

【特許請求の範囲】

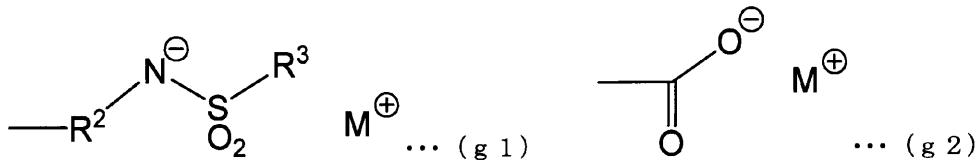
【請求項 1】

下記の一般式 (g 1) で表される一価の基又は一般式 (g 2) で表される一価の基を有する化合物 (G) と、

下記の一般式 (h 1) で表される一価の基又は一般式 (h 2) で表される一価の基を有する化合物 (H) と

を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】

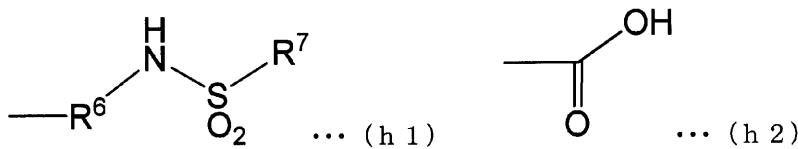


10

[式 (g 1) 中、R² は単結合又は - C (= O) - O - 基である。但し、R² が単結合の場合、式中の N⁻ が - C (= O) - 基に結合するものは (G) 成分には含まれないものとする。R³ はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。M⁺ はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

20

【化 2】



30

[式 (h 1) 中、R⁶ は単結合又は - C (= O) - O - 基である。R⁷ はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。]

【請求項 2】

前記化合物 (H) の含有物質量が、前記化合物 (G) の含有物質量以上である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

前記化合物 (G) が、下記一般式 (g 1 - 1) で表される化合物 (G_m - 1) 及び下記一般式 (g 2 - 1) で表される化合物 (G_m - 2) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物から誘導される構成単位 (g') を有する樹脂成分を含む請求項 1 又は 2 記載のレジスト組成物。

40

示す。]

【請求項 5】

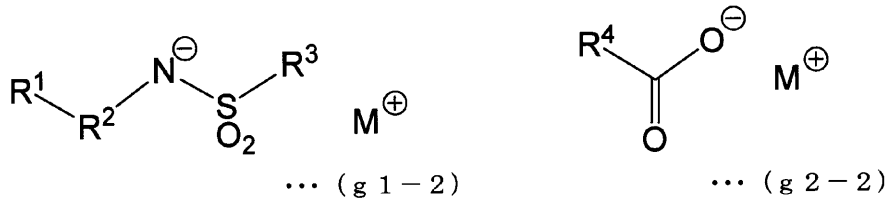
前記樹脂成分が、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位を有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

前記化合物 (G) が、請求項 3 における前記化合物 (G_{m-1})、請求項 3 における前記化合物 (G_{m-2})、下記の一般式 (g 1-2) で表される化合物 (G_{m-3}) 及び一般式 (g 2-2) で表される化合物 (G_{m-4}) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

10

【化 6】



[式 (g 1-2) 中、R¹ はフッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R^{1 0} 基、-NH-C(=O)-R^{1 0} 基、-O-C(=O)-R^{1 0} 基、又は -C(=O)-O-R^{1 0} 基 (但し、R^{1 0} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基、又は水素原子である。R² は単結合又は -C(=O)-O- 基である。但し、R² が単結合の場合、式中の N⁻ が -C(=O)- 基に結合するものは (G) 成分には含まれないものとする。R³ はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。式 (g 2-2) 中、R⁴ はフッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R^{1 0} 基、-O-C(=O)-R^{1 0} 基、又は -C(=O)-O-R^{1 0} 基 (但し、R^{1 0} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。M⁺ はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

20

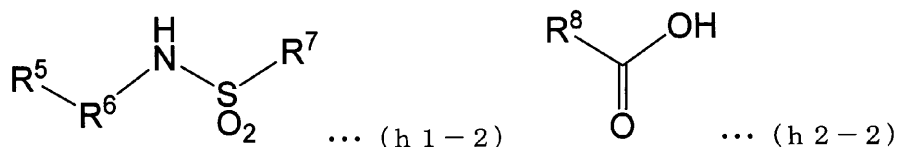
30

【請求項 7】

前記化合物 (H) が、請求項 4 における前記化合物 (H_{m-1})、請求項 4 における前記化合物 (H_{m-2})、下記の一般式 (h 1-2) で表される化合物 (H_{m-3}) 及び一般式 (h 2-2) で表される化合物 (H_{m-4}) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

40

【化 7】



50

[式(h1-2)中、R⁵はフッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R¹⁰基、-NH-C(=O)-R¹⁰基、-O-C(=O)-R¹⁰基、又は-C(=O)-O-R¹⁰基(但し、R¹⁰は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示す。)で置換されていてもよい、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基、又は水素原子である。R⁶は単結合又は-C(=O)-O-基である。R⁷はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。式(h2-2)中、R⁸はフッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R¹⁰基、-O-C(=O)-R¹⁰基、又は-C(=O)-O-R¹⁰基(但し、R¹⁰は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示す。)で置換されていてもよい、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。]

10

【請求項8】

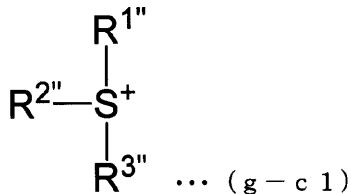
露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有する請求項1~7のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項9】

20

前記M⁺が、下記一般式(g-c1)で表される有機カチオンである請求項1~8のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【化8】



30

[式(g-c1)中、R^{1''}~R^{3''}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^{1''}~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。]

【請求項10】

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を有する重合体を含有する請求項1~9のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項11】

支持体上に、請求項1~10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、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。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し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。レジスト膜の露光部が

50

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、露光部が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

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

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）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（高エネルギー）のEUV（極紫外線）や、EB（電子線）、X線などについても検討が行われている。

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

このような要求を満たすレジスト材料として、従来、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、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。

【0003】

化学増幅型レジスト組成物において使用される基材成分としては、樹脂（ベース樹脂）が一般的に用いられている。

たとえば現像液としてアルカリ現像液を用いるアルカリ現像プロセスにてポジ型のレジストパターンを形成するための化学増幅型レジスト組成物としては、酸発生剤成分と、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂成分と、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增大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。そのためアルカリ現像することにより、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。

前記樹脂成分としては、一般的に、酸の作用により樹脂の極性が增大するものが用いられている。極性が增大すると、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する一方で、有機溶剤に対する溶解性は低下する。そのため、アルカリ現像プロセスでなく、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いた溶剤現像プロセスを適用すると、露光部では、相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、該溶剤現像プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。このようにネガ型のレジストパターンを形成する溶剤現像プロセスをネガ型現像プロセスということがある（たとえば特許文献1参照）。

【0004】

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用される化学増幅型レジスト組成物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2参照）。

ベース樹脂は、リソグラフィ特性等の向上のために、複数の構成単位を有している。たとえば前記酸の作用により樹脂の極性が增大する樹脂成分の場合、通常、酸発生剤成分から発生した酸の作用により分解して極性が增大する酸分解性基を有する構成単位を有し、その他、水酸基等の極性基を有する構成単位、ラクトン構造を有する構成単位等を有するものが用いられている。

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

【0005】

10

20

30

40

50

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、レジスト材料としては、酸分解性基を有する構成単位を有する樹脂と、一般式 (i) : $R^{101} - R^{102} - N^+ - S(=O)_2 - R^{103} - Z^+$ [式中、 R^{101} は水素原子、水素原子の一部若しくは全部がフッ素原子、ヒドロキシル基、 $-OR^{100}$ 基、 $-OCOR^{100}$ 基、若しくは $-COOR^{100}$ 基 (但し、 R^{100} は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状若しくは環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示す。)] で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状の1価の炭化水素基又は炭素数3~20の環状若しくは環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示し、 R^{102} は単結合又は $-O-(C=O)-$ 基を示し、 R^{103} は水素原子の一部若しくは全部がフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状の1価の炭化水素基又は炭素数3~20の環状若しくは環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示し、 Z^+ はオニウムカチオンを示す。] で表される化合物 (以下「化合物 (i)」という) と、を含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている (特許文献3参照)。

10

レジスト膜の未露光部における化合物 (i) は、酸発生剤等より発生する酸とイオン交換反応を行い、酸の拡散現象を抑制する作用を有し、露光部における化合物 (i) は、分解することで、酸発生剤等より発生する酸に対しての塩基性を失う。これにより、特許文献3に記載された感放射線性樹脂組成物によれば、リソグラフィー特性、レジストパターン形状等の向上が図られる、とされている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2008-292975号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【特許文献3】国際公開第2010/147079号パンフレット

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献3に記載された感放射線性樹脂組成物においては、当該樹脂組成物を調製して一定の期間保存されることにより、保存前後で形成されるレジストパターンの寸法が異なるという問題がある。

一方、レジストパターンの微細化がますます進み、レジスト材料には、良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状がこれまで以上に求められる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、経時の影響による寸法変動が抑制されると共に、リソグラフィー特性とレジストパターン形状に優れたレジスト組成物及び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。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

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、下記の一般式 (g1) で表される1価の基又は一般式 (g2) で表される1価の基を有する化合物 (G) と、下記の一般式 (h1) で表される1価の基又は一般式 (h2) で表される1価の基を有する化合物 (H) とを含有することを特徴とするレジスト組成物である。

【0010】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、経時の影響による寸法変動が抑制されると共に、リソグラフィ特性とレジストパターン形状に優れたレジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、前記の一般式 (g 1) で表される一価の基又は一般式 (g 2) で表される一価の基を有する化合物 (G) (以下「 (G) 成分」ともいう。) と、前記の一般式 (h 1) で表される一価の基又は一般式 (h 2) で表される一価の基を有する化合物 (H) (以下「 (H) 成分」ともいう。) とを含有する。

本発明における (G) 成分及び (H) 成分は、それぞれ、基材成分として、又は基材成分と共に配合される添加剤として用いることができる。

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であってレジスト膜を構成する主成分であり、好ましくは分子量が 5 0 0 以上の有機化合物をいう。該有機化合物の分子量が 5 0 0 以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

基材成分として用いられる有機化合物は、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 5 0 0 以上 4 0 0 0 未満のものが用いられる。本明細書において「低分子化合物」という場合は、分子量が 5 0 0 以上 4 0 0 0 未満の非重合体を示す。

重合体としては、通常、分子量が 1 0 0 0 以上のものが用いられる。本明細書および特許請求の範囲において「樹脂」という場合、分子量が 1 0 0 0 以上の重合体を示す。重合体の分子量としては、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 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。

【 0 0 1 6 】

基材成分と共に配合される添加剤として (G) 成分及び (H) 成分を用いる場合、本発明のレジスト組成物としては、(G) 成分及び (H) 成分に加えて、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」ともいう。) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) (以下「 (B) 成分」ともいう。) とを含有するもの (以下このレジスト組成物を「第一の実施形態」という。) が挙げられる。

基材成分 ((A) 成分) として (G) 成分及び (H) 成分の一方又は両方を用いる場合、本発明のレジスト組成物としては、基材成分 ((A) 成分) としての (G) 成分と、添加剤としての (H) 成分と、(B) 成分とを含有するもの (以下このレジスト組成物を「第二の実施形態」という。) ; 基材成分 ((A) 成分) としての (H) 成分と、添加剤としての (G) 成分と、(B) 成分とを含有するもの (以下このレジスト組成物を「第三の実施形態」という。) ; 基材成分 ((A) 成分) としての (G) 成分と、基材成分 ((A) 成分) としての (H) 成分と、(B) 成分とを含有するもの (以下このレジスト組成物を「第四の実施形態」という。) が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

かかる第一～第四の実施形態のレジスト組成物を用いてレジスト膜をそれぞれ形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部にて (B) 成分から酸が発生し、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する一方で、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、該レジスト膜を現像すると、当該レジスト組成物がポジ型の場合は露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、当該レジスト組成物がネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

その際、レジスト膜の未露光部における (G) 成分は、(B) 成分から発生する酸とイオン交換反応を行い、酸の拡散現象を抑制する作用を奏し、露光部における (G) 成分は

、露光により分解することで、(B)成分から発生する酸に対しての塩基性を失う。これにより、リソグラフィ特性、レジストパターン形状等の向上が図られる。

(H)成分は、主として、レジスト組成物の経時保存安定性の向上に寄与する。

【0018】

本発明のレジスト組成物は、上述した第一～第四の実施形態に限定されず、

基材成分((A)成分)として同一の共重合体内に(G)成分から誘導される構成単位と(H)成分から誘導される構成単位とを有する共重合体と、(B)成分とを含有するもの(以下このレジスト組成物を「第五の実施形態」という。);添加剤としての(G)成分と、添加剤としての(H)成分と、露光により酸を発生し得る(A)成分とを含有するもの(以下このレジスト組成物を「第六の実施形態」という。)なども挙げられる。

10

【0019】

本明細書においては、露光部が溶解除去されてポジ型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、未露光部が溶解除去されるネガ型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、ポジ型レジスト組成物であってもよく、ネガ型レジスト組成物であってもよい。また、本発明のレジスト組成物は、レジストパターン形成時の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、該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用であってもよい。

【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レジストパターンを形成する(または溶剤現像プロセスにおいてポジ型レジスト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、好ましくは、アルカリ現像液に可溶性の基材成分(以下「アルカリ可溶性基材成分」という。)が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。アルカリ可溶性基材成分としては、通常、樹脂(アルカリ可溶性樹脂)が用いられる。

20

アルカリ可溶性基材成分は、通常、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等のアルカリ可溶性基を有しており、架橋剤成分としては、メチロール基、アルコキシメチル基等の、酸の作用により該アルカリ可溶性基と反応し得る反応性基を有するものが用いられる。そのため、かかるレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部にたとえば(B)成分から酸が発生し、該酸の作用によりアルカリ可溶性基材成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、アルカリ可溶性基材成分のアルカリ可溶性基の減少およびそれに伴う極性の低下、分子量の増大等が生じ、その結果、アルカリ現像液に対する溶解性が減少(有機系現像液に対する溶解性が増大)する。そのため、レジストパターンの形成において、当該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(有機系現像液に対して可溶性)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(有機系現像液に対して難溶性)のまま変化しないため、アルカリ現像液で現像することによりネガ型レジストパターンが形成できる。また、このとき現像液として有機系現像液を用いると、ポジ型のレジストパターンが形成できる。

30

架橋剤成分としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤、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。

40

なお、アルカリ可溶性基材成分が自己架橋性を有する場合(たとえばアルカリ可溶性基材成分が、酸の作用によりアルカリ可溶性基と反応し得る基を有する場合)は、必ずしも架橋剤成分は配合しなくてもよい。

【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レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型レジスト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、好ましくは、酸の作用により極性が増大する基材成分(

50

以下「(A0)成分」ともいう。)が用いられる。(A0)成分は露光前後で極性が変化するため、(A0)成分を用いることにより、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。

つまり、アルカリ現像プロセスを適用する場合、(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、露光によりたとえば(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が增大してアルカリ現像液に対する溶解性が增大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該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レジストパターンが形成できる。一方、溶剤現像プロセスを適用する場合、(A0)成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光によりたとえば(B)成分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、ネガ型レジストパターンが形成できる。

10

【0022】

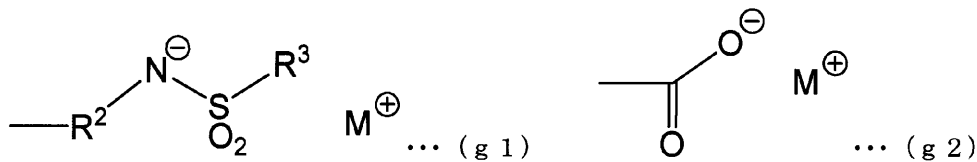
<(G)成分>

(G)成分は、下記の一般式(g1)で表される一価の基又は一般式(g2)で表される一価の基を有する化合物である。

20

【0023】

【化3】



30

[式(g1)中、R²は単結合又は-C(=O)-O-基である。但し、R²が単結合の場合、式中のN⁻が-C(=O)-基に結合するものは(G)成分には含まれないものとする。R³はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。M⁺はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

【0024】

前記式(g1)中、R²は、単結合又は-C(=O)-O-基であり、単結合であることが好ましい。但し、R²が単結合の場合、(G)成分には、式中のN⁻が-C(=O)-基に結合するもの(-N⁻-C(=O)-基を有するもの)は含まれない。

40

R³における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基について、炭素数は1~10であり、1~5が好ましく、1~3がより好ましい。R³における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。

R³における、環状の1価の炭化水素基について、炭素数は3~20であり、3~12であることが好ましい。R³における、環状の1価の炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙

50

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

R³における、環状の部分構造を有する1価の炭化水素基としては、環状の炭化水素が直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基の末端に結合した基、環状の炭化水素が直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。当該環状の部分構造は、その炭素数が3～20であり、好ましくは3～12であり、上述した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、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。

R³における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、環状の1価の炭化水素基、環状の部分構造を有する1価の炭化水素基は、それぞれ、当該炭化水素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ていてもよく、置換されていなくてもよい。また、フッ素原子以外の置換基で置換されていてもよく、当該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、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。

【0025】

前記式(g1)、(g2)中、M⁺は、それぞれ独立に有機カチオンである。

M⁺の有機カチオンは、特に限定されず、なかでも、従来のレジスト組成物に配合されている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有機カチオンが好適なものとして挙げられる。

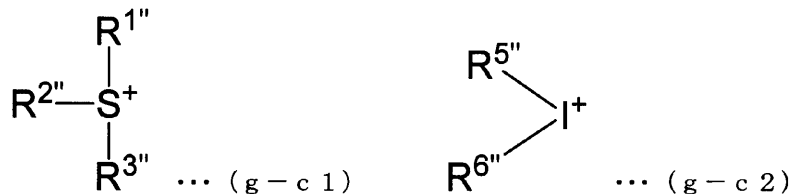
かかるカチオン部としては、スルホニウムイオン又はヨードニウムイオンが好ましく、スルホニウムイオンが特に好ましい。

【0026】

M⁺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(g-c1)又は一般式(g-c2)で表される有機カチオンが挙げられる。

【0027】

【化4】



[式(g-c1)中、R^{1''}～R^{3''}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^{1''}～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。式(g-c2)中、R^{5''}～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。]

【0028】

前記式(g-c1)中、R^{1''}～R^{3''}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^{1''}～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。

また、リソグラフィ特性とレジストパターン形状がより向上することから、R^{1''}～R^{3''}のうち、少なくとも1つはアリール基であることが好ましく、R^{1''}～R^{3''}のうち、2つ以上がアリール基であることがより好ましく、R^{1''}～R^{3''}のすべてがアリール基であることが特に好ましい。

【0029】

R^{1''}～R^{3''}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

10

20

30

40

50

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、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、アリール基、アルコシアルキルオキシ基、アルコシカルボニルアルキルオキシ基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 等で置換された置換アリール基等が挙げられる。R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}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。

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。

R^{1''}~R^{3''}の置換アリール基における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。

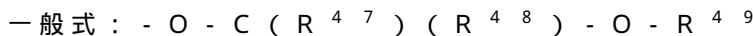
置換アリール基における置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基であることが最も好ましい。

置換アリール基における置換基としての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置換基としての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。

【0030】

置換アリール基におけるアルコシアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R⁴⁷、R⁴⁸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、R⁴⁹はアルキル基である。]で表される基が挙げられる。

R⁴⁷、R⁴⁸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。

R⁴⁷、R⁴⁸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。

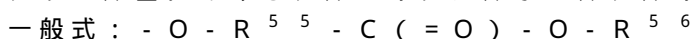
R⁴⁹のアルキル基としては、好ましくは炭素数が1~15であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R⁴⁹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。

