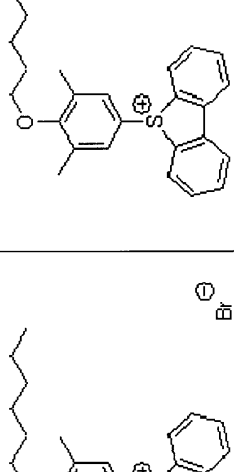
10

20

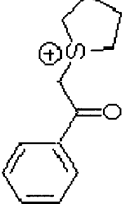
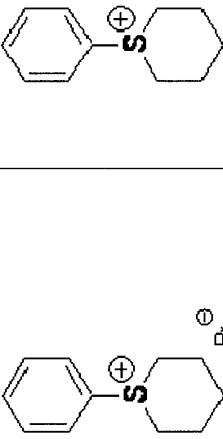
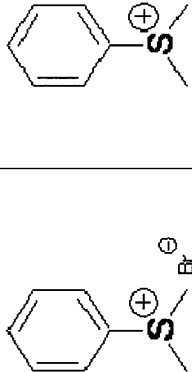
30

40

【表5】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 12 | PAG-12 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.74-7.84(m,10H,ArH), 7.61(s,2H,ArH),5.42(t,1H,oxo-norbornane), 4.97(s,1H,oxo-norbornane),4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.67-4.71(m,4H,CH ₂ +oxo-norbornane), 2.69-2.73(m, 1H,oxo-norbornane),2.32(s, 6H,Ar-CH ₃),2.06-2.16(m,2H,oxo-norbornane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 13 | PAG-13 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.73-7.85(m,10H,ArH),7.59(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.83(t,2H,OCH ₂),2.33(s, 6H,CH ₃),1.45(m,4H,CH ₂),1.29(m,4H,CH ₂),0.87(t,3H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 14 | PAG-14 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),8.53(d,2H,ArH),8.27(d,2H,ArH),7.95(t,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH),7.74(t,2H,ArH),7.20(s,1H,ArH),6.38(s,1H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.05(t,2H,cation-OCH ₂), 2.86(s,3H,ArCH ₃),1.84(s, 3H,ArCH ₃),1.69(quin,2H,CH ₂),1.37(quin,2H,CH ₂), 1.24-1.26(m,4H,CH ₂),0.82(t,3H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

【表 6】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | カチオン |
| 15 | PAG-15 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),7.99-8.01(d,2H,Ar),7.89(d,2H,ArH),7.73-7.76(t,1H,Ar), 7.58-7.61(t,2H,Ar), 5.31(s,2H,SCH ₂ C=O), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),3.49-3.62(m,4H,CH ₂), 2.18-2.49(m,4H,CH ₂ S). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 16 | PAG-16 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),8.02-8.05(m,2H,Phenyl),7.89(d,2H,ArH),7.61-7.73(m,3H,Phenyl), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),3.76-3.86(m,4H,SCH ₂), 2.09-2.12(m,2H,CH ₂), 1.84-1.93(m,2H,CH ₂), 1.61-1.70(m,2H,CH ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 17 | PAG-17 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),8.04-8.09(m,2H,Phenyl),7.89(d,2H,ArH),7.69-7.79(m,3H,Phenyl), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),3.29(s,6H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

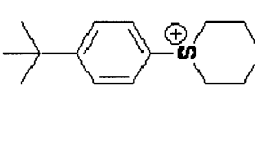
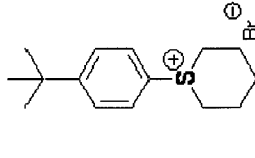
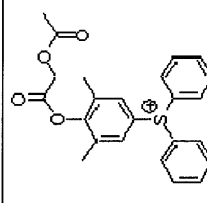
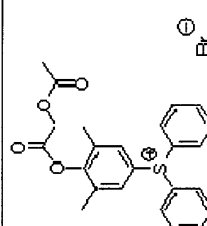
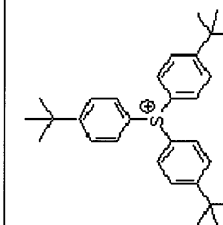
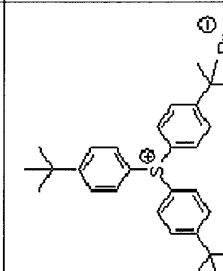
10

20

30

40

【表 7】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | | アニオン |
|-----|--------|---|--|---|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | カチオン | |
| 18 | PAG-18 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),8.07(d,2H,Phenyl),7.89(d,2H,ArH),7.81(d,2H,Phenyl), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.10(t,2H,CH ₂),3.59(d,2H,CH ₂), 2.20(d,2H,CH ₂),1.71-2.19(m,4H,CH ₂),1.23(s,9H,t-Bu) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |
| 19 | PAG-19 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.77-7.89(m,12H,ArH),7.70(s,2H,ArH), 5.10(s,2H,OCOCH ₂ O),4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 2.07-2.19(m,9H,CH ₃) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |
| 20 | PAG-20 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),7.89(d,2H,ArH),7.84(d,6H,ArH),7.78(d,6H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 1.33(s,27H,tBu-CH ₃) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |

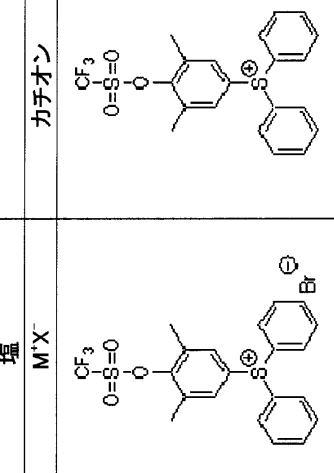
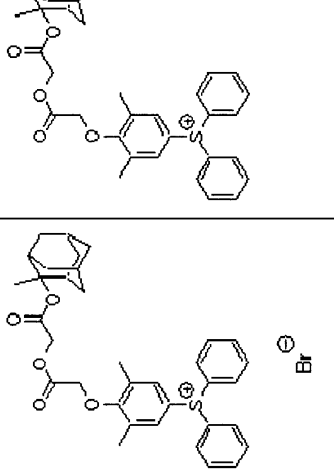
10

20

30

40

【表 8】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|---|---|------|
| | | | カチオン | アニオン |
| 21 | PAG-21 | $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),7.73-7.89(m,14H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),2.38(s,6H,CH ₃) $^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-70.2,-111.0. |  | ↑ |
| 22 | PAG-22 | $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),7.89(d,2H,ArH),7.69-7.85(m,10H,ArH),7.56(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.75(s,4H,CH ₂),2.31(s,6H,ArCH ₃), 2.19(m,2H,Adamantane), 1.47-1.98(m,15H, Adamantane). $^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

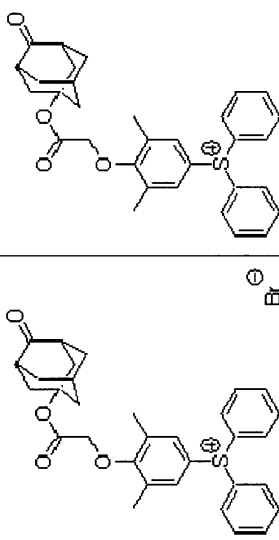
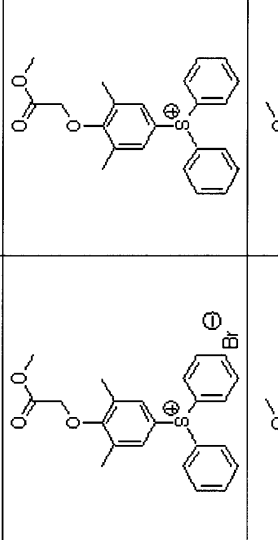
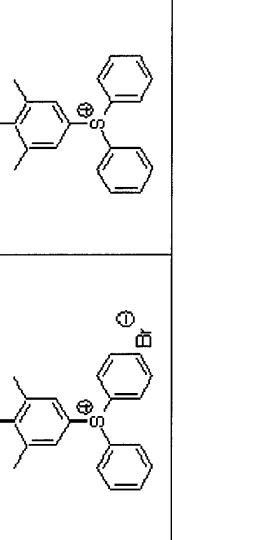
10

20

30

40

【表9】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|--|------|
| | | | MX ⁻ | アニオン |
| 23 | PAG-23 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.72-7.84(m, 10H,Ar H), 7.59(s, 2H,ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 4.56(s, 2H, CH ₂), 2.49(m, 2H, Adamantane), 2.27-2.34(m, 13H, CH ₃ , Adamantane), 1.94-1.97(m, 2H, Adamantane), 1.72-1.79(m, 2H, Adamantane) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 24 | PAG-24 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.72-7.84(m, 10H,Ar H), 7.59(s, 2H,ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 4.64(s, 2H, CH ₂), 3.70(s, 3H, OCH ₃), 2.29(s, 6H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 25 | PAG-25 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.78-7.89(m, 12H,ArH), 7.64(s, 2H,ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 3.79(s, 3H, OCH ₃), 2.32(s, 6H, CH ₃) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

【0319】

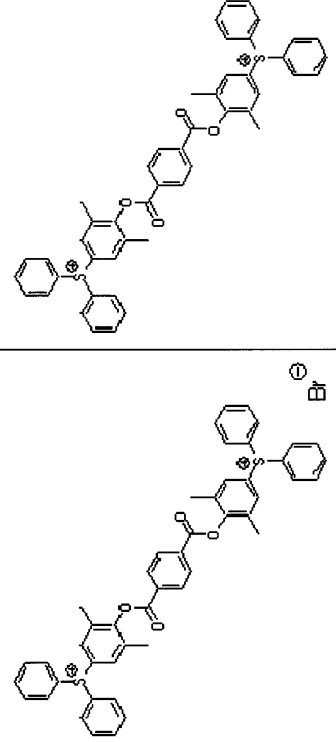
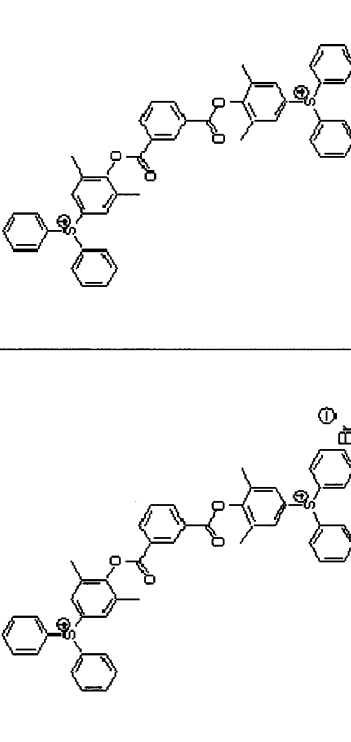
10

20

30

40

【表 10】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|---|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 26 | PAG-26 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) = 8.86(d, 4H, ArH), 8.44(s, 4H, ArH in ArC=O), 7.78-7.90(m, 28H, ArH), 4.89(t, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.23(s, 12H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0. |  | ↑ |
| 27 | PAG-27 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) = 8.90(s, 1H, ArH in ArC=O), 8.86(d, 4H, ArH), 8.60(dd, 2H, ArH in ArC=O), 7.77-7.96(m, 29H, ArH in cation+ArH in ArC=O+ArF in Pyridine), 4.89(t, 4H, CH ₂ CF ₂), 2.24(s, 12H, CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) = -111.0. |  | ↑ |