R⁴⁹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。

【0031】

置換アリール基におけるアルコシカルボニルアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R⁵⁵は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、R⁵⁶は第3級アルキル基である。]で表される基が挙げられる。

R⁵⁵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

10

20

30

40

50

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。

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。

10

さらに、前記一般式：-O-R^{5 5}-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、アルキル基、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}'におけるアルキル基は、前記R^{4 9}のアルキル基と同様のものが挙げられる。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。

20

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。

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(B)成分についての説明の中で例示する、式(L1)~(L6)、(S1)~(S4)で表される基等が挙げられる。

30

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。

【0032】

-C(=O)-O-R⁶'、-O-C(=O)-R⁷'、-O-R⁸'における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。

40

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。

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。

50

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、i s o - プロポキシ基、n - ブトキシ基、t e r t - ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記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。

R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}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；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。

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ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基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、低級アルキル基等が挙げられる。

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。

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。

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。

R^{7'}、R^{8'}においては、上記のなかでも、リソグラフィ特性、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。

【 0 0 3 3 】

R^{1''} ~ R^{3''} 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 0 3 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。

【0035】

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。

10

【0036】

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。

【0037】

前記式 (g - c 1) で表される化合物におけるカチオン部の具体例としては、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-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウム、モノフェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルモノメチルスルホニウム、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウム、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウム、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウム、1-フェニルテトラヒドロチオフェニウム、1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム、1-フェニルテトラヒドロチオピラニウム、1-(4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウム等が挙げられる。

20

30

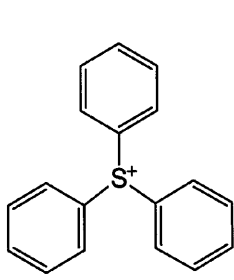
40

【0038】

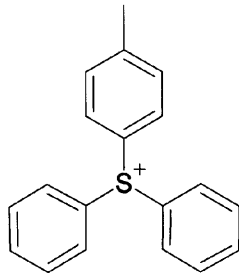
また、前記式 (g - c 1) で表される化合物におけるカチオン部のなかで好適なものとして、具体的には以下に示すものが挙げられる。

【0039】

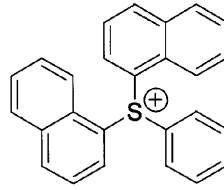
【化5】



(g-c1-1)



(g-c1-2)

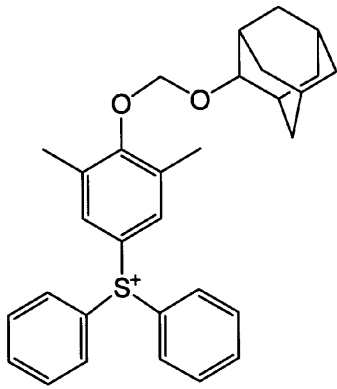


(g-c1-3)

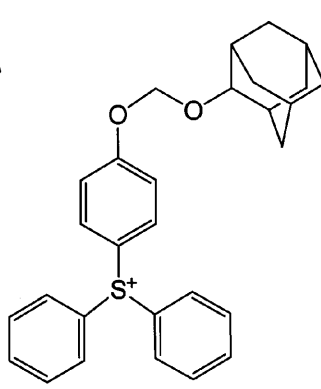
10

【0040】

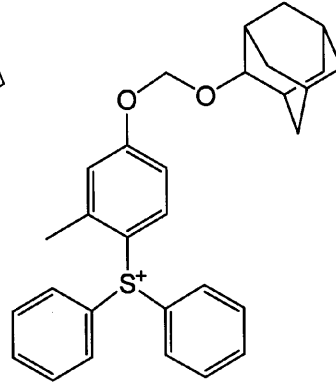
【化6】



(g-c1-4)



(g-c1-5)



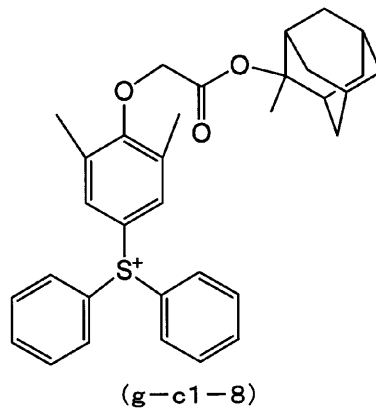
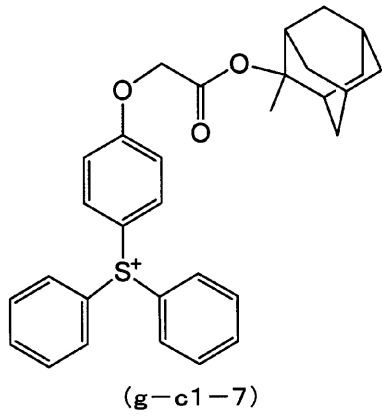
(g-c1-6)

20

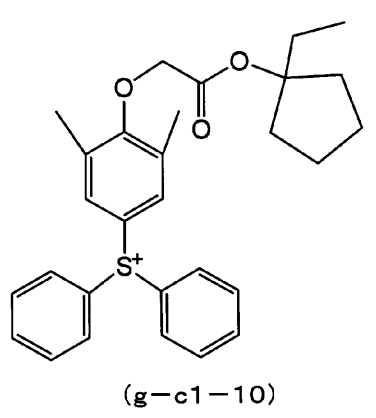
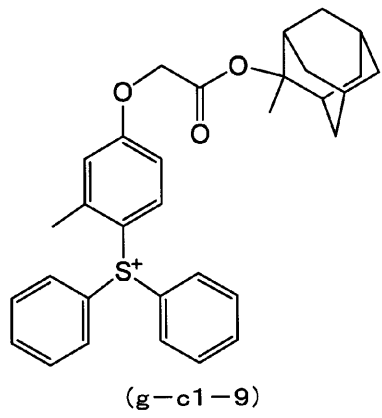
【0041】

30

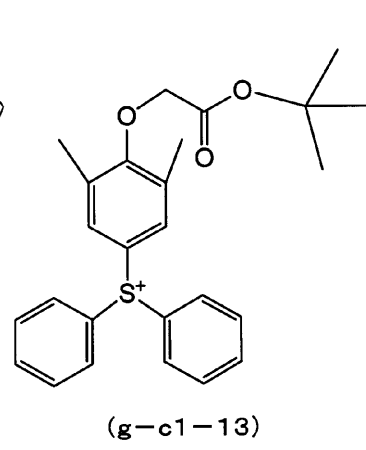
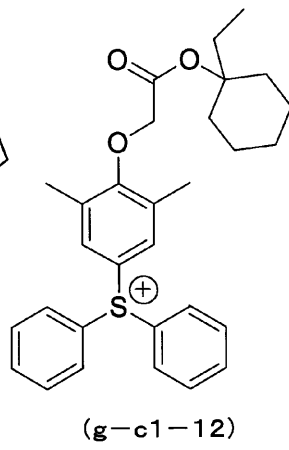
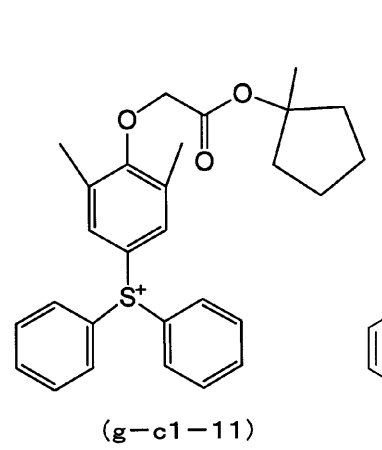
【化 7】



10



20

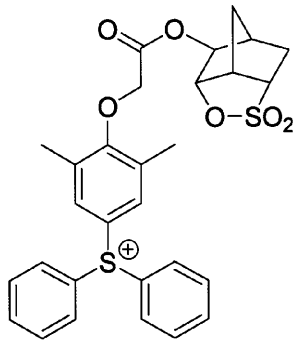


30

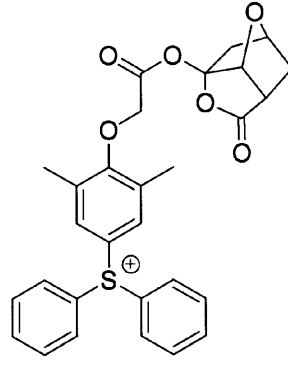
【 0 0 4 2 】

40

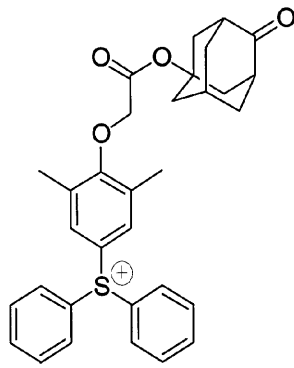
【化 8】



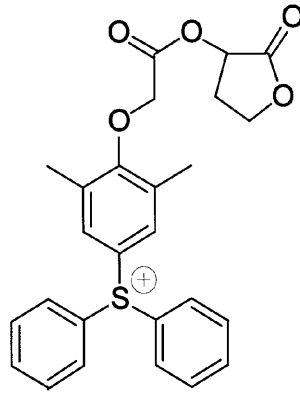
(g-c1-14)



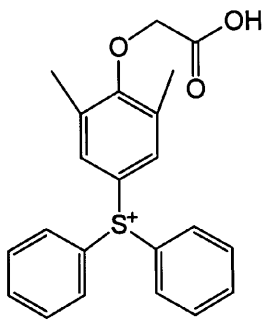
(g-c1-15)



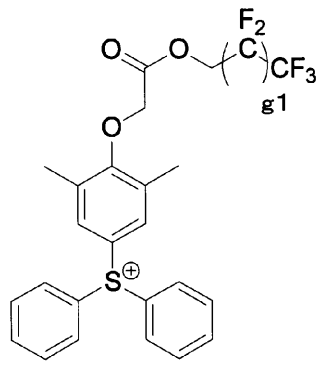
(g-c1-16)



(g-c1-17)



(g-c1-18)



(g-c1-19)

10

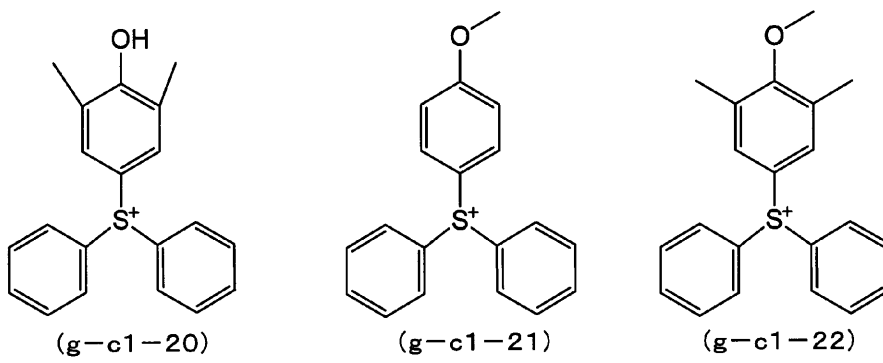
20

30

[式中、g 1 は繰返し数を示し、1 ~ 5 の整数である。]
 【 0 0 4 3 】

40

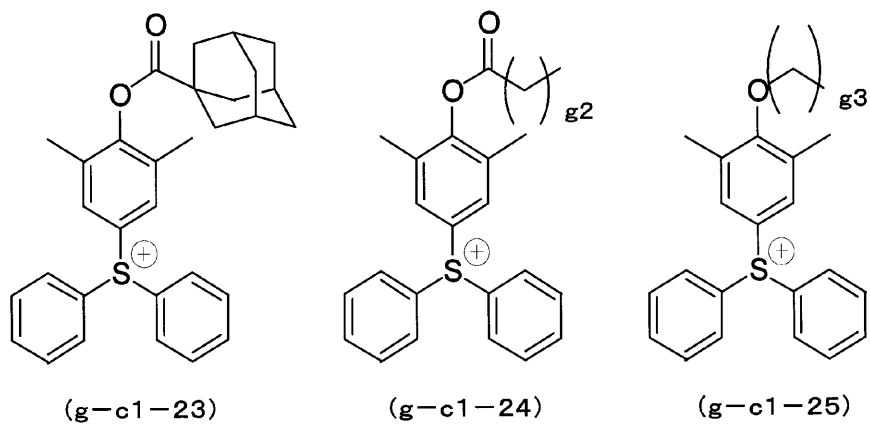
【化 9】



10

【 0 0 4 4 】

【化 1 0】



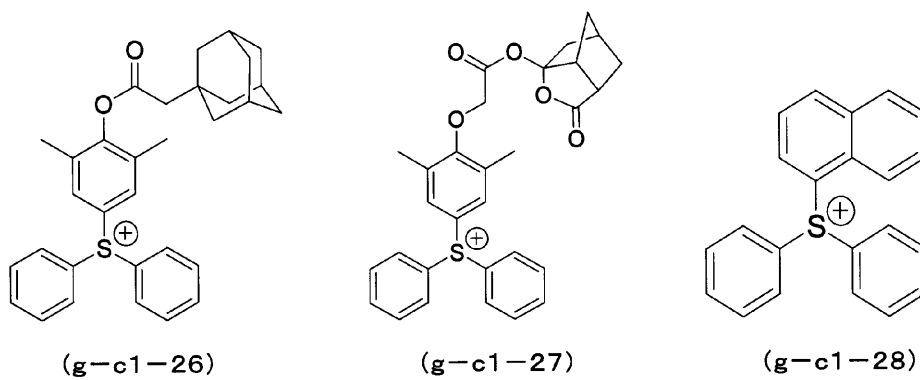
20

[式中、g 2、g 3 は繰返し数を示し、g 2 は 0 ~ 2 0 の整数であり、g 3 は 0 ~ 2 0 の整数である。]

【 0 0 4 5 】

30

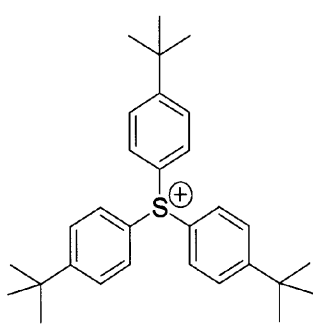
【化 1 1】



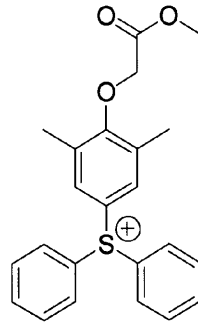
40

【 0 0 4 6 】

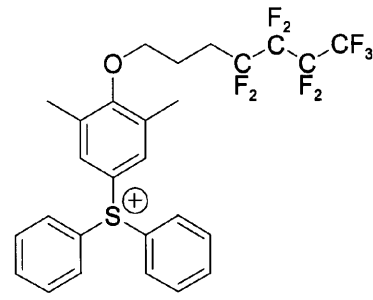
【化 1 2】



(g-c1-29)



(g-c1-30)

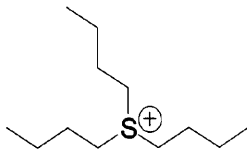


(g-c1-31)

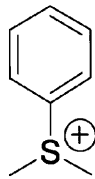
10

【0047】

【化 1 3】



(g-c1-32)



(g-c1-33)

20

【0048】

前記式 (g - c 2) 中、R⁵ " ~ R⁶ " 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。

R⁵ " ~ R⁶ " のうち、少なくとも1つはアリール基であることが好ましく、R⁵ " ~ R⁶ " のいずれもアリール基であることが特に好ましい。

R⁵ " ~ R⁶ " のアリール基としては、R¹ " ~ R³ " のアリール基と同様のものが挙げられる。 30

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

R⁵ " ~ R⁶ " のアルケニル基としては、R¹ " ~ R³ " 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、R⁵ " ~ R⁶ " は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

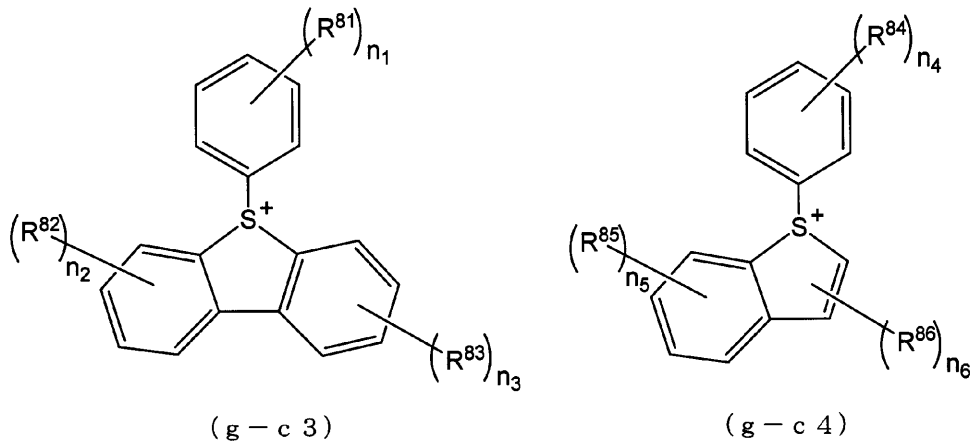
前記式 (g - c 2) で表されるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。

【0049】

また、M⁺ 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 (g - c 3) 又は一般式 (g - c 4) で表されるカチオンも挙げられる。 40

【0050】

【化 1 4】



10

【式中、 $R^{81} \sim R^{86}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、 n_6 は 0 ~ 2 の整数である。】

【0051】

$R^{81} \sim R^{86}$ において、アルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

20

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

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

$R^{81} \sim R^{86}$ 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 $R^{81} \sim R^{86}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

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

30

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

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

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_6 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

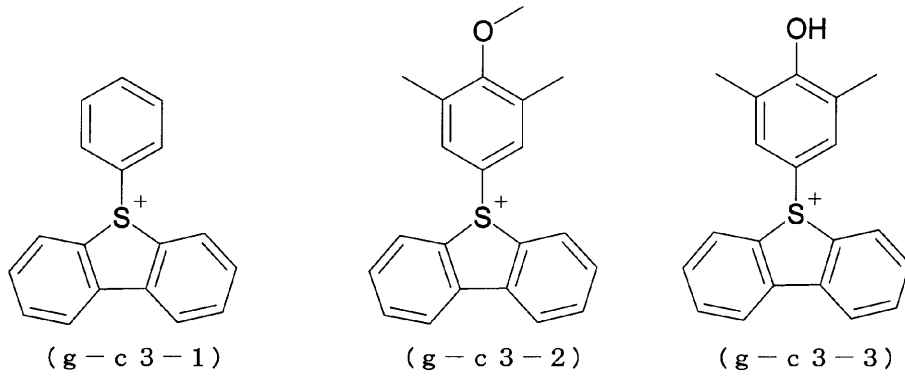
【0052】

前記式 (g - c 3) 又は式 (g - c 4) で表される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。