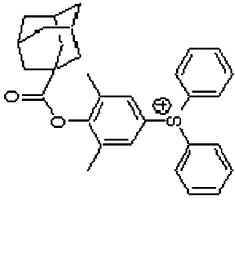
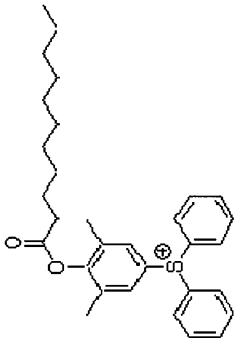
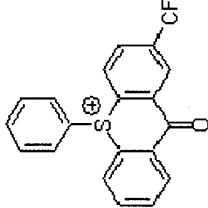
10

20

30

40

【表 1 1】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|---|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 28 | PAG-28 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.76-7.87(m,10H, ArH), 7.69(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 2.13(s,6H,CH ₃), 1.66-2.03(m,15H, Adamantane) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 29 | PAG-29 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.79-7.93(m,14H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 2.73(t,2H,CO-CH ₂) 2.19(s,6H,ArCH ₃), 1.65-1.72(m,2H,CH ₂), 1.25-1.38(m,14H,CH ₂), 0.85(t,3H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 30 | PAG-30 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm)=8.86(d, 2H,ArH), 8.76(s,1H,ArH), 8.59-8.64(m,1H,ArH), 8.42(t,2H,ArH), 8.03-8.19(m,5H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.81(t,1H,ArH), 7.69(t,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-62.1, -111.0. |  | ↑ |


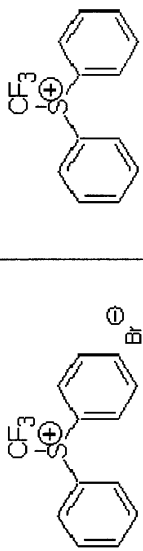
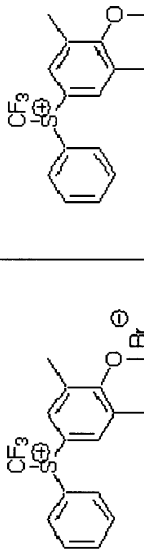
10

20

30

40

【表 1 2】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|---|---|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 31 | PAG-31 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH) 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.36(t,6H,CH ₂), 1.68(quintet,6H,CH ₂), 1.35-1.44(m,6H,CH ₂), 0.81-0.93(m,9H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 32 | PAG-32 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 8.29(d,4H,ArH), 7.93-8.09(m,6H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-47.9,-111.0. |  | ↑ |
| 33 | PAG-33 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm)=8.86(d, 2H,ArH), 7.89-8.24(m,9H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.85(s,3H,OCH ₃), 2.40(s,6H,ArCH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-48.8,-111.0. |  | ↑ |

【 0 3 2 2 】

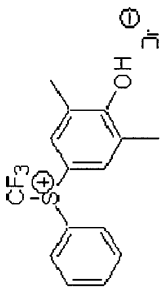
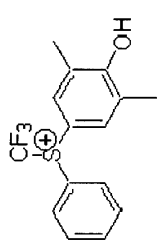
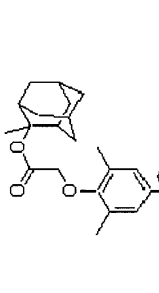
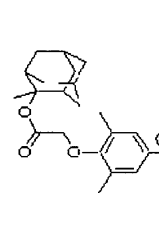
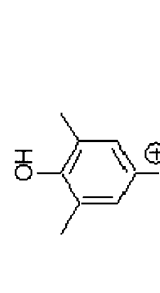
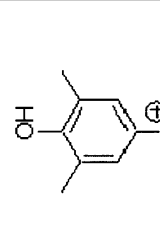
10

20

30

40

【表 13】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | | |
|-----|--------|---|---|--|---|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン | |
| 34 | PAG-34 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =10.12(s, 1H, OH), 8.86(d, 2H, ArH), 7.89-8.24(m, 9H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 2.40(s, 6H, ArCH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)= -48.2, -111.0. |  |  | ↑ |
| 35 | PAG-35 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H, ArH), 8.49(d, 2H, ArH), 8.30(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.89(d, 2H, ArH), 7.73(t, 2H, ArH), 7.30(s, 2H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 4.52(s, 2H, OCH ₂), 2.16-2.24(m, 8H, Ar-CH ₃ +Adamantane), 1.44-1.92(m, 15H, Adamantane+CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |
| 36 | PAG-36 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =9.73(br s, 1H, OH), 8.86(d, 2H, ArH), 8.47(d, 2H, ArH), 8.24(d, 2H, ArH), 7.91(t, 2H, ArH), 7.89(d, 2H, ArH), 7.71(t, 2H, ArH), 7.18(s, 2H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 2.10(s, 6H, ArCH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |

【 0 3 2 3 】

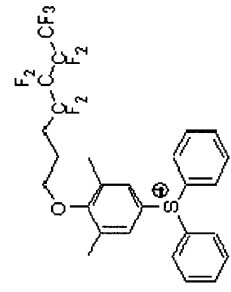
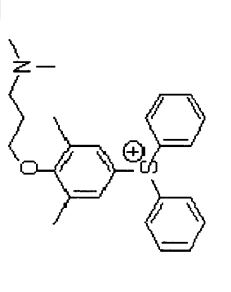
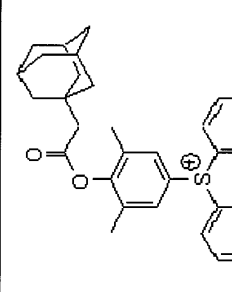
10

20

30

40

【表 1 4】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|---|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 37 | PAG-37 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.75-7.87(m, 10H, ArH), 7.62(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.97(t,2H,CH ₂), 2.03-2.56(m, 10H, CH ₂ , CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)= -123.5, -121.8, -111.6, -111.0, -78.3. |  | ↑ |
| 38 | PAG-38 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.75-7.86(m, 10H, ArH), 7.60(s, 2H, ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.87(t,2H,CH ₂), 2.40(m, 2H, CH ₂), 2.24-2.35(m, 6H, CH ₂), 2.12(m, 6H, N-CH ₃), 1.86(t, 2H, CH ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 39 | PAG-39 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.77-7.89(m, 12H, ArH), 7.71(s, 2H, ArH), 4.89(t, 2H, CH ₂ CF ₂), 2.51(s, 2H, CH ₂), 2.20(s, 6H, CH ₃), 1.97(s, 3H, Adamantane), 1.62-1.73(m, 12H, Adamantane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

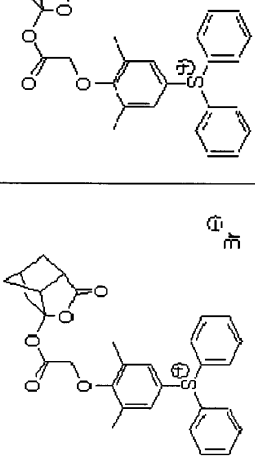
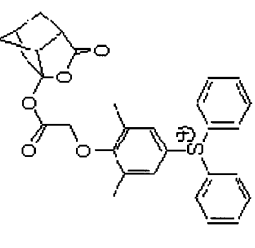
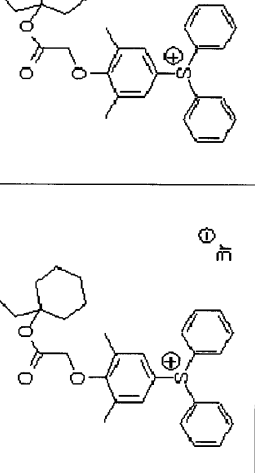
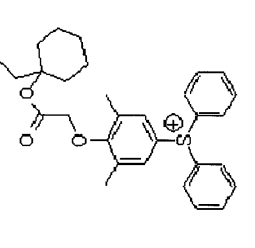
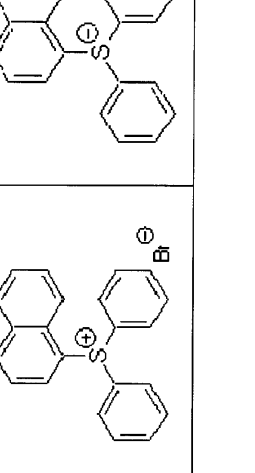
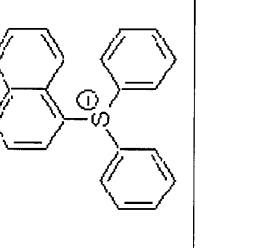
10

20

30

40

【表 15】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | | アニオン |
|-----|--------|--|--|---|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | カチオン | |
| 40 | PAG-40 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.74-7.84(m,10H,ArH), 7.61(s,2H,ArH),4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.49-4.66(m,4H,norbornane+OCH ₂), 3.24(m,1H,norbornane), 2.44-2.54(m,2H,norbornane), 2.37(s,6H,ArCH ₃),1.91-2.06(m,2H,norbornane), 1.57-1.67(m,2H,norbornane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  |  | ↑ |
| 41 | PAG-41 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 7.80-7.92(m,12H,ArH), 7.67(s,2H,ArH),4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.66(s,2H,CH ₂), 2.37(s,6H,ArCH ₃),2.13-2.16(m,2H,cyclohexyl), 1.93(q,2H,CH ₂),1.14-1.57(m,8H,cyclohexyl), 0.84(t,3H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |
| 42 | PAG-42 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH), 8.44(d,1H,ArH), 8.22(m,2H,ArH), 7.73-7.89(m,15H,ArH),7.50(d,1H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |

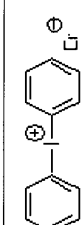
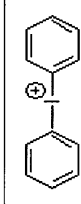
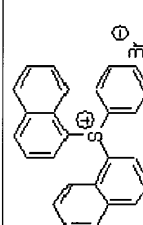
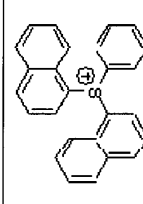
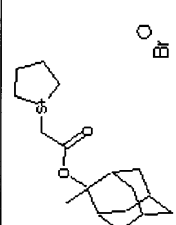
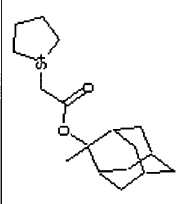
10

20

30

40

【表 16】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | | |
|-----|--------|---|--|--|-----------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | カチオン | |
| 43 | PAG-43 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 8.24(d,4H,ArH),7.89(d,2H,ArH),7.59(t,2H,ArH),7.47(t,4H,ArH), 4.89(t,2H, CH ₂ CF ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  |  | アニオン ↑ |
| 44 | PAG-44 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 8.55(d,2H,ArH),8.38(d,2H,ArH),8.32(d,2H,ArH),8.03(d,2H,ArH), 7.93-7.97(m,1H,ArH),7.82-7.89(m,10H,ArH),7.55(d,2H,ArH), 4.89(t,2H, CH ₂ CF ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  |  | ↑ |
| 45 | PAG-45 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 2H,ArH),7.89(d,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.46(s,2H,CH ₂ (C=O)),3.38-3.58(m,4H,CH ₂ SCH ₂), 1.56-2.33(m,2H,Ad+CH ₂ CH ₂) ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  |  | ↑ |