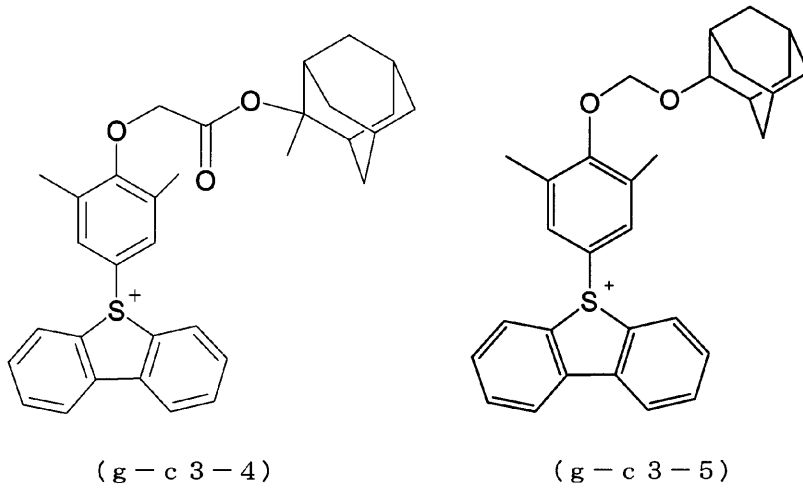
【0053】

40

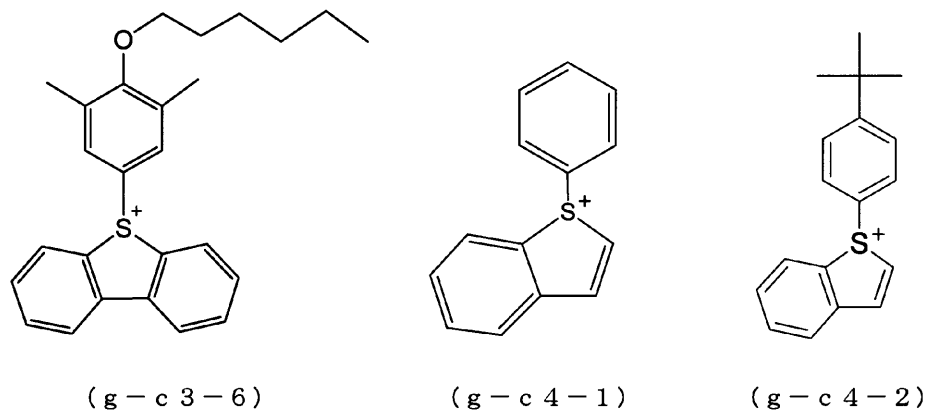
【化 1 5】



10



20



30

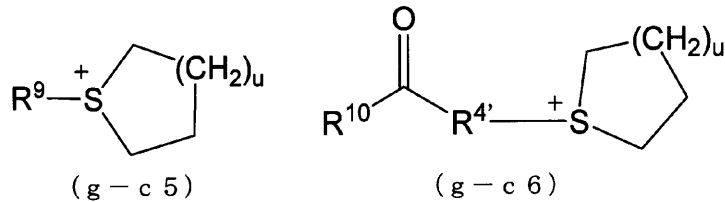
40

【0054】

また、 M^+ 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(g-c 5)又は一般式(g-c 6)で表されるカチオンも挙げられる。

【0055】

【化 16】



【0056】

10

式 (g-c5)、(g-c6) 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、オキソ基 (=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 、前記一般式： $-O-R^{55}-C(=O)-O-R^{56}$ 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。

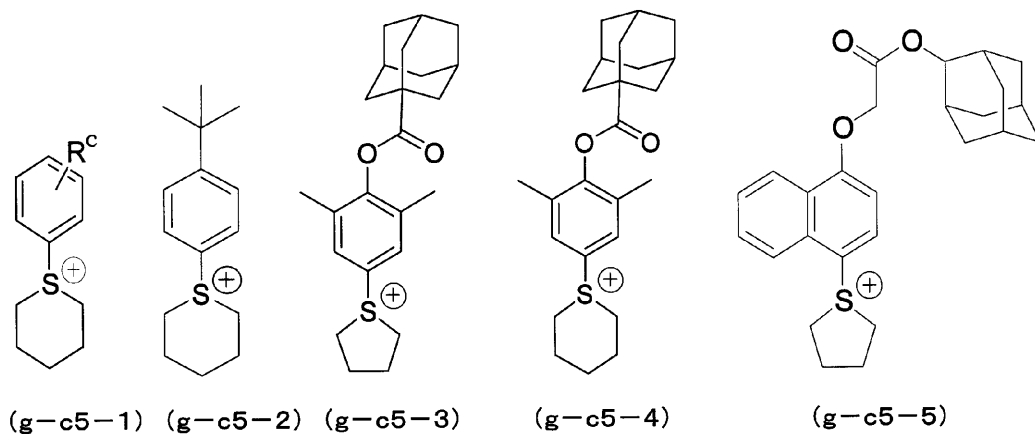
u は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

20

前記式 (b-7) 又は式 (b-8) で表される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。式中、 R^c は、上記置換アリール基についての説明のなかで例示した置換基 (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、オキソ基 (=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$) である。

【0057】

【化 17】

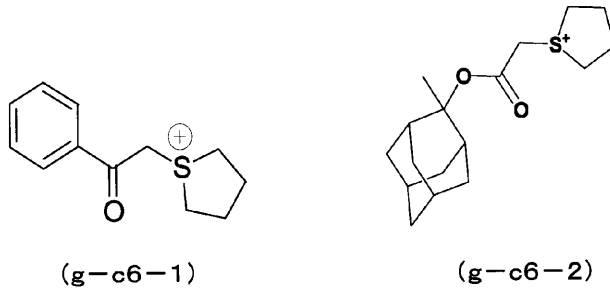


30

40

【0058】

【化18】



10

【0059】

上記のなかでも、 M^+ の有機カチオンとしては、レジスト組成物に配合した際、より良好なリソグラフィ特性とレジストパターン形状が得られやすいことから、前記一般式(g-c1)で表される有機カチオンが最も好ましい。

【0060】

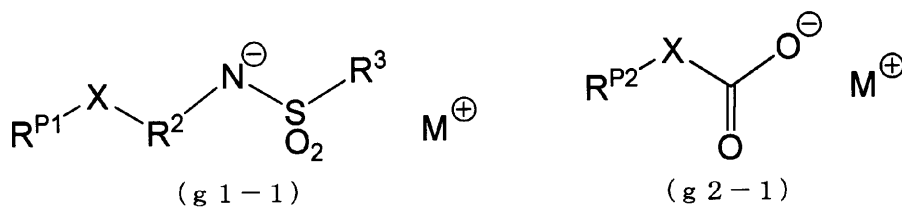
(G)成分として具体的には、下記の一般式(g1-1)で表される化合物(G_m-1)、一般式(g2-1)で表される化合物(G_m-2)、一般式(g1-2)で表される化合物(G_m-3)、一般式(g2-2)で表される化合物(G_m-4)等の低分子化合物成分が挙げられる。

また、(G)成分としては、前記の化合物(G_m-1)及び化合物(G_m-2)からなる群より選択される少なくとも一種の化合物から誘導される構成単位(g')を有する樹脂成分なども挙げられる。

20

【0061】

【化19】



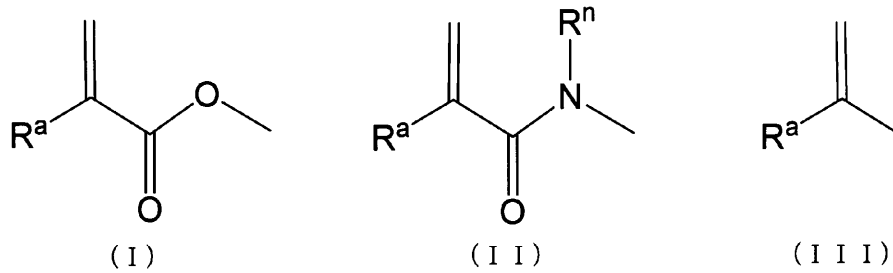
30

[式(g1-1)中、 R^{P1} は下記の一般式(I)又は一般式(II)のいずれかで表される1価の基である。 R^2 は単結合又は $-C(=O)-O-$ 基である。但し、 R^2 が単結合の場合、式中の N^- が $-C(=O)-$ 基に結合するものは(G)成分には含まれないものとする。 R^3 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。式(g2-1)中、 R^{P2} は下記一般式(I)~(III)のいずれかで表される1価の基である。Xはそれぞれ独立に単結合又は2価の連結基を示す。 M^+ はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

40

【0062】

【化 2 0】

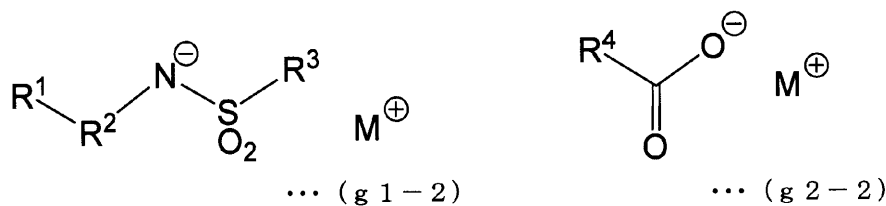


10

[式 (I) ~ (III) 中、 R^a 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であり、 R^n は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。]

【0063】

【化 2 1】



20

[式 (g 1 - 2) 中、 R^1 はフッ素原子、ヒドロキシ基、 $-O-R^{10}$ 基、 $-NH-C(=O)-R^{10}$ 基、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 基、又は $-C(=O)-O-R^{10}$ 基 (但し、 R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基、又は水素原子である。 R^2 は単結合又は $-C(=O)-O-$ 基である。但し、 R^2 が単結合の場合、式中の N^- が $-C(=O)-$ 基に結合するものは (G) 成分には含まれないものとする。 R^3 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。式 (g 2 - 2) 中、 R^4 はフッ素原子、ヒドロキシ基、 $-O-R^{10}$ 基、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 基、又は $-C(=O)-O-R^{10}$ 基 (但し、 R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。 M^+ はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

30

40

【0064】

[化合物 (Gm - 1)]

化合物 (Gm - 1) は、上記一般式 (g 1 - 1) で表される化合物である。

式 (g 1 - 1) 中、 R^{p1} は、上記の一般式 (I) 又は一般式 (II) のいずれかで表される 1 価の基である。

式 (I)、(II) 中、 R^a 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である。 R^a における炭素数 1 ~ 5 のアルキル基は、直鎖状又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。R^aにおける炭素数1~5のハロゲン化アルキル基は、上記「R^aにおける炭素数1~5のアルキル基」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。R^a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。

式(II)中、Rⁿは、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である。

【0065】

式(g1-1)中、Xは、単結合又は2価の連結基を示す。

Xにおける2価の連結基は、特に限定されず、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

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置換基(水素原子以外の基または原子)で置換されていることを意味する。

該炭化水素基は、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。

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。

前記Xにおける2価の炭化水素基としての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。

該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。

【0066】

前記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、1~6がより好ましく、1~4がさらに好ましく、1~3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基[-CH₂-]、エチレン基[-(CH₂)₂-]、トリメチレン基[-(CH₂)₃-]、テトラメチレン基[-(CH₂)₄-]、ペンタメチレン基[-(CH₂)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(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；-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂-CH₂-等のアルキルエチレン基；-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等のアルキルトリメチレン基；-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-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。

前記直鎖状または分岐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。

【0067】

前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基(脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基)、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐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。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

前記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。

前記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、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い

10

20

30

40

50

。該モノシクロアルカンとしては炭素数 3 ~ 6 のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、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は炭素数 7 ~ 12 のものが好ましく、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。

前記脂環式炭化水素基は、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。

【0068】

前記 X における 2 価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。 10

該芳香族炭化水素基は、炭素数が 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 ~ 10 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。

芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環；等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を 2 つ除いた基（アリーレン基）；前記芳香族炭化水素環から水素原子を 1 つ除いた基（アリール基）の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（たとえば、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におけるアリール基から水素原子をさらに 1 つ除いた基）；等が挙げられる。前記アルキレン基（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。 20

前記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。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香族炭化水素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。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。 30

前記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。

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

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。 40

前記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。 40

【0069】

前記 X の「ヘテロ原子を含む 2 価の連結基」におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

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 -、- NH - C (= O) -、= N -、一般式 - Y^{2 1} - O - Y^{2 2} -、- [Y^{2 1} - C (= O) - O]_m、- Y^{2 2} - または - Y^{2 1} - O - C (= O) - Y^{2 2} - で表され 50

る基 [式中、 $Y^{2\ 1}$ および $Y^{2\ 2}$ 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り、O は酸素原子であり、 m' は 0 ~ 3 の整数である。] 等が挙げられる。

X が -NH- の場合、その H はアルキル基、アリアル基 (芳香族基) 等の置換基で置換されていてもよい。該置換基 (アルキル基、アリアル基等) は、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 であることが特に好ましい。

式 - $Y^{2\ 1} - O - Y^{2\ 2} -$ 、 $- [Y^{2\ 1} - C (= O) - O]_m - Y^{2\ 2} -$ または $- Y^{2\ 1} - O - C (= O) - Y^{2\ 2} -$ 中、 $Y^{2\ 1}$ および $Y^{2\ 2}$ 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。該 2 価の炭化水素基としては、前記で X における「置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

$Y^{2\ 1}$ 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 1 ~ 5 の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

$Y^{2\ 2}$ 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、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該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。

式 - $[Y^{2\ 1} - C (= O) - O]_m - Y^{2\ 2} -$ で表される基において、 m' は 0 ~ 3 の整数であり、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、1 が特に好ましい。つまり、式 - $[Y^{2\ 1} - C (= O) - O]_m - Y^{2\ 2} -$ で表される基としては、式 - $Y^{2\ 1} - C (= O) - O - Y^{2\ 2} -$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 - $(CH_2)_a - C (= O) - O - (CH_2)_b -$ で表される基が好ましい。該式中、 a' は、1 ~ 10 の整数であり、1 ~ 8 の整数が好ましく、1 ~ 5 の整数がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましく、1 が最も好ましい。 b' は、1 ~ 10 の整数であり、1 ~ 8 の整数が好ましく、1 ~ 5 の整数がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましく、1 が最も好ましい。

ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合またはエステル結合を含む基、が好ましく、前記式 - $Y^{2\ 1} - O - Y^{2\ 2} -$ 、 $- [Y^{2\ 1} - C (= O) - O]_m - Y^{2\ 2} -$ または $- Y^{2\ 1} - O - C (= O) - Y^{2\ 2} -$ で表される基がより好ましい。

【0070】

上記のなかでも、X の 2 価の連結基としては、特に、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、又はヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。これらの中でも、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が好ましく、直鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基がより好ましい。

【0071】

式 (g1-1) 中、 R^2 、 R^3 及び M^+ は、前記式 (g1) 中の R^2 、 R^3 及び M^+ とそれぞれ同様である。

【0072】

以下に、化合物 (Gm-1) の具体例を例示する。

【0073】

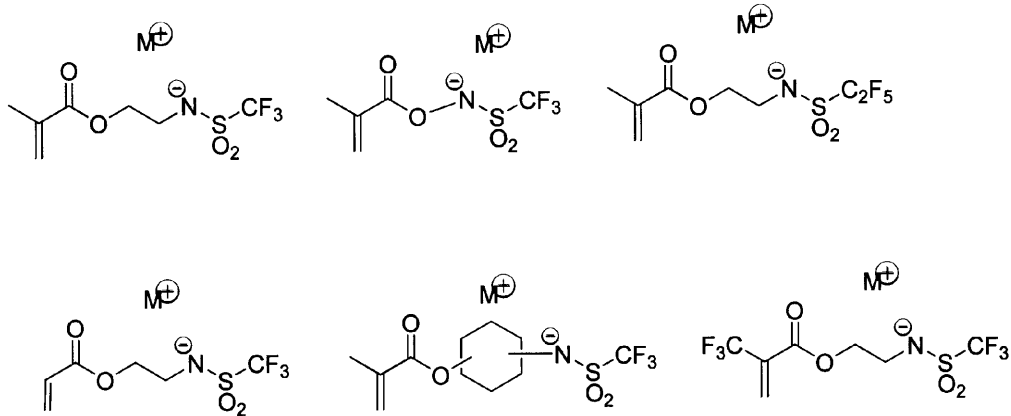
10

20

30

40

【化 2 2】



10

【0074】

[化合物 (Gm - 2)]

化合物 (Gm - 2) は、上記一般式 (g 2 - 1) で表される化合物である。

式 (g 2 - 1) 中、 R^{P2} は、上記一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される 1 価の基である。 R^a 、 R^n については、前記と同様である。

20

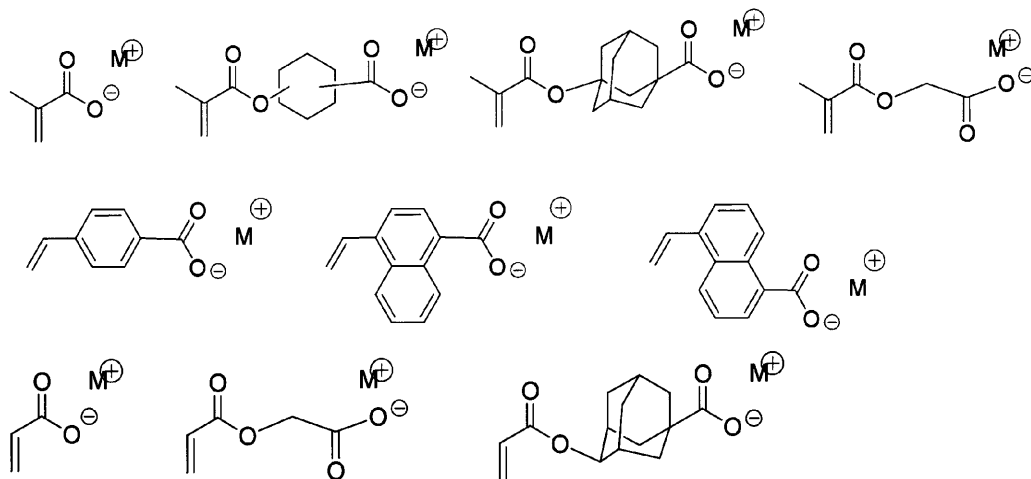
式 (g 2 - 1) 中、 X 及び M^+ は、前記式 (g 1 - 1) 中の X 及び M^+ とそれぞれ同様である。 R^{P2} が上記一般式 (III) で表される 1 価の基である場合、 X における 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が好ましく、アリーレン基がより好ましい。

【0075】

以下に、化合物 (Gm - 2) の具体例を例示する。

【0076】

【化 2 3】



30

40

【0077】

[化合物 (Gm - 3)]

化合物 (Gm - 3) は、上記一般式 (g 1 - 2) で表される化合物である。

式 (g 1 - 2) 中、 R^1 は、フッ素原子、ヒドロキシ基、 $-O-R^{10}$ 基、 $-NH-C(=O)-R^{10}$ 基、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 基、又は $-C(=O)-O-R^{10}$ 基 (但し、 R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3

50

～20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示す。)で置換されていてもよい、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基、又は水素原子である。

R¹⁰における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基について、炭素数は1～10であり、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。R¹⁰における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。

R¹⁰における、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基は、前記式(g1)中のR³における、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基とそれぞれ同様である。

【0078】

R¹における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基について、炭素数は1～20であり、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。但し、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。

R¹における、直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、i-トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、i-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、イコシル基等が挙げられる。

R¹における、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基は、前記式(g1)中のR³における、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基とそれぞれ同様のものが挙げられる。加えて、当該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよい。芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は5～20であることが好ましく、6～15がより好ましく、6～12が特に好ましい。但し、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；当該アリール基又は当該アリールアルキル基から1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。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。

【0079】

該芳香族炭化水素基は、フッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R¹⁰基、-NH-C(=O)-R¹⁰基、-O-C(=O)-R¹⁰基、又は-C(=O)-O-R¹⁰基以外に、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

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

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、フッ素原子以外のハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、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ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。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塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子で置換された基が挙げられる。