10

20

30

40

【表 17】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | | アニオン |
|-----|--------|---|-------------------------------|------|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | カチオン | |
| 46 | PAG-46 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH),7.75(s,2H,Ar), 4.89(t,2H, CH ₂ CF ₂),3.91-3.96(m,2H,CH ₂),3.72-3.79(m,2H,CH ₂), 2.29-2.41(m,4H,CH ₂), 1.75-2.19(m,21H,Ar-CH ₃ +Adamantane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. | | | ↑ |
| 47 | PAG-47 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH),7.82 (m,2H,Ar), 4.89(t,2H, CH ₂ CF ₂),3.73-3.91(m,4H,CH ₂), 1.56-2.43(m,27H,Ar-CH ₃ +CH ₂ +adamantane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. | | | ↑ |
| 48 | PAG-48 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH),8.23(d,4H,ArH),7.98(d,4H,ArH),7.89(d,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),1.37(s,18H,CH ₃ of tert-butyl). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-48.5,-111.0. | | | ↑ |

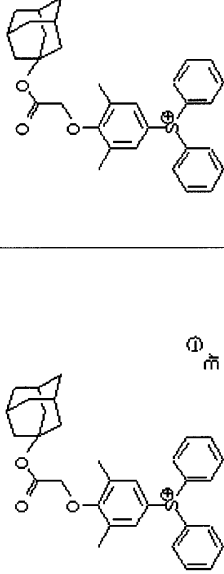
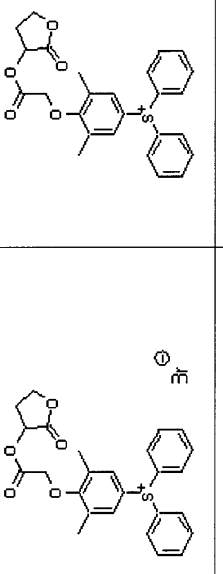
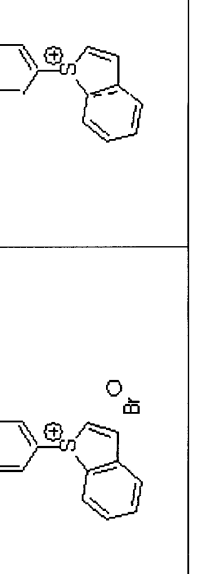
10

20

30

40

【表 18】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 49 | PAG-49 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.77-7.89(m,12H,ArH),7.64(s,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),4.57(s,2H,CH ₂ O),2.40(s,6H,CH ₃), 2.02-2.26(m,9H,Adamantane), 1.76(br s,6H,Adamantane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  | ↑ |
| 50 | PAG-50 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.77-7.89(m,12H,ArH),7.64(s,2H,ArH), 5.70(t,1H,OCHC=O),4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.82(s,2H,ArOCH ₂),4.46-4.30(m,2H,OCOCH ₂), 2.71-2.64(m,1H,CH ₂ CF ₂), 2.33-2.24(m,7H,CH ₃ +OCH ₂ CH ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  | ↑ |
| 51 | PAG-51 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH),8.28(d,2H,ArH),8.11(d,1H,ArH),7.89(d,2H,ArH), 7.86(t,1H,ArH),7.63-7.81(m,7H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  | ↑ |

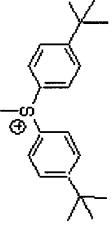
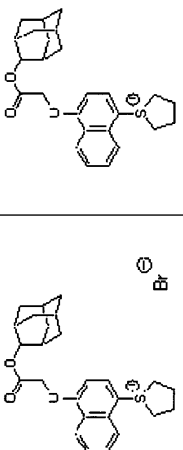
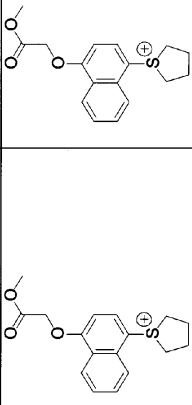
10

20

30

40

【表 19】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|--|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | アニオン |
| 52 | PAG-52 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 8.05(d,2H,ArH), 7.89(d,2H,ArH), 7.74(d,2H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.85(s,3H,S-CH ₃), 1.30(s,18H,t-Bu). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  | ↑ |
| 53 | PAG-53 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 8.41(m,2H,ArH), 8.12(d,1H,ArH), 7.73-7.93(m,4H,ArH), 7.19(d,1H,ArH), 5.23(s,2H,CH ₂), 4.95(m,1H,Adamantane), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 4.03(m,2H,CH ₂ S), 3.75(m,2H,CH ₂ S), 2.27-2.43(m,4H,SCH ₂ CH ₂), 1.42-1.99(m,14H,Adamantane). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  | ↑ |
| 54 | PAG-54 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 8.42(m,2H,ArH), 8.17(d,1H,ArH), 7.78-7.91(m,4H,ArH), 7.23(d,1H,ArH), 5.26(s,2H,CH ₂), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂), 3.75-4.19(m,7H,SCH ₂ +CH ₃), 2.29-2.60(m,4H,SCH ₂ CH ₂). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm)=-111.0. |  | ↑ |

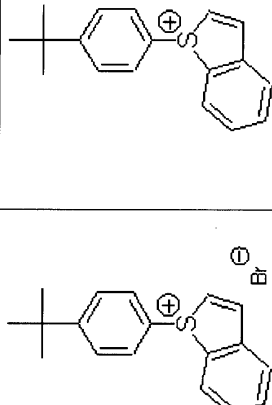
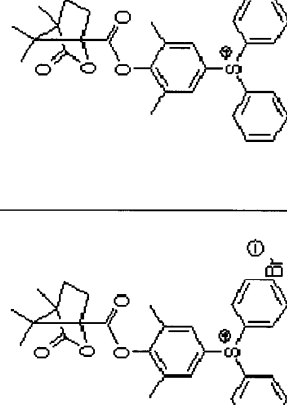
10

20

30

40

【表 20】

| 実施例 | 化合物 | NMR | 塩 | |
|-----|--------|---|--|------|
| | | | M ⁺ X ⁻ | カチオン |
| 55 | PAG-55 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d, 4H,ArH),8.28(d,2H,ArH),8.12(d,1H,ArH),7.85-7.91(m,3H,Ar H),7.80(d,1H,ArH),7.62-7.74(m,5H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),1.27(s,9H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |
| 56 | PAG-56 | ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , 400MHz) : δ (ppm) =8.86(d,2H,ArH), 7.76-7.90(m,14H,ArH), 4.89(t,2H,CH ₂ CF ₂),2.62-2.69(m,1H, camphene),2.08-2.26(m,8H,Ar-CH ₃ +camphene), 1.65-1.72(m,1H,camphene),1.19(s,3H,CH ₃),1.09(s,3H,CH ₃),1.04(s,3H,CH ₃). ¹⁹ F-NMR (DMSO-d ₆ , 376MHz) : δ (ppm) =-111.0. |  | ↑ |

10

20

30

40

【0330】

< ポジ型レジスト組成物の調製 >

表 21 に示す各成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を調製した。

【0331】

【表 2 1】

| | (A)成分 | (B)成分 | | (C)成分 | | (S)成分 |
|-------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 比較例1 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | - | (C)-7 [1.20] | (S)-1 [2220] |
| 比較例2 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-1 [2.61] | - | (S)-1 [2220] |
| 比較例3 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-2 [3.10] | - | (S)-1 [2220] |
| 比較例4 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-3 [3.82] | - | (S)-1 [2220] |
| 比較例5 | (A)-2 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-3 [3.82] | - | (S)-1 [2220] |
| 比較例6 | (A)-2 [100] | (B)-2 [11.56] | - | (C)-3 [3.82] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例57 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-4 [2.79] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例58 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-5 [2.82] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例59 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-6 [3.88] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例60 | (A)-1 [100] | (B)-1 [5.72] | (B)-2 [4.29] | (C)-4 [2.79] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例61 | (A)-1 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-4 [2.79] | (C)-7 [0.30] | (S)-1 [2220] |
| 実施例62 | (A)-2 [100] | (B)-1 [8.50] | - | (C)-4 [2.79] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例63 | (A)-2 [100] | (B)-2 [11.56] | - | (C)-4 [2.79] | - | (S)-1 [2220] |
| 実施例64 | (A)-2 [100] | (B)-2 [11.56] | - | (C)-6 [3.88] | - | (S)-1 [2220] |

10

20

【0332】

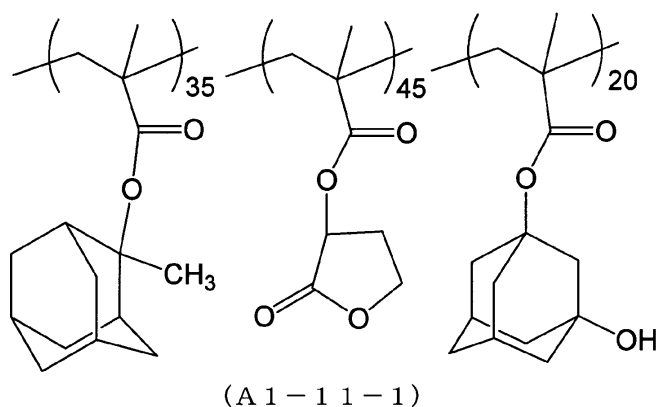
表 2 1 中の各略号は以下の意味を有する。また、[] 内の数値は配合量（質量部）である。

30

(A) - 1 : 下記化学式で表される共重合体 (A1-11-1)。Mw 7000, Mw / Mn 1.70。該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合（モル%）を示す。

【0333】

【化92】



40

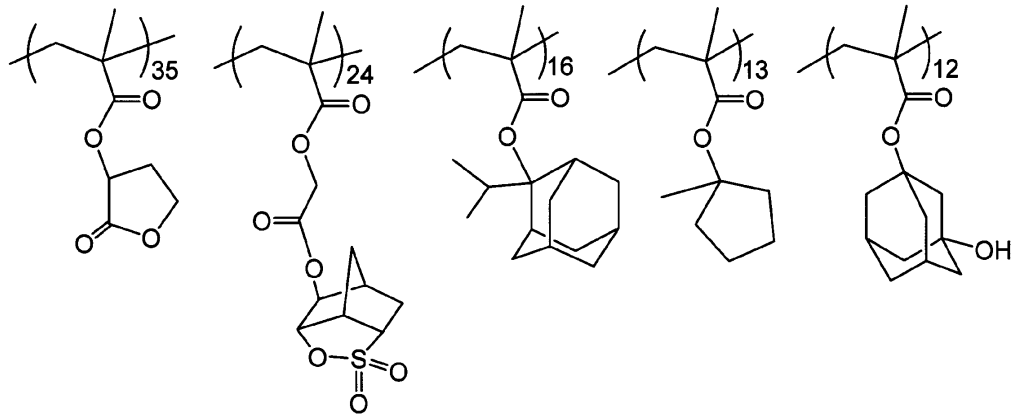
【0334】

50

(A) - 2 : 下記化学式で表される共重合体 (A 1 - 1 3 - 1) 。 $M_w 6900$, $M_w / M_n 1.61$ 。 該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合 (モル%) を示す。

【 0 3 3 5 】

【 化 9 3 】



(A 1 - 1 3 - 1)