【0080】

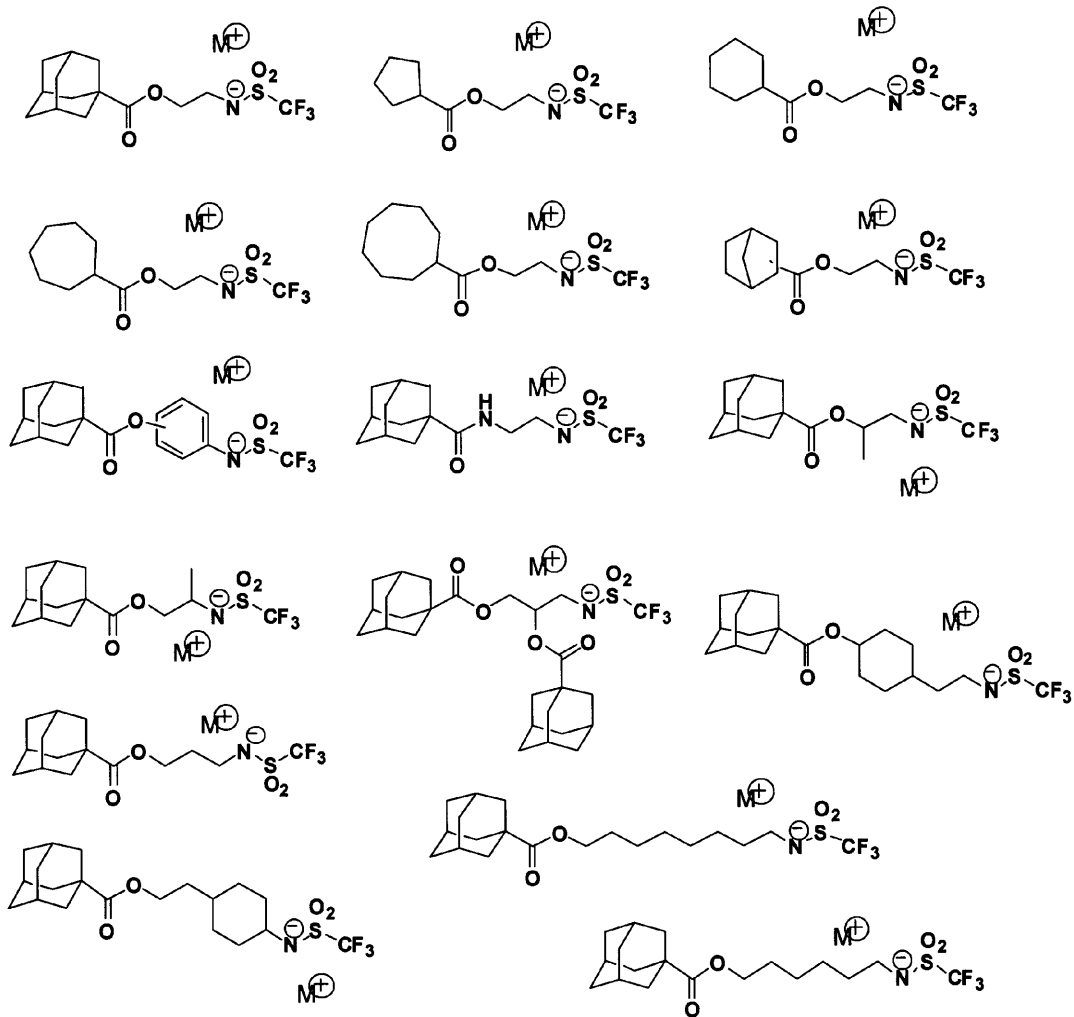
式 (g 1 - 2) 中、 R^2 、 R^3 及び M^+ は、前記式 (g 1) 中の R^2 、 R^3 及び M^+ とそれぞれ同様である。

【0081】

以下に、化合物 (G m - 3) の具体例を例示する。

【0082】

【化 2 4】



10

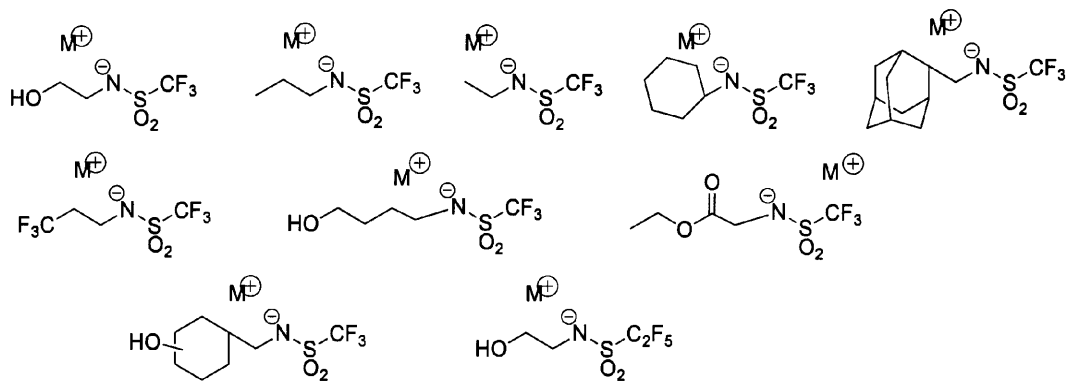
20

30

40

【0083】

【化 2 5】



10

【 0 0 8 4】

[化合物 (G m - 4)]

化合物 (G m - 4) は、上記一般式 (g 2 - 2) で表される化合物である。

式 (g 2 - 2) 中、 R^4 は、フッ素原子、ヒドロキシ基、 $-O-R^{10}$ 基、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 基、又は $-C(=O)-O-R^{10}$ 基 (但し、 R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基であり、前記式 (g 1 - 2) 中の R^1 と同様である。

20

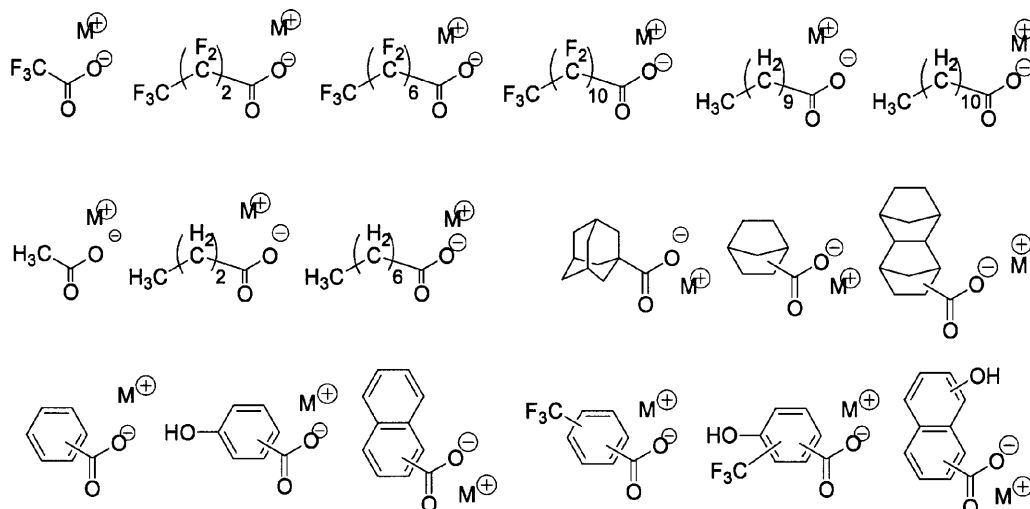
式 (g 2 - 2) 中、 M^+ は、前記式 (g 1) 中の M^+ と同様である。

【 0 0 8 5】

以下に、化合物 (G m - 4) の具体例を例示する。

【 0 0 8 6】

【化 2 6】



30

40

【 0 0 8 7】

上述した化合物 (G m - 1)、化合物 (G m - 2)、化合物 (G m - 3) 及び化合物 (

50

G m - 4) 等の低分子化合物成分は、レジスト組成物において、基材成分と共に配合される添加剤として用いることができる。

レジスト組成物中、かかる添加剤としての (G) 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。

添加剤としての (G) 成分は、化合物 (G m - 1)、化合物 (G m - 2)、化合物 (G m - 3) 及び化合物 (G m - 4) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。

レジスト組成物中、添加剤としての (G) 成分の含有量は、レジスト組成物の基材成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 ~ 2 0 質量部が好ましく、1 . 0 ~ 1 5 質量部がより好ましく、1 . 5 ~ 1 0 質量部が特に好ましい。

(G) 成分の含有量が上記範囲内であることにより、酸の拡散制御の効果がより高まり、また、未露光部と露光部におけるコントラストが良好になるため、リソグラフィ特性又はレジストパターン形状がより良好となる。

【 0 0 8 8 】

[構成単位 (g ') を有する樹脂成分]

構成単位 (g ') は、前記の化合物 (G m - 1) 及び化合物 (G m - 2) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物から誘導される構成単位である。

以下、構成単位 (g ') のうち、化合物 (G m - 1) から誘導される構成単位を構成単位 (g ' 1)、化合物 (G m - 2) から誘導される構成単位を構成単位 (g ' 2) ともいう。

ここでいう「化合物 (G m - 1) から誘導される構成単位」、「化合物 (G m - 2) から誘導される構成単位」とは、それぞれの化合物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。

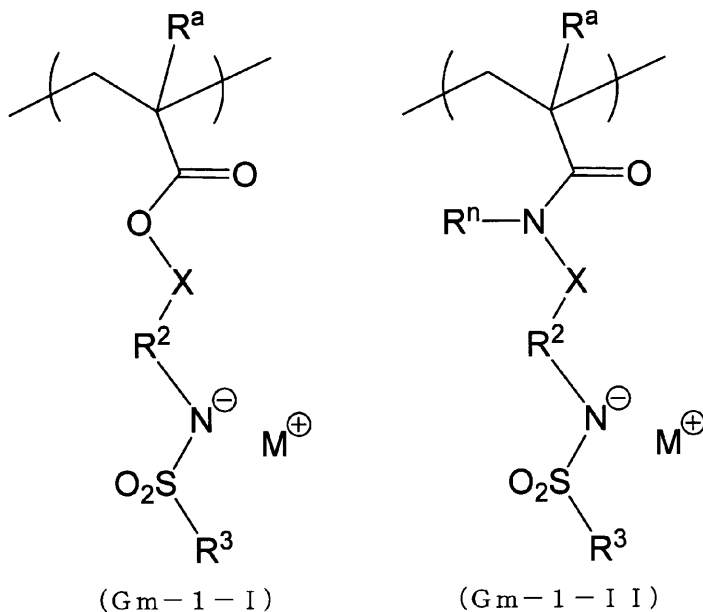
【 0 0 8 9 】

・ 構成単位 (g ' 1)

構成単位 (g ' 1) は、下記の一般式 (G m - 1 - I) 又は一般式 (G m - 1 - I I) で表される構成単位である。

【 0 0 9 0 】

【 化 2 7 】



[式中、R ^a , R ⁿ , R ² , R ³ , X 及び M ⁺ はそれぞれ前記と同様である。]

【 0 0 9 1 】

前記式 (G m - 1 - I) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

R^2 は、単結合であることが好ましい。

R^3 は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

M^+ は、前記一般式 (g - c 1) で表される有機カチオンであることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

前記式 (G m - 1 - I I) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

R^n は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。 R^2 は、単結合であることが好ましい。

R^3 は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

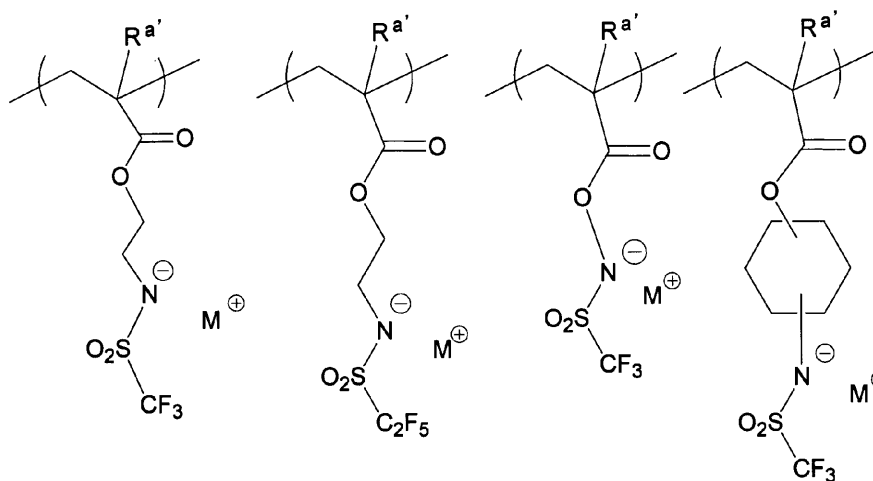
M^+ は、前記一般式 (g - c 1) で表される有機カチオンであることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

以下に、構成単位 (g ' 1) の具体例を例示する。下記式中、 $R^{a'}$ は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 9 4 】

【 化 2 8 】



30

【 0 0 9 5 】

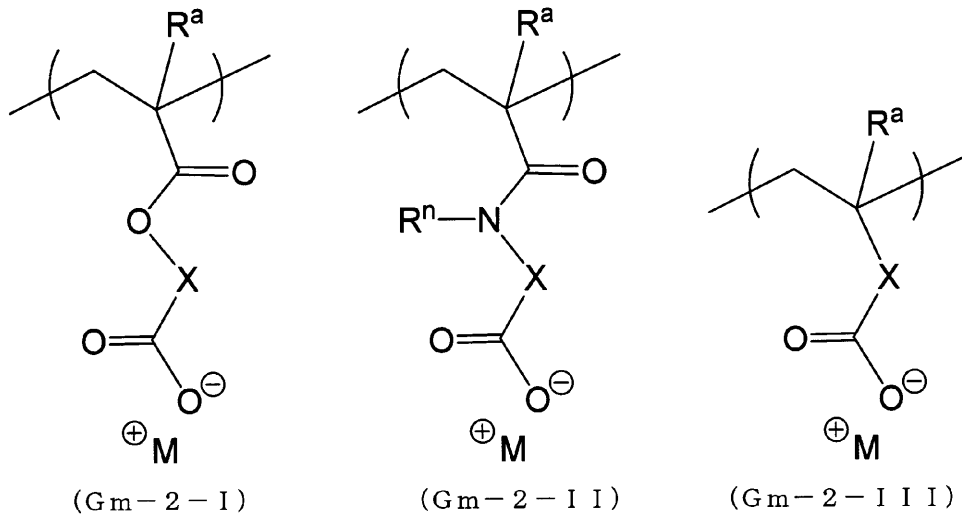
40

・ 構成単位 (g ' 2)

構成単位 (g ' 2) は、下記の一般式 (G m - 2 - I)、一般式 (G m - 2 - I I) 又は一般式 (G m - 2 - I I I) で表される構成単位である。

【 0 0 9 6 】

【化 2 9】



10

[式中、 R^a 、 R^n 、 X 及び M^+ はそれぞれ前記と同様である。]

【 0 0 9 7】

前記式 (G_m-2-I) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

20

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

M^+ は、前記一般式 (g-c1) で表される有機カチオンであることが好ましい。

【 0 0 9 8】

前記式 (G_m-2-II) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

R^n は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

M^+ は、前記一般式 (g-c1) で表される有機カチオンであることが好ましい。

【 0 0 9 9】

30

前記式 (G_m-2-II I) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。
 X は、単結合、または置換基を有していてもよいアリーレン基であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

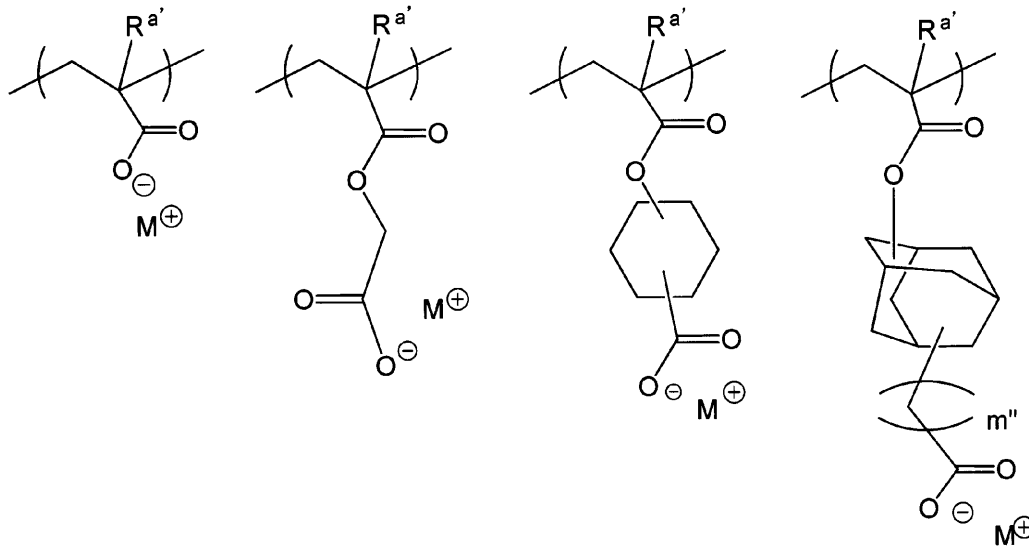
M^+ は、前記一般式 (g-c1) で表される有機カチオンであることが好ましい。

【 0 1 0 0】

以下に、構成単位 (g'2) の具体例を例示する。下記式中、 $R^{a'}$ は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。 m'' は、0 または 1 である。

【 0 1 0 1】

【化 3 0】



10

【 0 1 0 2】

樹脂成分が含有する構成単位 (g') は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

構成単位 (g') を有する樹脂成分中、構成単位 (g') の割合は、当該樹脂成分を構成する全構成単位に対し、0.5 ~ 30 モル % が好ましく、1 ~ 15 モル % がより好ましく、1 ~ 10 モル % がさらに好ましい。

構成単位 (g') の割合を上記範囲内とすることによって、酸の拡散制御の効果がより高まり、また、未露光部と露光部におけるコントラストが良好になるため、リソグラフィ特性又はレジストパターン形状がより良好となる。

【 0 1 0 3】

・その他の構成単位

構成単位 (g') を有する樹脂成分は、構成単位 (g') 以外のその他の構成単位を有してもよい。

30

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

かかるその他の構成単位としては、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（後述の構成単位 ($a1$) ）を有することが好ましい。特に、この構成単位 ($a1$) と、上述した構成単位 (g') とを有する共重合体は、レジスト組成物の基材成分 ((A) 成分) として用いることができる。

【 0 1 0 4】

40

本発明のレジスト組成物において、構成単位 (g') を有する樹脂成分は、構成単位 (g') と構成単位 ($a1$) とを有する共重合体であること、すなわち基材成分 ((A) 成分) としての (G) 成分であること、が好ましい。

基材成分 ((A) 成分) としての、構成単位 (g') を有する樹脂成分は、構成単位 (g') 及び構成単位 ($a1$) に加えて、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 - SO_2 - 含有環式基を含む構成単位 ($a0$) 、及び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 ($a2$) からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位を有するものが好ましい。

50

また、基材成分（（A）成分）としての、構成単位（g'）を有する樹脂成分は、構成単位（g'）及び構成単位（a1）に加えて、又は、構成単位（a0）及び構成単位（a2）の少なくとも一方と構成単位（a1）と構成単位（g'）とに加えて、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）を有するものが好ましい。

当該構成単位（a1）～（a3）、（a0）の詳細については後述する。

【0105】

レジスト組成物中、構成単位（g'）を有する樹脂成分は、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。

10

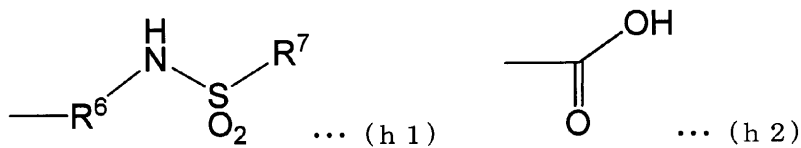
【0106】

<（H）成分>

（H）成分は、下記の一般式（h1）で表される一価の基又は一般式（h2）で表される一価の基を有する化合物である。

【0107】

【化31】



20

[式（h1）中、R⁶は単結合又は - C（=O） - O - 基である。R⁷はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。]

【0108】

前記式（h1）中、R⁶は、単結合又は - C（=O） - O - 基であり、単結合であることが好ましい。

30

R⁷における、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基は、前記式（g1）中のR³における、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基とそれぞれ同様である。

【0109】

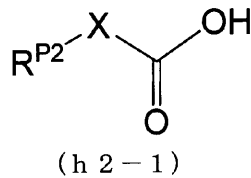
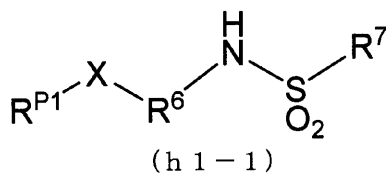
（H）成分として具体的には、下記の一般式（h1-1）で表される化合物（Hm-1）、一般式（h2-1）で表される化合物（Hm-2）、一般式（h1-2）で表される化合物（Hm-3）、一般式（h2-2）で表される化合物（Hm-4）等の低分子化合物成分が挙げられる。

40

また、（H）成分としては、前記の化合物（Hm-1）及び化合物（Hm-2）からなる群より選択される少なくとも一種の化合物から誘導される構成単位（h'）を有する樹脂成分なども挙げられる。

【0110】

【化 3 2】

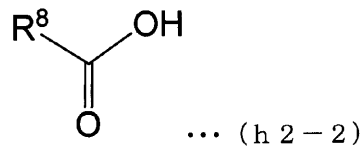
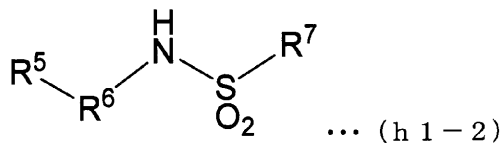


[式(h1-1)中、R^{P1}は前記の一般式(I)又は一般式(II)のいずれかで表される1価の基である。R⁶は単結合又は-C(=O)-O-基である。R⁷はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。式(h2-1)中、R^{P2}は前記一般式(I)~(III)のいずれかで表される1価の基である。Xはそれぞれ独立に単結合又は2価の連結基を示す。]

10

【0111】

【化 3 3】



20

[式(h1-2)中、R⁵はフッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R¹⁰基、-NH-C(=O)-R¹⁰基、-O-C(=O)-R¹⁰基、又は-C(=O)-O-R¹⁰基(但し、R¹⁰は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示す。)で置換されていてもよい、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基、又は水素原子である。R⁶は単結合又は-C(=O)-O-基である。R⁷はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。式(h2-2)中、R⁸はフッ素原子、ヒドロキシ基、-O-R¹⁰基、-O-C(=O)-R¹⁰基、又は-C(=O)-O-R¹⁰基(但し、R¹⁰は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基を示す。)で置換されていてもよい、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。]

30

40

【0112】

【化合物(Hm-1)】

化合物(Hm-1)は、上記一般式(h1-1)で表される化合物である。

式(h1-1)中、R^{P1}は、前記の一般式(I)又は一般式(II)のいずれかで表される1価の基である。

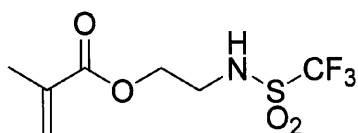
式(h1-1)中、R⁶、R⁷及びXは、前記式(g1-1)中のR²、R³及びXとそれぞれ同様である。

化合物(Hm-1)の具体例としては、その一例として以下に示すように、前記化合物(Gm-1)で挙げた化合物のアニオン部における「-N⁻-」を「-NH-」に置き換えた化合物等が挙げられる。

50

【 0 1 1 3 】

【化 3 4】



【 0 1 1 4 】

10

[化合物 (Hm - 2)]

化合物 (Hm - 2) は、上記一般式 (h 2 - 1) で表される化合物である。

式 (h 2 - 1) 中、 R^{P2} は、前記一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される 1 価の基である。

式 (h 2 - 1) 中、X は、前記式 (g 2 - 1) 中の X と同様である。

以下に、化合物 (Hm - 2) の具体例としては、前記化合物 (Gm - 2) で挙げた化合物のアニオン部における「-COO⁻」を「-COOH」に置き換えた化合物が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

20

[化合物 (Hm - 3)]

化合物 (Hm - 3) は、上記一般式 (h 1 - 2) で表される化合物である。

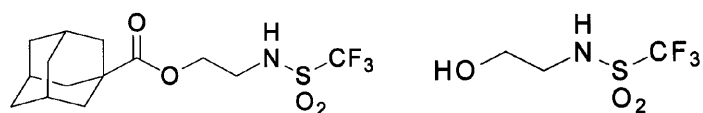
式 (h 1 - 2) 中、 R^5 は、フッ素原子、ヒドロキシ基、 $-O-R^{10}$ 基、 $-NH-C(=O)-R^{10}$ 基、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 基、又は $-C(=O)-O-R^{10}$ 基 (但し、 R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基、又は水素原子であり、前記式 (g 1 - 2) 中の R^1 と同様である。

式 (h 1 - 2) 中、 R^6 及び R^7 は、前記式 (h 1 - 1) 中の R^6 及び R^7 とそれぞれ同様である。 30

以下に、化合物 (Hm - 3) の具体例としては、その一例として以下に示すように、前記化合物 (Gm - 3) で挙げた化合物のアニオン部における「-N⁻」を「-NH-」に置き換えた化合物等が挙げられる。

【 0 1 1 6 】

【化 3 5】



40

【 0 1 1 7 】

[化合物 (Hm - 4)]

化合物 (Hm - 4) は、上記一般式 (h 2 - 2) で表される化合物である。

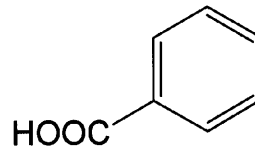
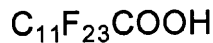
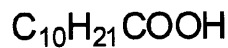
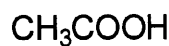
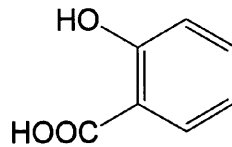
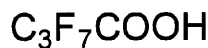
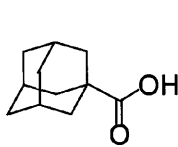
式 (h 2 - 2) 中、 R^8 は、フッ素原子、ヒドロキシ基、 $-O-R^{10}$ 基、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 基、又は $-C(=O)-O-R^{10}$ 基 (但し、 R^{10} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基を示す。) で置換され 50

ていてもよい、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基であり、前記式 (h 1 - 2) 中の R⁵ と同様である。

以下に、化合物 (H m - 4) の具体例としては、その一例として以下に示すように、前記化合物 (G m - 4) で挙げた化合物のアニオン部における「 - C O O⁻」を「 - C O O H」に置き換えた化合物等が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

【 化 3 6 】



10

20

【 0 1 1 9 】

上述した化合物 (H m - 1)、化合物 (H m - 2)、化合物 (H m - 3) 及び化合物 (H m - 4) 等の低分子化合物成分は、レジスト組成物において、基材成分と共に配合される添加剤として用いることができる。

レジスト組成物中、かかる添加剤としての (H) 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て用いてもよい。

添加剤としての (H) 成分は、化合物 (H m - 1)、化合物 (H m - 2)、化合物 (H m - 3) 及び化合物 (H m - 4) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。

レジスト組成物中、添加剤としての (H) 成分の含有量は、レジスト組成物の基材成分 100 質量部に対して、0.1 ~ 15 質量部が好ましく、0.3 ~ 7 質量部がより好ましく、0.5 ~ 5 質量部が特に好ましい。

(H) 成分の含有量が上記範囲内であることにより、経時の影響によるレジストパターンの寸法変動がより抑制される。

【 0 1 2 0 】

[構成単位 (h') を有する樹脂成分]

構成単位 (h') は、前記の化合物 (H m - 1) 及び化合物 (H m - 2) からなる群より選択される少なくとも一種の化合物から誘導される構成単位である。

以下、構成単位 (h') のうち、化合物 (H m - 1) から誘導される構成単位を構成単位 (h' 1)、化合物 (H m - 2) から誘導される構成単位を構成単位 (h' 2) ともいう。

ここでいう「化合物 (H m - 1) から誘導される構成単位」、「化合物 (H m - 2) から誘導される構成単位」とは、それぞれの化合物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。

【 0 1 2 1 】

・ 構成単位 (h' 1)

構成単位 (h' 1) は、下記の一般式 (H m - 1 - I) 又は一般式 (H m - 1 - I I)

30

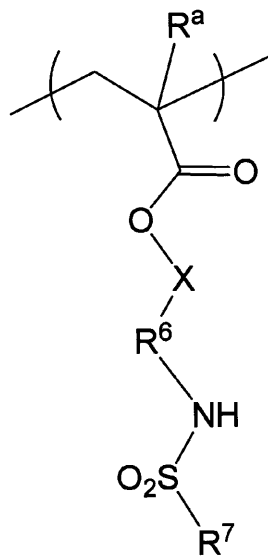
40

50

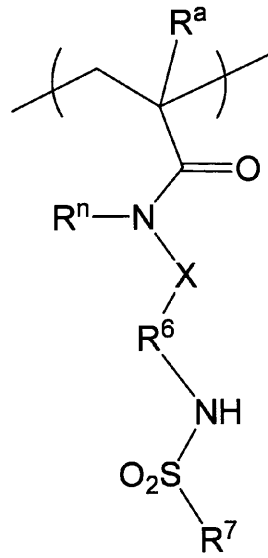
で表される構成単位である。

【 0 1 2 2 】

【 化 3 7 】



(Hm-1-I)



(Hm-1-II)

10

20

[式中、 R^a 、 R^n 、 R^6 、 R^7 及び X はそれぞれ前記と同様である。]

【 0 1 2 3 】

前記式 (Hm-1-I) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

R^6 は、単結合であることが好ましい。

R^7 は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

30

【 0 1 2 4 】

前記式 (Hm-1-II) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

R^n は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

R^6 は、単結合であることが好ましい。

R^7 は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

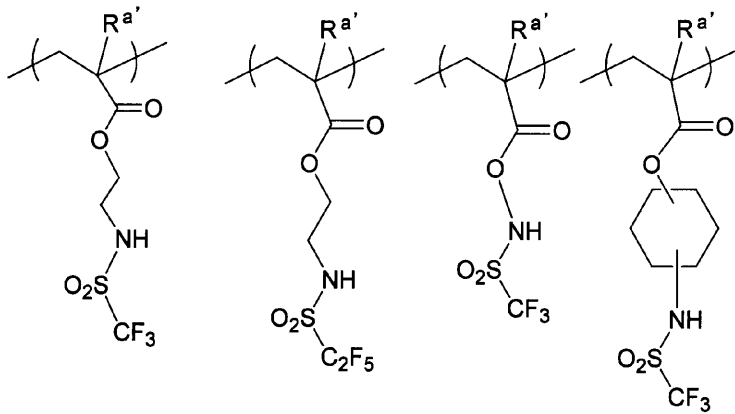
40

【 0 1 2 5 】

以下に、構成単位 (h' 1) の具体例を例示する。下記式中、 $R^{a'}$ は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

【 0 1 2 6 】

【化38】



10

【0127】

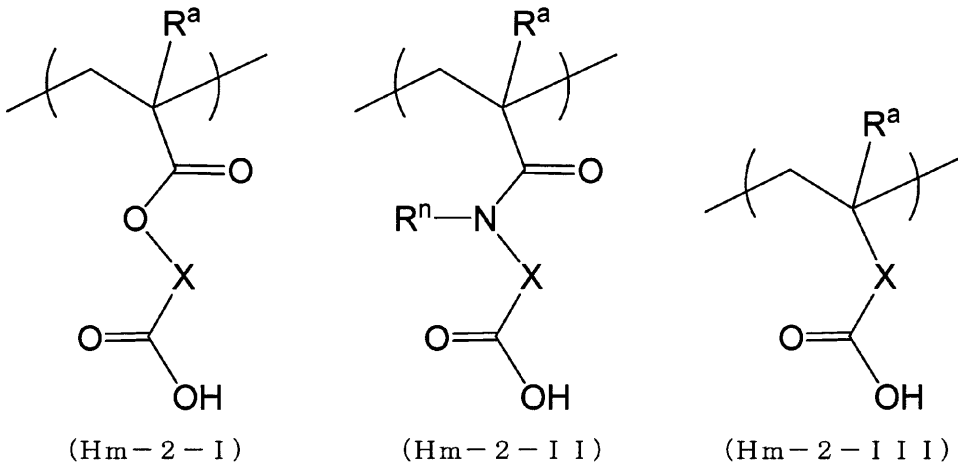
・構成単位 (h' 2)

構成単位 (h' 2) は、下記の一般式 (Hm-2-I)、一般式 (Hm-2-II) 又は一般式 (Hm-2-IIII) で表される構成単位である。

【0128】

【化39】

20



30

[式中、 R^a 、 R^n 及び X はそれぞれ前記と同様である。]

【0129】

前記式 (Hm-2-I) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

40

【0130】

前記式 (Hm-2-II) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

R^n は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

X は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状または環状のアルキレン基であることがより好ましい。

【0131】

前記式 (Hm-2-IIII) 中、 R^a は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。
 X は、単結合、または置換基を有していてもよいアリーレン基であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

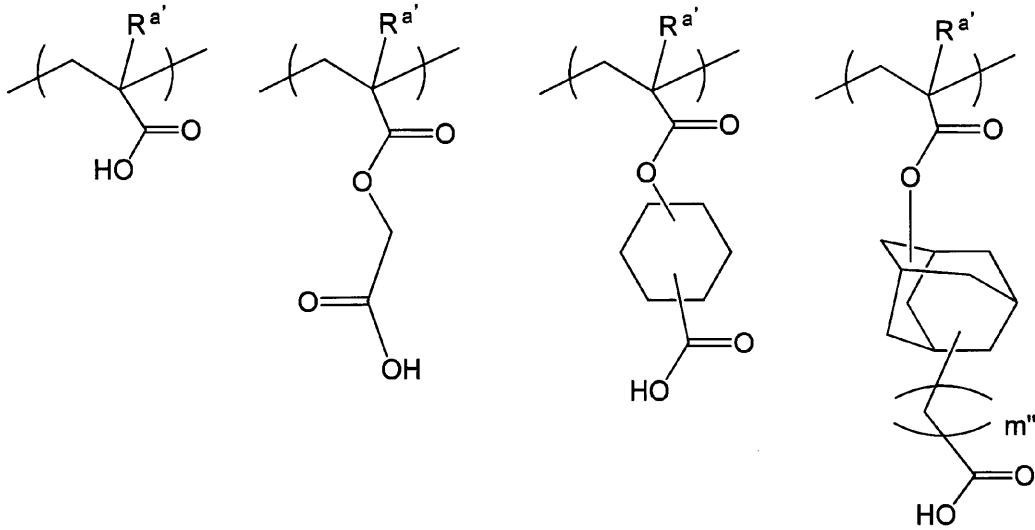
50

【0132】

以下に、構成単位(h'2)の具体例を例示する。下記式中、R^{a'}は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。m''は、0または1である。

【0133】

【化40】



10

20

【0134】

樹脂成分が含有する構成単位(h')は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

構成単位(h')を有する樹脂成分中、構成単位(h')の割合は、当該樹脂成分を構成する全構成単位に対し、0.5~30モル%が好ましく、1~15モル%がより好ましく、1.5~10モル%がさらに好ましい。

構成単位(h')の割合を下限値以上とすることによって、経時の影響によるレジストパターンの寸法変動がより抑制される。一方、構成単位(h')の割合を上限值以下とすることにより、現像液(特にアルカリ現像液)の溶解コントラストが良好となり、解像性・パターン形状等のリソグラフィ特性が良好になる。

30

【0135】

・その他の構成単位

構成単位(h')を有する樹脂成分は、構成単位(h')以外のその他の構成単位を有してもよい。

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

かかるその他の構成単位としては、後述の構成単位(a1)を有することが好ましい。特に、この構成単位(a1)と、上述した構成単位(h')とを有する共重合体は、レジスト組成物の基材成分((A)成分)として用いることができる。

40

【0136】

本発明のレジスト組成物において、構成単位(h')を有する樹脂成分は、構成単位(h')と構成単位(a1)とを有する共重合体であること、すなわち基材成分((A)成分)としての(H)成分であること、が好ましい。

構成単位(h')を有する樹脂成分は、構成単位(h')及び構成単位(a1)に加えて、さらに、前記の構成単位(a0)及び構成単位(a2)からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位を有するものが好ましい。

また、構成単位(h')を有する樹脂成分は、構成単位(h')及び構成単位(a1)に加えて、又は、構成単位(a0)及び構成単位(a2)の少なくとも一方と構成単位(

50

a 1) と構成単位 (h') とに加えて、さらに、前記構成単位 (a 3) を有するものが好ましい。

【0137】

レジスト組成物中、構成単位 (h') を有する樹脂成分は、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。

【0138】

なお、上述した「構成単位 (g') を有する樹脂成分」、「構成単位 (h') を有する樹脂成分」としては、同一の共重合体内に、(G) 成分から誘導される構成単位 (構成単位 (g')) と、(H) 成分から誘導される構成単位 (構成単位 (h')) と、を有する共重合体も挙げられる。

かかる構成単位 (g') と構成単位 (h') とを有する共重合体中、構成単位 (g') の割合は、当該共重合体を構成する全構成単位に対し、0.5 ~ 30 モル% が好ましく、1 ~ 15 モル% がより好ましく、1 ~ 10 モル% がさらに好ましく、構成単位 (h') の割合は、当該共重合体を構成する全構成単位に対し、0.5 ~ 30 モル% が好ましく、1 ~ 15 モル% がより好ましく、1 ~ 10 モル% がさらに好ましい。

構成単位 (g') の割合を上記範囲内とすることによって、酸の拡散制御の効果がより高まり、リソグラフィー特性又はレジストパターン形状がより良好となる。

構成単位 (h') の割合を下限値以上とすることによって、経時の影響によるレジストパターンの寸法変動がより抑制される。一方、構成単位 (h') の割合を上限値以下とすることにより、現像液 (特にアルカリ現像液) の溶解コントラストが良好となり、解像性・パターン形状等のリソグラフィー特性が良好になる。

【0139】

本発明のレジスト組成物においては、前記化合物 (H) の含有物質量が、前記化合物 (G) の含有物質量以上であることが好ましい。これにより、レジスト組成物を調製して一定の期間保存した際の、経時の影響による寸法変動が抑制される。

本発明において、化合物 (H) 又は化合物 (G) が低分子化合物成分である場合の「含有物質量」とは、基材成分 100 質量部を基準としてレジスト組成物に配合されるその化合物のモル (mol) 数を意味する。

化合物 (H) 又は化合物 (G) が基材成分としての樹脂成分である場合の「含有物質量」は、下記手順 (1) ~ (3) により算出されるモル (mol) 数とする。

手順 (1) : レジスト組成物に使用する樹脂について、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル ($600 \text{ MHz } ^{13}\text{C-NMR}$) により当該樹脂の共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) を求める。これにより、構成単位 (h') 又は構成単位 (g') の割合 (モル比) が求められる。

手順 (2) : 手順 (1) で求めたモル比より、構成単位 (h') 又は構成単位 (g') の質量比を求め、これより、樹脂成分の全体を 100 (質量部) とした際のそれぞれの構成単位の割合 (質量比) を求める。

手順 (3) : 手順 (2) で求めた構成単位の割合 (質量比) を、化合物 (H) 又は化合物 (G) の質量とみなし、これより、化合物 (H) 又は化合物 (G) のモル (mol) 数を算出する。

【0140】

< (A) 成分 >

本発明のレジスト組成物において、(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 ((A0) 成分) を用いることが好ましい。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であってもよく、又はこれらの混合物であってもよい。