10

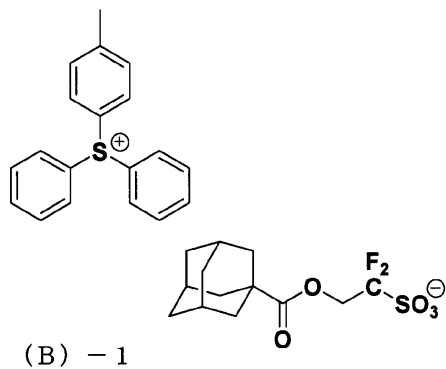
【 0 3 3 6 】

(B) - 1 : 下記式 (B) - 1 で表される化合物。

(B) - 2 : 下記式 (B) - 2 で表される化合物。

【 0 3 3 7 】

【 化 9 4 】



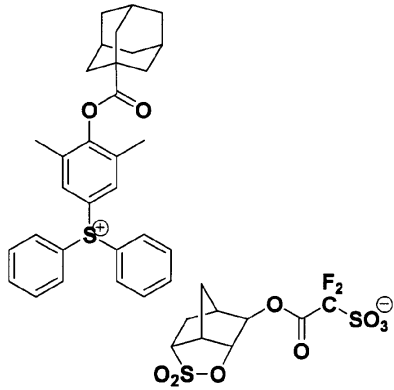
(B) - 1

20

30

【 0 3 3 8 】

【化 9 5】



10

(B) - 2

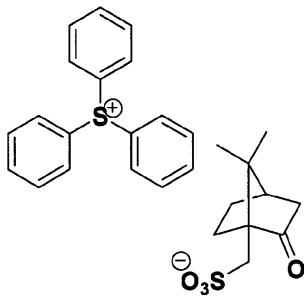
【 0 3 3 9 】

- (C) - 1 : 下記式 (C) - 1 で表される化合物。
 (C) - 2 : 下記式 (C) - 2 で表される化合物。
 (C) - 3 : 下記式 (C) - 3 で表される化合物。
 (C) - 4 : 下記式 (C) - 4 で表される化合物。
 (C) - 5 : 下記式 (C) - 5 で表される化合物。
 (C) - 6 : 下記式 (C) - 6 で表される化合物。
 (C) - 7 : 下記式 (C) - 7 で表される化合物。

20

【 0 3 4 0 】

【化 9 6】

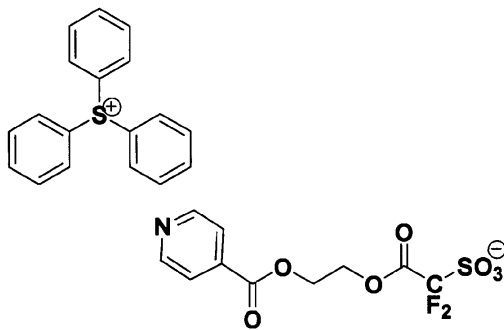


30

(C) - 1

【 0 3 4 1 】

【化 9 7】

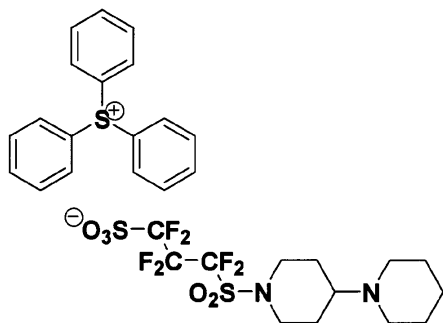


40

(C) - 2

【 0 3 4 2 】

【化98】

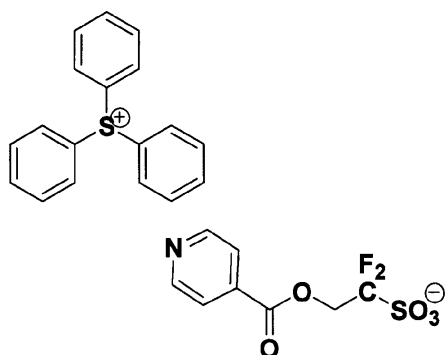


(C) - 3

10

【0343】

【化99】

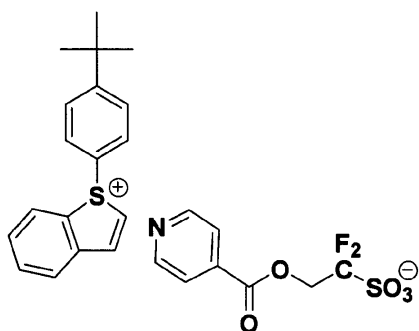


(C) - 4

20

【0344】

【化100】



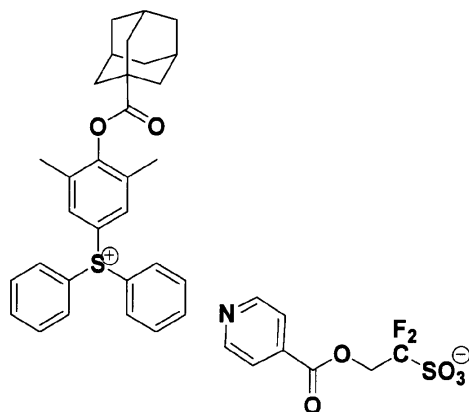
(C) - 5

30

40

【0345】

【化101】

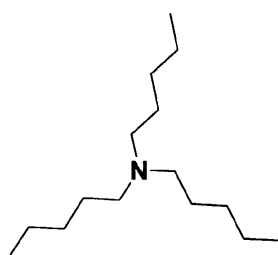


10

(C) - 6

【0346】

【化102】



20

(C) - 7

【0347】

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

30

【0348】

<リソグラフィー特性及びレジストパターン形状の評価>

得られたポジ型のレジスト組成物を用いて、以下の手順に従ってレジストパターンを形成し、以下に示す評価をそれぞれ行った。

【0349】

[レジストパターンの形成]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」(商品名、プリューワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

40

次いで、該反射防止膜上に、上記ポジ型のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、表22に示すPAB温度で60秒間のプレベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製; NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、マスク(6%ハーフトーン)を介して、前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射した。

そして、表22に示すPEB温度で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液「NMD-3」(商品名、東京応化工業社製)で30秒間のアルカリ現像処理を行い、その後30秒間、純水リンスし、振り切り乾燥を行った。

50

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、幅 120 nm のスペースが等間隔（ピッチ 240 nm）に配置されたスペースアンドラインのレジストパターン（以下「SL パターン」という。）が形成された。

かかる SL パターンが形成される最適露光量 E_{op} (mJ/cm^2)、すなわち感度を求めた。その結果を表 2 に示す。

【0350】

[LWR (ラインワイズラフネス) の評価]

上記レジストパターンの形成と同じ手順に従い、前記 E_{op} にて形成されたスペース幅 120 nm、ピッチ 240 nm の SL パターンにおいて、測長 SEM（走査型電子顕微鏡、加速電圧 800 V、商品名：S-9220、日立製作所社製）により、スペース幅を、スペースの長手方向に 400 箇所測定し、その結果から標準偏差 (s) の 3 倍値 ($3s$) を求め、そのなかで 5 箇所の $3s$ について平均化した値を、LWR を示す尺度として算出した。その結果を表 2 2 に示す。

10

この $3s$ の値が小さいほど、その線幅のラフネスが小さく、より均一幅の SL パターンが得られたことを意味する。

【0351】

[マスクエラーファクタ (MEF) の評価]

上記レジストパターンの形成と同じ手順に従い、前記 E_{op} において、スペース幅 120 nm、ピッチ 260 nm の SL パターンをターゲットとするマスクパターンと、スペース幅 130 nm、ピッチ 260 nm の SL パターンをターゲットとするマスクパターンとを用いてそれぞれ SL パターンを形成し、以下の式から MEF の値を求めた。その結果を表 2 2 に示す。

20

$$MEF = |CD_{130} - CD_{120}| / |MD_{130} - MD_{120}|$$

上記式中、 CD_{130} 、 CD_{120} は、それぞれ、スペース幅 120 nm、130 nm をターゲットとするマスクパターンを用いて形成された SL パターンの実際のスペース幅 (nm) である。 MD_{130} 、 MD_{120} は、それぞれ、当該マスクパターンがターゲットとするスペース幅 (nm) であり、 $MD_{130} = 130$ 、 $MD_{120} = 120$ である。

この MEF の値が 1 に近いほど、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成されたことを示す。

【0352】

[露光余裕度 (EL マージン) の評価]

前記 E_{op} で、SL パターンのスペースがターゲット寸法（スペース幅 120 nm）の $\pm 5\%$ （114 nm ~ 126 nm）の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式により EL マージン（単位：%）を求めた。その結果を表 2 2 に示す。

$$EL \text{ マージン} (\%) = (|E1 - E2| / E_{op}) \times 100$$

E1：スペース幅 114 nm の SL パターンが形成された際の露光量 (mJ/cm^2)

E2：スペース幅 126 nm の SL パターンを形成された際の露光量 (mJ/cm^2)

なお、EL マージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

30

【0353】

[レジストパターン形状の評価]

前記 E_{op} にて形成されたスペース幅 120 nm、ピッチ 240 nm の SL パターンを、走査型電子顕微鏡 SEM を用いて観察し、SL パターンの断面形状を評価した。その結果を表 2 2 に示す。

40

【0354】

【表 2 2】

| | PAB温度 (°C) | PEB温度 (°C) | 感度 (mJ/cm ²) | LWR (nm) | MEF | ELマージン (%) | レジストパターン 形状 |
|-----------|---------------|---------------|-----------------------------|-------------|------|---------------|----------------|
| 比較例 1 | 110 | 110 | 33.9 | 15.9 | 2.61 | 6.39 | T-top |
| 比較例 2 | 110 | 110 | 26.7 | 14.5 | 2.55 | 6.34 | トップ形状 が丸い |
| 比較例 3 | 110 | 110 | 31.2 | 13.9 | 2.68 | 5.87 | トップ形状 が丸い |
| 比較例 4 | 110 | 110 | 34.7 | 14.8 | 2.77 | 6.04 | トップ形状 が丸い |
| 比較例 5 | 90 | 90 | 36.1 | 13.7 | 2.66 | 6.31 | トップ形状 が丸い |
| 比較例 6 | 90 | 90 | 39.8 | 13.4 | 2.59 | 6.42 | T-top |
| 実施例 57 | 110 | 110 | 32.6 | 12.9 | 2.53 | 6.53 | 矩形 |
| 実施例 58 | 110 | 110 | 38.9 | 11.6 | 2.49 | 6.47 | 矩形 |
| 実施例 59 | 110 | 110 | 34.7 | 12.3 | 2.50 | 6.71 | 矩形 |
| 実施例 60 | 110 | 110 | 35.2 | 11.8 | 2.53 | 6.56 | 矩形 |
| 実施例 61 | 110 | 110 | 35.5 | 11.9 | 2.50 | 6.60 | 矩形 |
| 実施例 62 | 90 | 90 | 35.1 | 11.7 | 2.40 | 7.04 | 矩形 |
| 実施例 63 | 90 | 90 | 38.9 | 10.9 | 2.37 | 7.11 | 矩形 |
| 実施例 64 | 90 | 90 | 39.5 | 10.5 | 2.41 | 6.99 | 矩形 |

10

20

【0355】

30

表 2 2 の結果から、実施例 5 7 ~ 6 4 のレジスト組成物を用いて形成されるレジストパターンは、比較例 1 ~ 6 のレジスト組成物を用いて形成されるレジストパターンに比べて、LWR、MEF 及び EL マージンのいずれも良好であり、リソグラフィ特性に優れ、かつ、矩形性の高い良好な形状であることが確認できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 内海 義之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 宮下 健一郎
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 川上 晃也
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2012-013807(JP,A)
特開2009-209128(JP,A)
国際公開第2010/061977(WO,A1)

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