(A0) 成分としては、酸の作用により極性が増大する樹脂成分であることが好ましく

10

20

30

40

50

、特に、 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 (a 1) を有する重合体 (A 1) (以下「 (A 1) 成分」ともいう。) を含有するものが好ましい。

(A 1) 成分は、前記構成単位 (a 1) に加えて、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 - S O ₂ - 含有環式基を含む構成単位 (a 0) 、及び 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 (a 2) からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位を有するものが好ましい。

10

また、 (A 1) 成分は、前記構成単位 (a 1) に加えて、又は、構成単位 (a 0) 及び構成単位 (a 2) の少なくとも一方と前記構成単位 (a 1) とに加えて、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 (a 3) を有するものが好ましい。

加えて、 (A 1) 成分としては、前記構成単位 (a 1) に加えて、さらに、上述した構成単位 (g ') を有する共重合体 (基材成分としての (G) 成分) も好適なものとして挙げられる。

また、 (A 1) 成分としては、前記構成単位 (a 1) に加えて、さらに、上述した構成単位 (h ') を有する共重合体 (基材成分としての (H) 成分) も好適なものとして挙げられる。

20

【 0 1 4 1 】

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

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸 (C H ₂ = C H - C O O H) 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である。

アクリル酸エステルは、 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。該 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数 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である。

30

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た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、 位の置換基としてのアルキル基は、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、イソプロピル基、 n - ブチル基、イソブチル基、 t e r t - 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、 位の置換基としてのハロゲン化アルキル基は、具体的には、上記「 位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

40

置換アクリル酸エステルの 位に結合しているのは、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が好ましく、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 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、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【 0 1 4 2 】

[構成単位 (a 1)]

構成単位 (a 1) 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

50

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。

【0143】

「酸分解性基」は、露光によりたとえば(B)成分から発生する酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

酸の作用により極性が增大する酸分解性基としては、たとえば、酸の作用により分解して極性基を生じる基が挙げられる。

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基(-SO₃H)等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に-OHを含有する極性基(以下「OH含有極性基」ということがある。)が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

酸分解性基としてより具体的には、前記極性基を酸解離性基で保護した基(たとえばOH含有極性基の水素原子を酸解離性基で保護した基)が挙げられる。

「酸解離性基」は、露光によりたとえば(B)成分から発生する酸の作用により、少なくとも、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基である。酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が增大する。その結果、(A1)成分全体の極性が增大する。極性が增大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液がアルカリ現像液の場合には溶解性が増大し、他方、現像液が有機溶剤を含む現像液(有機系現像液)の場合には溶解性が減少する。

【0144】

酸解離性基としては、特に限定されず、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又は鎖状の第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基などが広く知られている。

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、鎖状又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、前記鎖状又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、カルボキシ基が形成される。

前記鎖状又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基」という。

【0145】

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

ここで、「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基」の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、たとえば、-C(R⁷¹)(R⁷²)(R⁷³)で表される基が挙げられる。式中、R⁷¹~R⁷³は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基である。-C(R⁷¹)(R⁷²)(R⁷³)で表される基は、炭素数が4~8であることが好ましく、具体的にはtert-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

【0146】

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

「脂肪族環式基を含有する酸解離性基」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、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

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

該基本の環を構成する炭素数は 3 ~ 30 が好ましく、3 ~ 20 がより好ましく、5 ~ 15 がさらに好ましく、5 ~ 12 が特に好ましい。

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

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から 1 個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などの脂環式炭化水素基が挙げられる。また、これらの脂環式炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル基 (- O -) で置換されたものであってもよい。

10

【0147】

脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、たとえば、

20

(i) 1 価の脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子（たとえば - C (= O) - O - における - O - ）と結合する炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合して第 3 級炭素原子が形成されている基；

(i i) 1 価の脂肪族環式基と、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とを有する基などが挙げられる。

前記 (i) の基において、脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に結合する置換基としては、たとえばアルキル基が挙げられる。該アルキル基としては、たとえば後述する式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R¹⁻⁴ と同様のものが挙げられる。

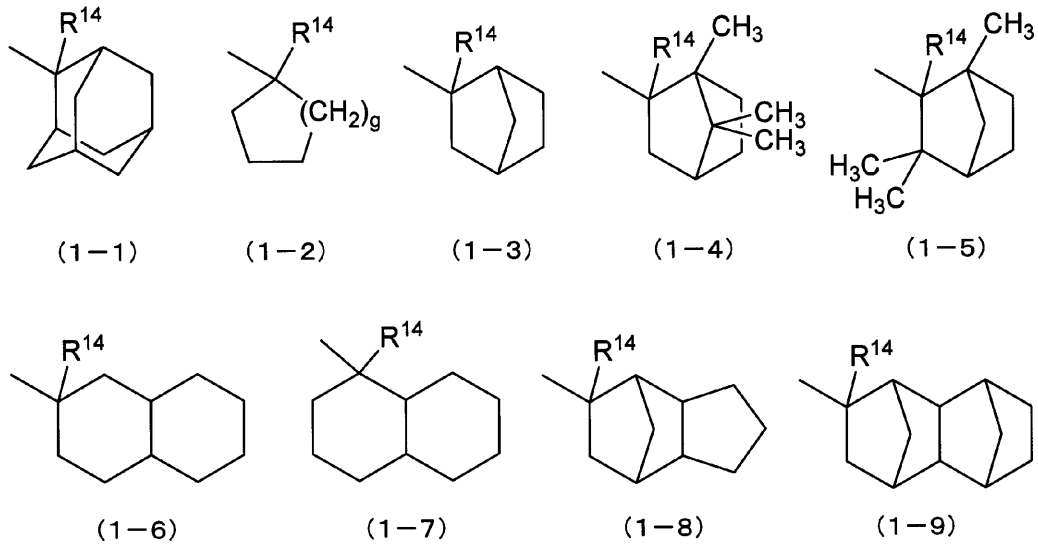
前記 (i) の基の具体例としては、たとえば下記一般式 (1 - 1) ~ (1 - 9) で表される基等が挙げられる。

30

前記 (i i) の基の具体例としては、たとえば下記一般式 (2 - 1) ~ (2 - 6) で表される基等が挙げられる。

【0148】

【化 4 1】



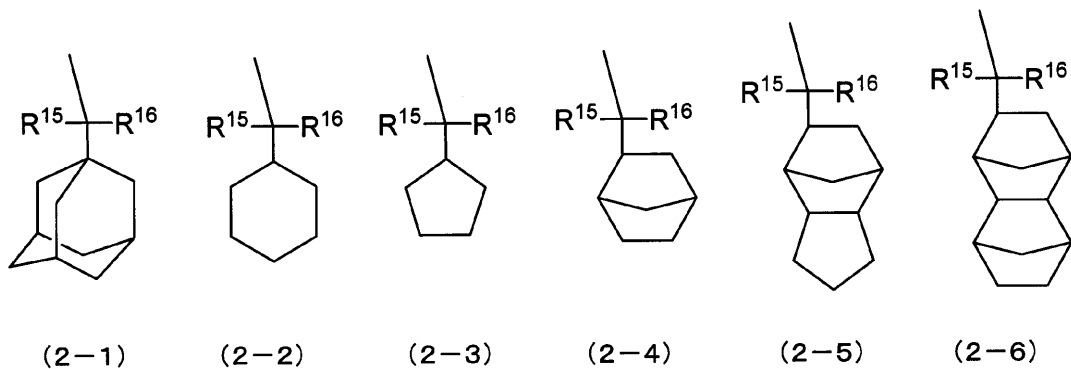
10

[式中、 R^{14} はアルキル基であり、 g は 0 ~ 8 の整数である。]

【 0 1 4 9】

20

【化 4 2】



30

[式中、 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立してアルキル基である。]

【 0 1 5 0】

式 (1-1) ~ (1-9) 中、 R^{14} のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基または n -ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

該分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が 3 ~ 10 であることが好ましく、3 ~ 5 がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが最も好ましい。

g は 0 ~ 3 の整数が好ましく、1 ~ 3 の整数がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。

式 (2-1) ~ (2-6) 中、 R^{15} ~ R^{16} のアルキル基としては、前記 R^{14} のアルキル基と同様のものが挙げられる。

上記式 (1-1) ~ (1-9)、(2-1) ~ (2-6) 中、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子 (-O-) で置換されていてもよい。

50

また、式(1-1)~(1-9)、(2-1)~(2-6)中、環を構成する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。該置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基が挙げられる。

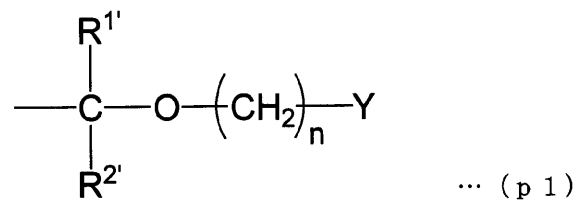
【0151】

「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極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基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基が形成される。

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

【0152】

【化43】



10

20

[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 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。]

【0153】

式(p1)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。

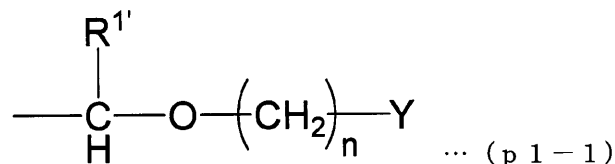
$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ のアルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、1位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

30

本発明においては、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 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。

【0154】

【化44】



40

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

【0155】

Y のアルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、1位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

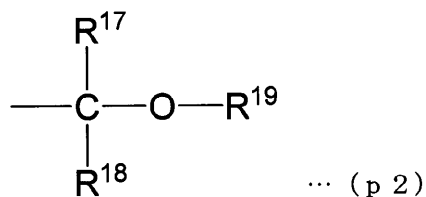
【0156】

50

アセタール型酸解離性基としては、下記一般式 (p 2) で示される基も挙げられる。

【 0 1 5 7 】

【 化 4 5 】



10

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

【 0 1 5 8 】

R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 15 であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

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

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

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

また、上記式 (p 2) においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基) であって、 R^{19} と R^{17} とが結合していてもよい。

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

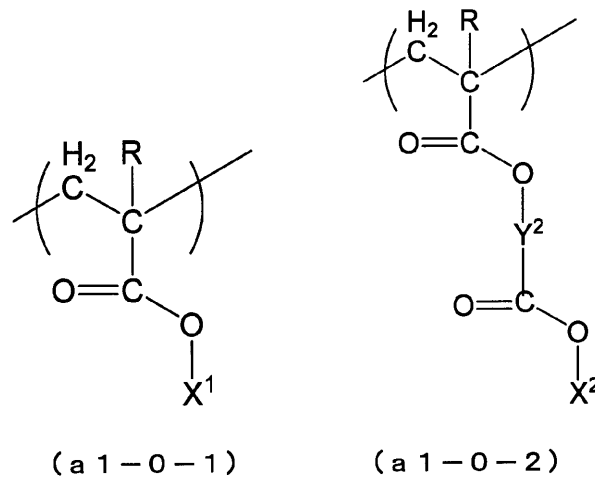
【 0 1 5 9 】

構成単位 (a 1) として、より具体的には、下記一般式 (a 1 - 0 - 1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 2) で表される構成単位等が挙げられる。

【 0 1 6 0 】

40

【化 4 6】



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；X¹ は酸解離性基であり；Y² は 2 価の連結基であり；X² は酸解離性基である。]

20

【 0 1 6 1 】

一般式 (a 1 - 0 - 1) において、R のアルキル基、ハロゲン化アルキル基は、それぞれ、上記 置換アクリル酸エステルについての説明で、 位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。R としては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

X¹ は、酸解離性基であれば特に限定されることはなく、たとえば上述した第 3 級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性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基が好ましい。

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

30

X² は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X¹ と同様である。

【 0 1 6 2 】

Y² の 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

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置換基（水素原子以外の基または原子）で置換されていることを意味する。

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。

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。

前記 Y² における 2 価の炭化水素基としての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。

40

該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。

【 0 1 6 3 】

前記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 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 4 がさらに好ましく、1 ~ 3 が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 [- CH₂ -]、エチレン基 [- (CH₂)₂ -]、トリメチレン基 [- (CH₂)₃ -]、テトラメチレン基 [- (CH₂)₄ -]、ペンタメチレン基 [- (CH₂)₅ -] 等が挙げられる。

50

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； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 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。

10

前記直鎖状または分岐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。

【0164】

前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基(脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基)、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐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。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

前記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。

20

前記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、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い。該モノシクロアルカンとしては炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、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は炭素数7～12のものが好ましく、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。

前記脂環式炭化水素基は、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

【0165】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

前記Y²における2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が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、6～10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。

芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、ピフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環；等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

40

該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を2つ除いた基(アリーレン基)；前記芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いた基(アリール基)の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基(たとえば、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におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基)；等が挙げられる。前記アルキレン基(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。

50

前記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。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香族炭化水素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。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。

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

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

前記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。

【0166】

前記 Y^2 の「ヘテロ原子を含む2価の連結基」におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

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。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ で表される基[式中、 Y^{21} および Y^{22} 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り、Oは酸素原子であり、 m' は0~3の整数である。]等が挙げられる。

Y^2 が $-NH-$ の場合、そのHはアルキル基、アリアル基(芳香族基)等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アリアル基等)は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8であることがさらに好ましく、1~5であることが特に好ましい。

式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 中、 Y^{21} および Y^{22} 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。該2価の炭化水素基としては、前記で Y^2 における「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Y^{21} 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1~5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Y^{22} 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、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該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。

式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ で表される基において、 m' は0~3の整数であり、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、1が特に好ましい。つまり、式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ で表される基としては、式 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 $-(CH_2)_a$ 、 $-C(=O)-O-(CH_2)_b$ で表される基が好ましい。該式中、 a' は、1~10の整数であり、1~8の整数が好ましく、1~5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。 b' は、1~10の整数であり、1~8の整数が好ましく、1~5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

10

20

30

40

50

ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合またはエステル結合を含む基、が好ましく、前記式 $-Y^{2,1}-O-Y^{2,2}-$ 、 $-[Y^{2,1}-C(=O)-O]_m-$ 、 $-Y^{2,2}-$ または $-Y^{2,1}-O-C(=O)-Y^{2,2}-$ で表される基がより好ましい。

【0167】

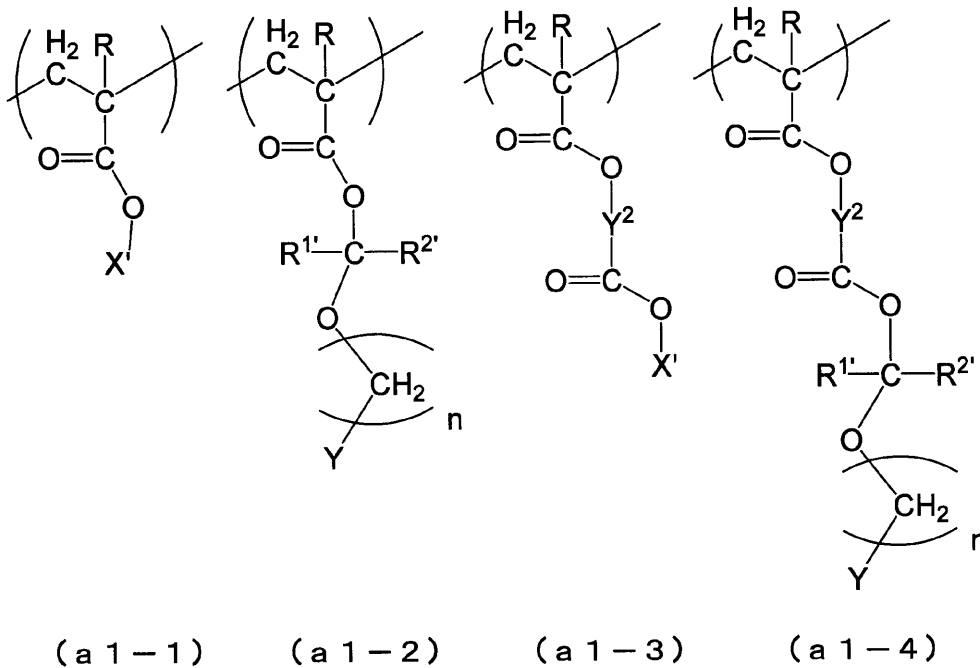
上記のなかでも、 Y^2 の2価の連結基としては、特に、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。これらの中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。

【0168】

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。

【0169】

【化47】



[式中、 R 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y および Y^2 はそれぞれ前記と同じであり、 X' は第3級アルキルエステル型酸解離性基を表す。]

【0170】

式中、 X' は、前記第3級アルキルエステル型酸解離性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基」の説明において挙げた一般式(p1)における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y と同様のものが挙げられる。

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

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。

【0171】

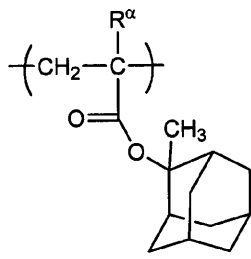
10

20

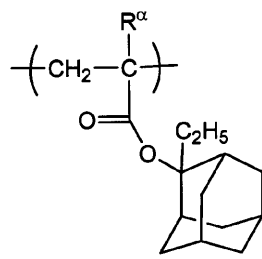
30

40

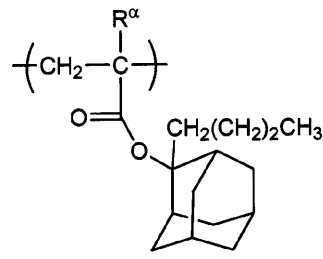
【化 4 8】



(a1-1-1)

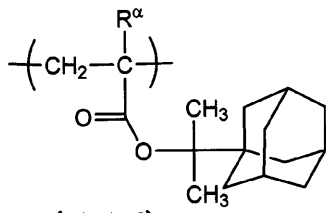


(a1-1-2)

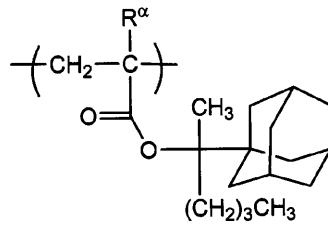


(a1-1-3)

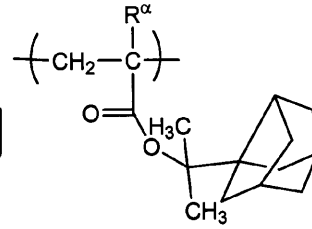
10



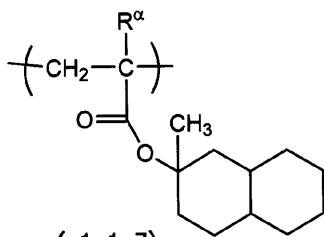
(a1-1-4)



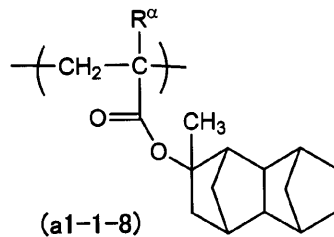
(a1-1-5)



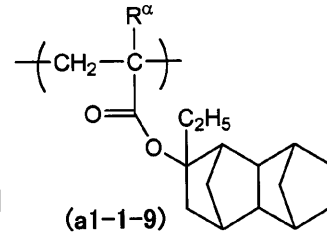
(a1-1-6)



(a1-1-7)



(a1-1-8)

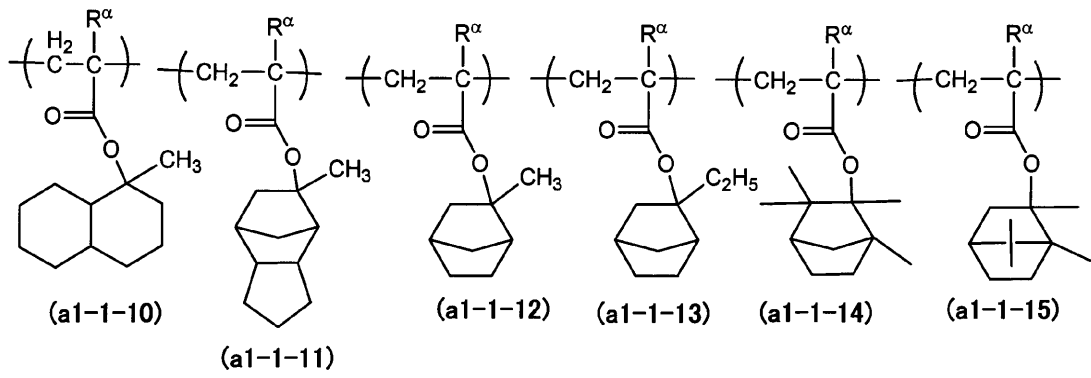


(a1-1-9)

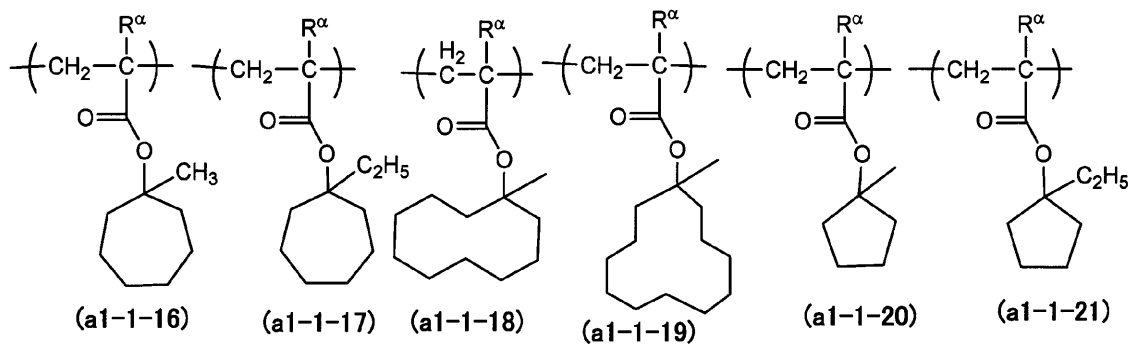
20

【 0 1 7 2 】

【化 4 9】



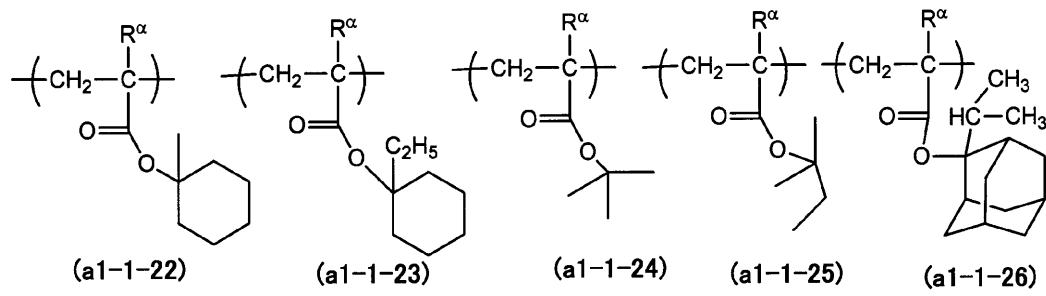
10



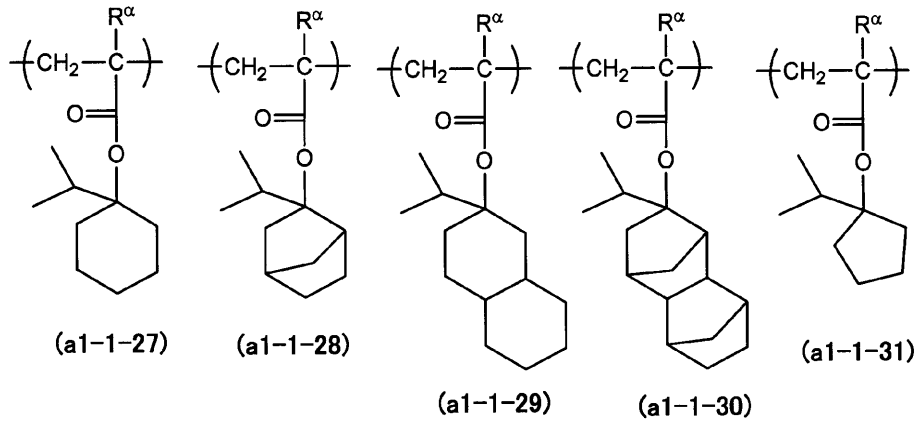
20

【 0 1 7 3 】

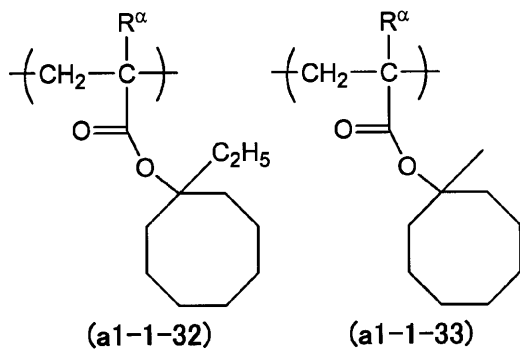
【化 5 0】



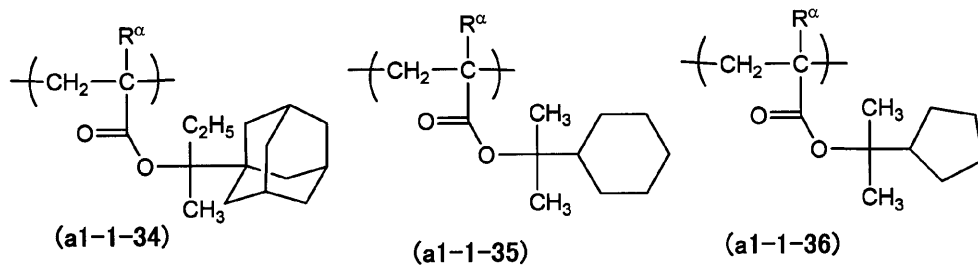
10



20



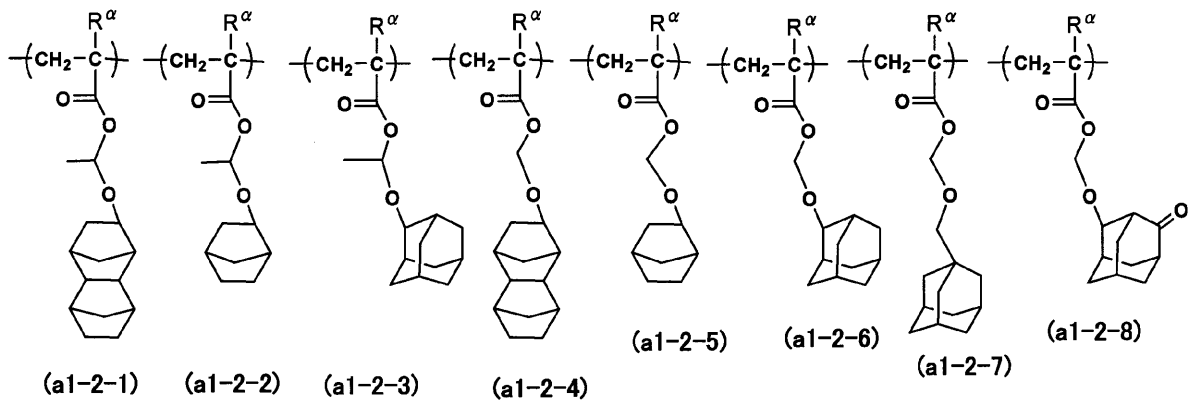
30



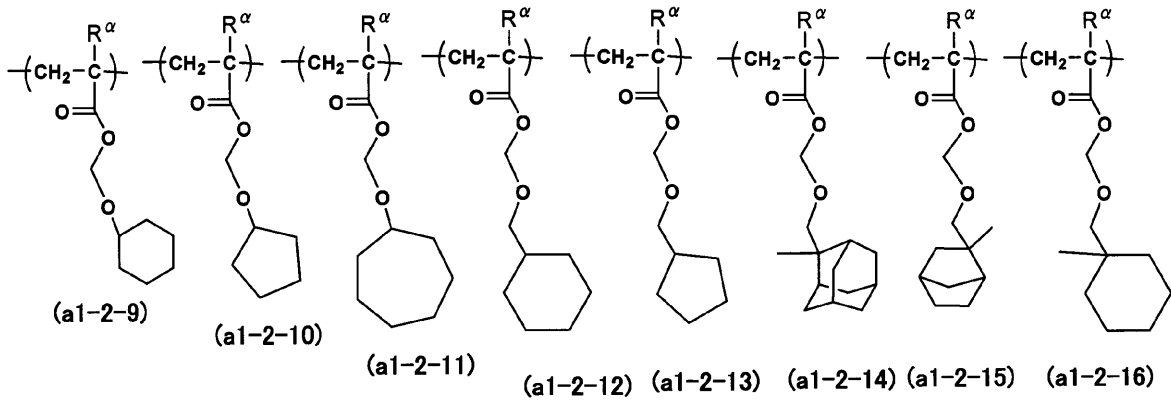
40

【 0 1 7 4】

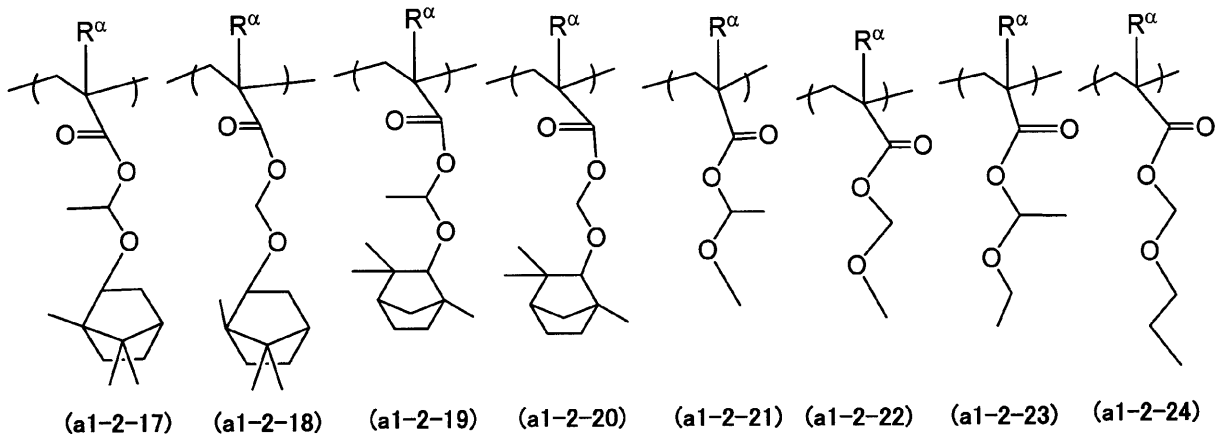
【化 5 1】



10



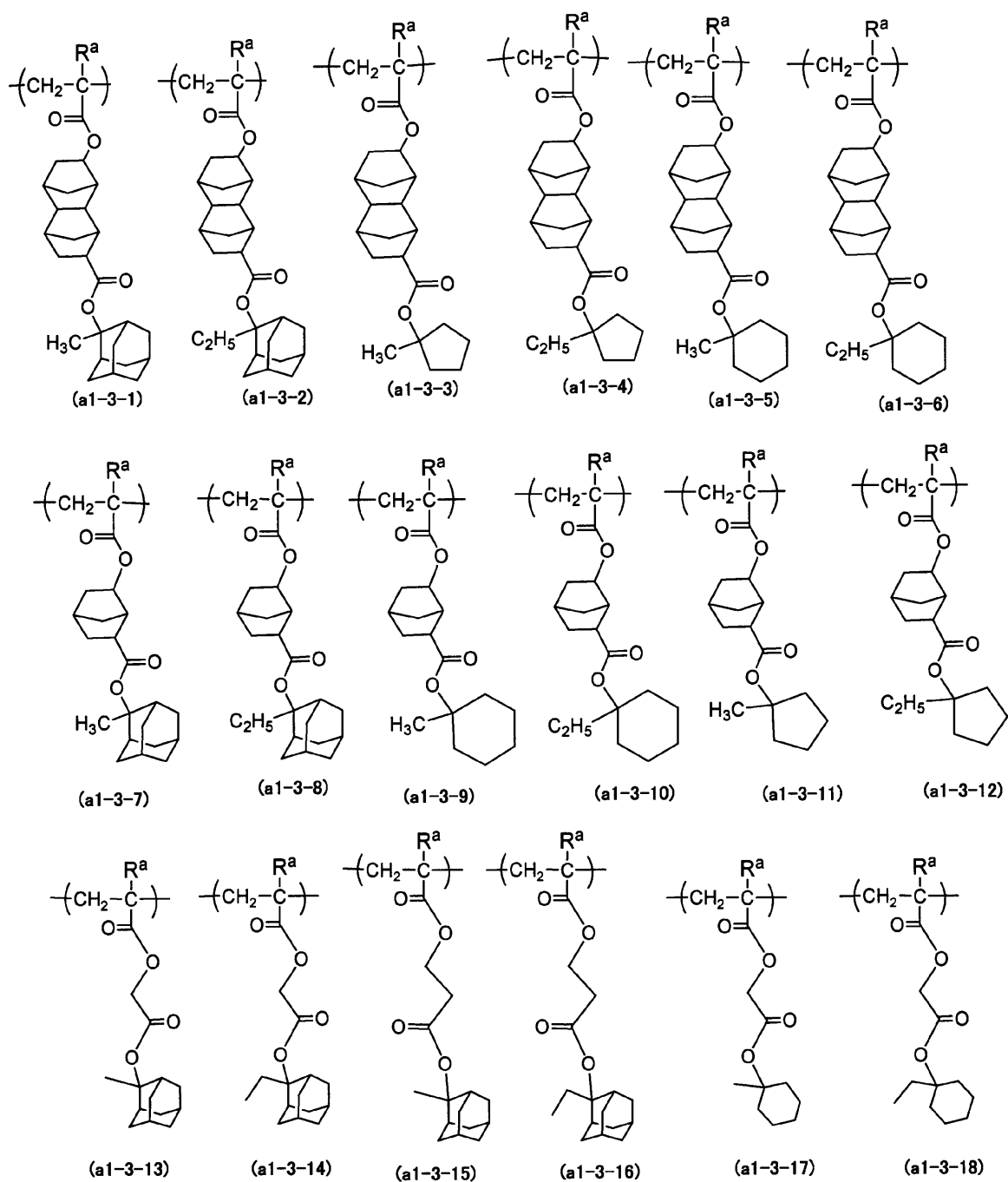
20



30

【 0 1 7 5 】

【化 5 2】



10

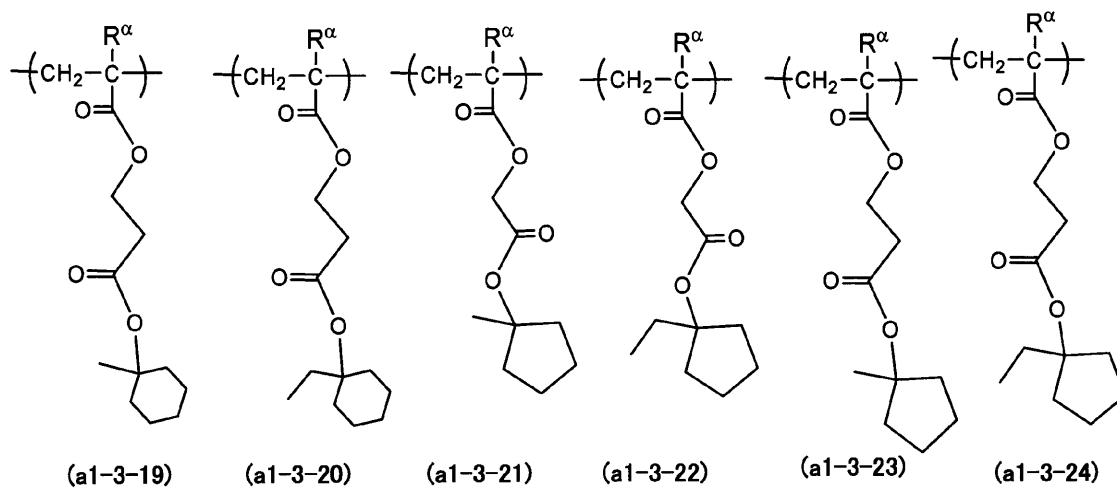
20

30

【 0 1 7 6 】

40

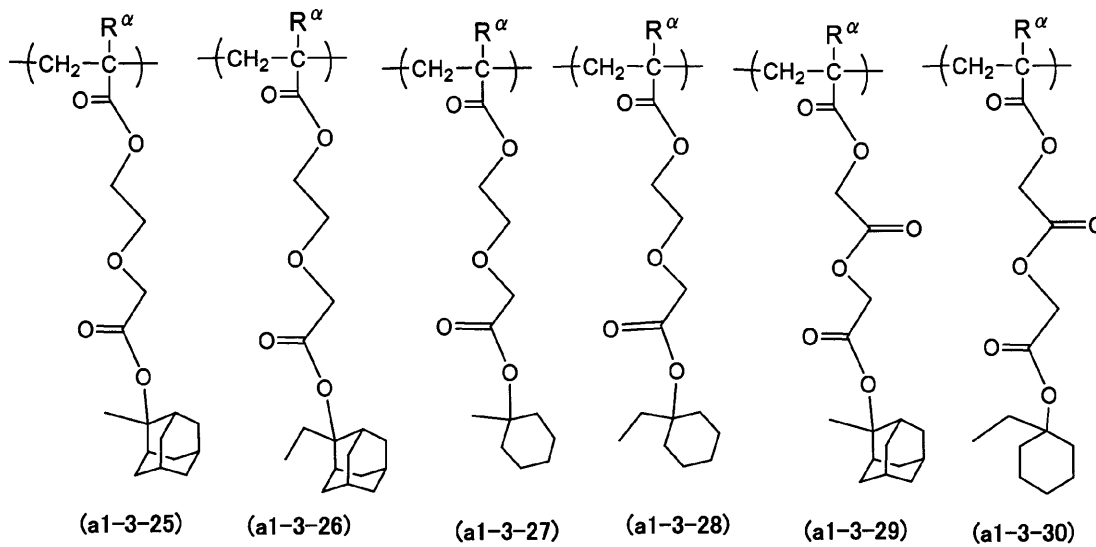
【化 5 3】



10

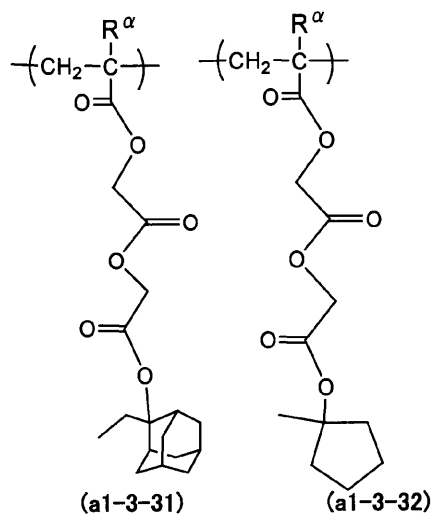
【 0 1 7 7】

【化 5 4】



20

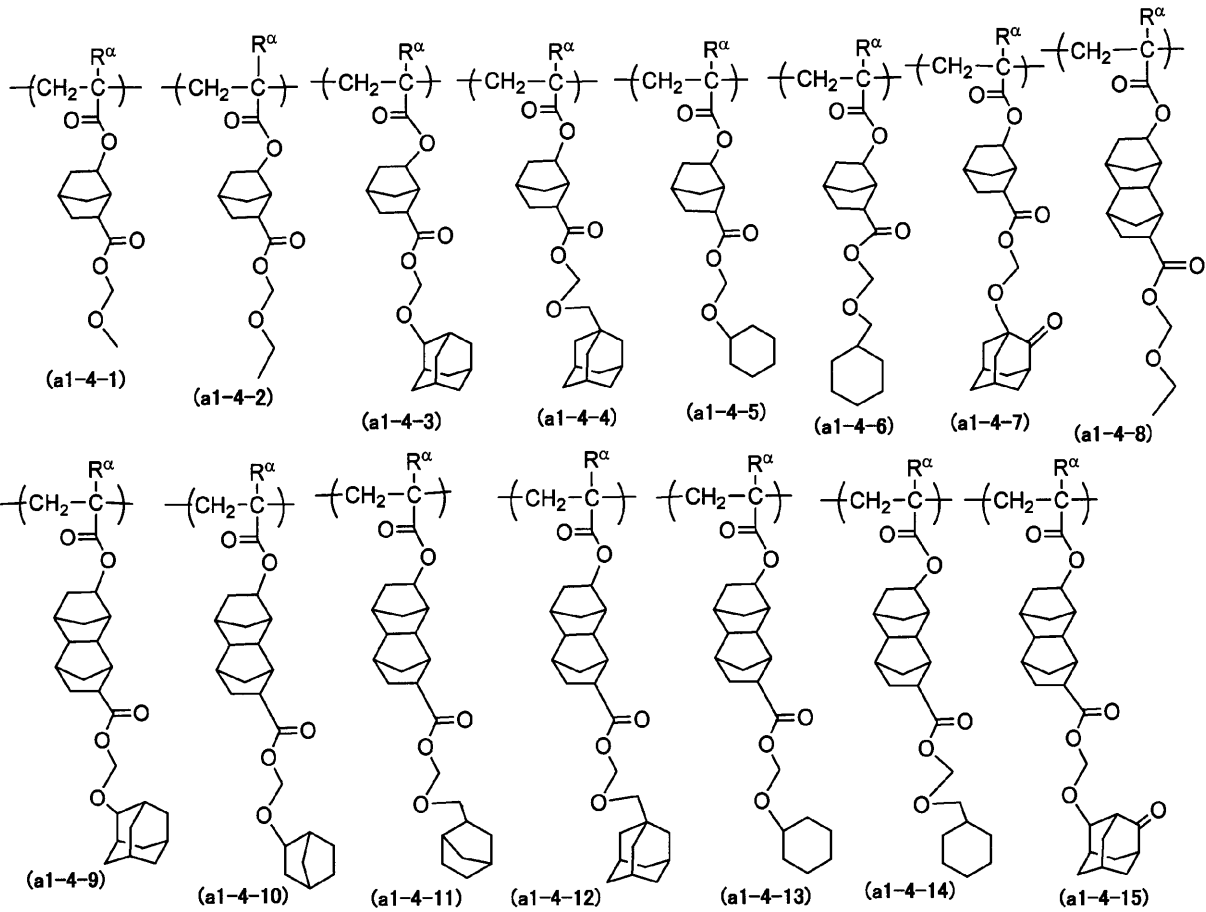
30



40

【 0 1 7 8】

【化 5 5】



10

20

【 0 1 7 9 】

本発明においては、構成単位 (a 1) として、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 2) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 4) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 5) で表される構成単位、および下記一般式 (a 1 - 0 - 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 種を有することが好ましい。

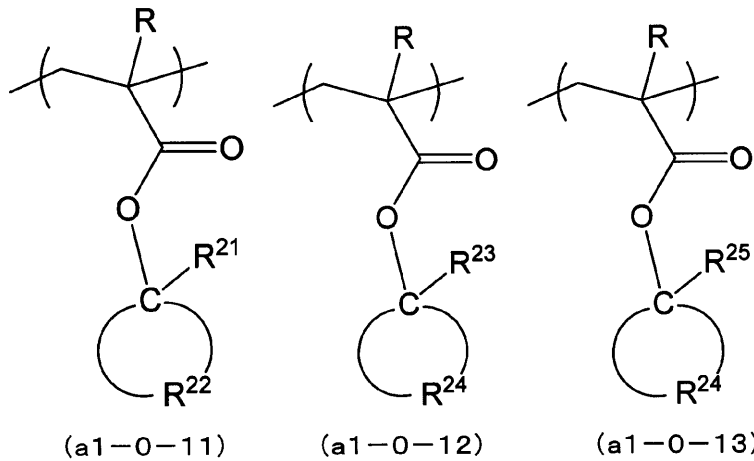
30

なかでも、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 2) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 1 4) で表される構成単位、および下記一般式 (a 1 - 0 - 1 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を有することがより好ましい。

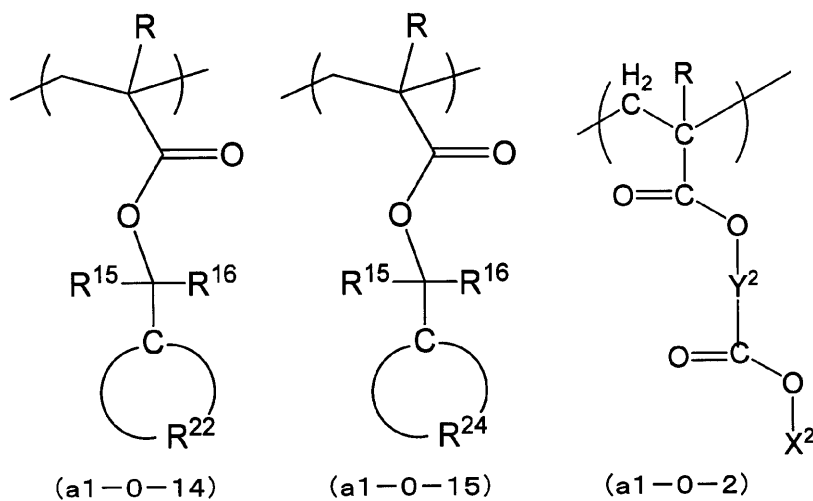
【 0 1 8 0 】

40

【化 5 6】



10



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であり、 R^{21} はアルキル基であり； R^{22} は、当該 R^{22} が結合した炭素原子と共に脂肪族単環式基を形成する基であり； R^{23} は分岐鎖状のアルキル基であり； R^{24} は、当該 R^{24} が結合した炭素原子と共に脂肪族多環式基を形成する基であり； R^{25} は炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基である。 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立してアルキル基である。 Y^2 は 2 価の連結基であり、 X^2 は酸解離性基である。]

30

【 0 1 8 1 】

各式中、R、 Y^2 、 X^2 についての説明は前記と同じである。

式 (a 1 - 0 - 1 1) 中、 R^{21} のアルキル基としては、前記式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R^{14} のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

40

R^{22} が、当該 R^{22} が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基としては、前記第 3 級アルキルエステル型酸解離性基において挙げた脂肪族環式基のうち、単環式基であるものと同様のものが挙げられる。具体的には、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などが挙げられる。該モノシクロアルカンは、3 ~ 11 員環であることが好ましく、3 ~ 8 員環であることがより好ましく、4 ~ 6 員環がさらに好ましく、5 または 6 員環が特に好ましい。

該モノシクロアルカンは、環を構成する炭素原子の一部がエーテル基 (- O -) で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。

また、該モノシクロアルカンは、置換基として、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基を有していてもよい。

50

かかる脂肪族単環式基を構成する R^{22} としては、たとえば、炭素原子間にエーテル基 (- O -) が介在してもよい直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

【0182】

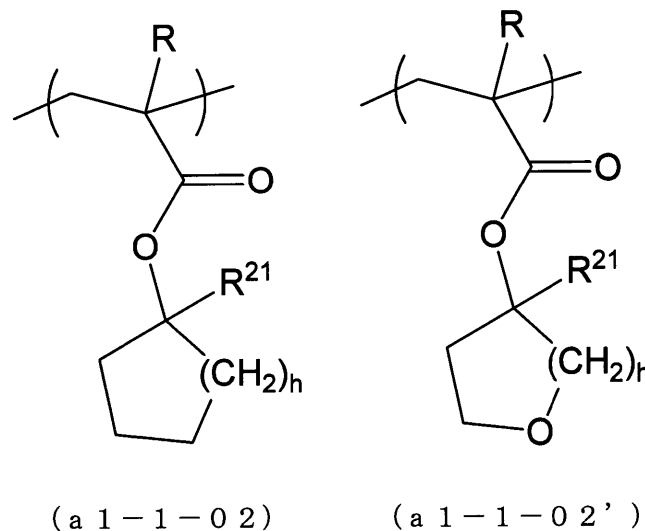
式 (a 1 - 0 - 1 1) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 1 - 1 6) ~ (a 1 - 1 - 2 3)、(a 1 - 1 - 2 7)、(a 1 - 1 - 3 1) で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、式 (a 1 - 1 - 1 6) ~ (a 1 - 1 - 1 7)、(a 1 - 1 - 2 0) ~ (a 1 - 1 - 2 3)、(a 1 - 1 - 2 7)、(a 1 - 1 - 3 1)、(a 1 - 1 - 3 2)、(a 1 - 1 - 3 3) で表される構成単位を包括する下記 (a 1 - 1 - 0 2) で表される構成単位が好ましい。また、下記 (a 1 - 1 - 0 2') で表される構成単位も好ましい。

10

各式中、h は、1 ~ 4 の整数であり、1 または 2 が好ましい。

【0183】

【化57】



20

[式中、R、 R^{21} はそれぞれ前記と同じであり、h は 1 ~ 4 の整数である。]

30

【0184】

式 (a 1 - 0 - 1 2) 中、 R^{23} の分岐鎖状のアルキル基としては、前記式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R^{14} のアルキル基で挙げた分岐鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられ、イソプロピル基が最も好ましい。

R^{24} が、当該 R^{24} が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基としては、前記第 3 級アルキルエステル型酸解離性基において挙げた脂肪族環式基のうち、多環式基であるものと同様のものが挙げられる。

式 (a 1 - 0 - 1 2) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 1 - 2 6)、(a 1 - 1 - 2 8) ~ (a 1 - 1 - 3 0) で表される構成単位が挙げられる。

式 (a 1 - 0 - 1 2) で表される構成単位としては、 R^{24} が、当該 R^{24} が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基が 2 - アダマンチル基であるものが好ましく、特に、前記式 (a 1 - 1 - 2 6) で表される構成単位が好ましい。

40

【0185】

式 (a 1 - 0 - 1 3) 中、R および R^{24} はそれぞれ前記と同様である。

R^{25} の直鎖状のアルキル基としては、前記式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R^{14} のアルキル基で挙げた直鎖状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最も好ましい。

式 (a 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位として具体的には、前記一般式 (a 1 - 1) の具体例として例示した、式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 2)、(a 1 - 1 - 7) ~ (a 1 - 1 - 1 5) で表される構成単位が挙げられる。

50

式 (a 1 - 0 - 1 3) で表される構成単位としては、 R^{24} が、当該 R^{24} が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基が 2 - アダマンチル基であるものが好ましく、特に、前記式 (a 1 - 1 - 1) または (a 1 - 1 - 2) で表される構成単位が好ましい。

【 0 1 8 6 】

式 (a 1 - 0 - 1 4) 中、 R および R^{22} はそれぞれ前記と同様である。 R^{15} および R^{16} は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) ~ (2 - 6) における R^{15} および R^{16} と同様である。

式 (a 1 - 0 - 1 4) で表される構成単位として具体的には、前記一般式 (a 1 - 1) の具体例として例示した、式 (a 1 - 1 - 3 5)、(a 1 - 1 - 3 6) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 8 7 】

式 (a 1 - 0 - 1 5) 中、 R および R^{24} はそれぞれ前記と同様である。 R^{15} および R^{16} は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) ~ (2 - 6) における R^{15} および R^{16} と同様である。

式 (a 1 - 0 - 1 5) で表される構成単位として具体的には、前記一般式 (a 1 - 1) の具体例として例示した、式 (a 1 - 1 - 4) ~ (a 1 - 1 - 6)、(a 1 - 1 - 3 4) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 8 8 】

式 (a 1 - 0 - 2) で表される構成単位としては、前記式 (a 1 - 3) または (a 1 - 4) で表される構成単位が挙げられ、特に式 (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましい。

式 (a 1 - 0 - 2) で表される構成単位としては、特に、式中の Y^2 が前記 - Y^{21} - O - Y^{22} - または - Y^{21} - $C (= O)$ - O - Y^{22} - で表される基であるものが好ましい。

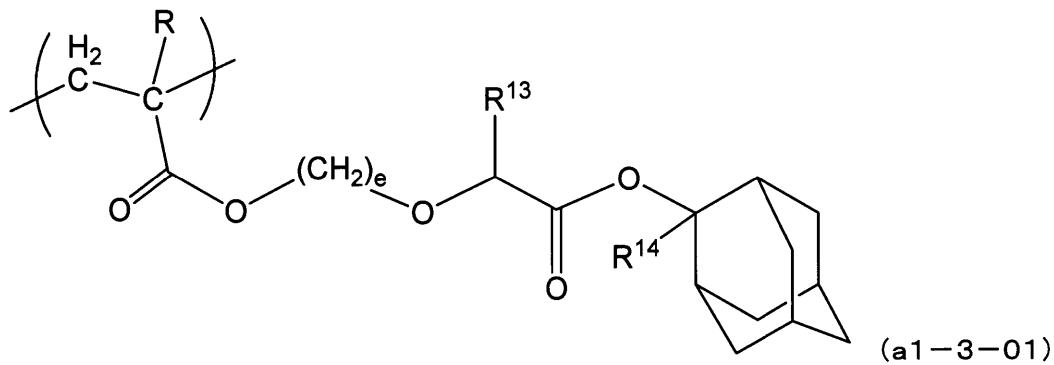
かかる構成単位として、好ましいものとしては、下記一般式 (a 1 - 3 - 0 1) で表される構成単位；下記一般式 (a 1 - 3 - 0 2) で表される構成単位；下記一般式 (a 1 - 3 - 0 3) で表される構成単位などが挙げられる。

【 0 1 8 9 】

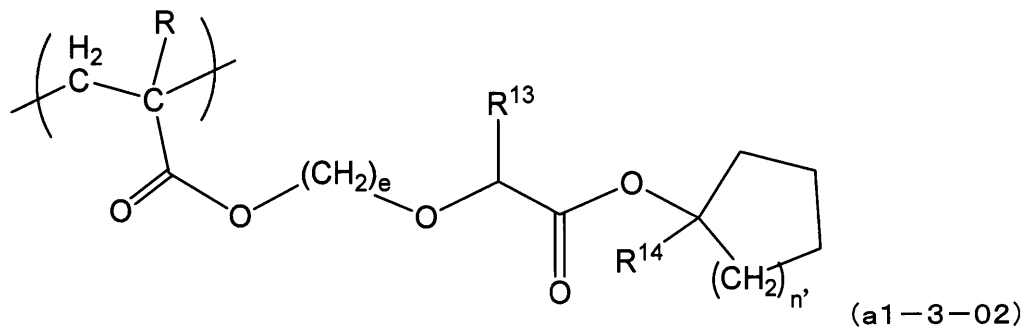
10

20

【化58】



10

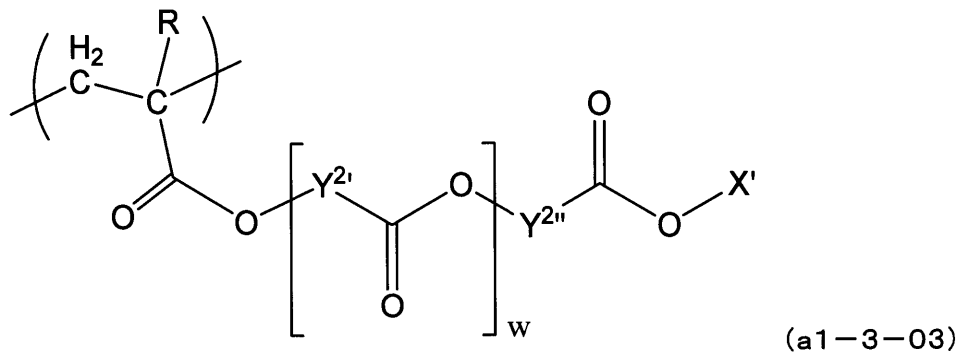


20

[式中、Rは前記と同じであり、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 R^{14} はアルキル基であり、 e は1～10の整数であり、 n' は0～3の整数である。]

【0190】

【化59】



30

40

[式中、Rは前記と同じであり、 $Y^{2'}$ および $Y^{2''}$ はそれぞれ独立して2価の連結基であり、 X' は酸解離性基であり、 w は0～3の整数である。]

【0191】

式(a1-3-01)～(a1-3-02)中、 R^{13} は、水素原子が好ましい。

R^{14} は、前記式(1-1)～(1-9)中の R^{14} と同様である。

e は、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2が最も好ましい。

n' は、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

式(a1-3-01)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a1-3-25)

50

) ~ (a 1 - 3 - 2 6) で表される構成単位等が挙げられる。

式 (a 1 - 3 - 0 2) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 7) ~ (a 1 - 3 - 2 8) で表される構成単位等が挙げられる。

【 0 1 9 2 】

式 (a 1 - 3 - 0 3) 中、 $Y^{2'}$ 、 $Y^{2''}$ における 2 価の連結基としては、前記一般式 (a 1 - 3) における Y^2 と同様のものが挙げられる。

$Y^{2'}$ としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

$Y^{2''}$ としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

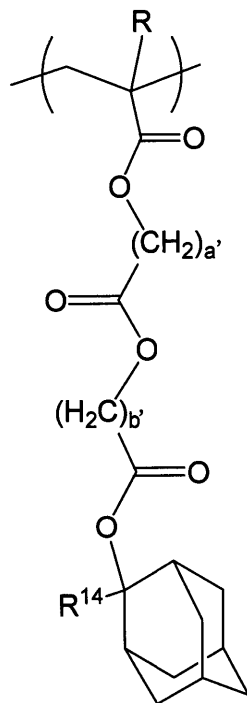
X' における酸解離性基は、前記と同様のものが挙げられ、第 3 級アルキルエステル型酸解離性基であることが好ましく、上述した (i) 1 価の脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に置換基が結合して第 3 級炭素原子が形成されている基がより好ましく、中でも、前記一般式 (1 - 1) で表される基が好ましい。

w は 0 ~ 3 の整数であり、w 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、1 が最も好ましい。

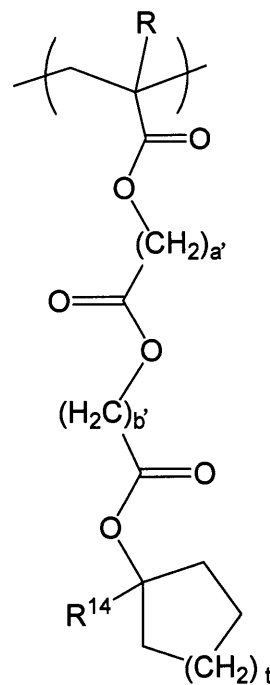
式 (a 1 - 3 - 0 3) で表される構成単位としては、下記一般式 (a 1 - 3 - 0 3 - 1) または (a 1 - 3 - 0 3 - 2) で表される構成単位が好ましく、中でも、式 (a 1 - 3 - 0 3 - 1) で表される構成単位が好ましい。

【 0 1 9 3 】

【 化 6 0 】



(a1-3-03-1)



(a1-3-03-2)

[式中、R および R¹⁴ はそれぞれ前記と同じであり、a' は 1 ~ 10 の整数であり、b' は 1 ~ 10 の整数であり、t は 0 ~ 3 の整数である。]

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

50

式 (a 1 - 3 - 0 3 - 1) ~ (a 1 - 3 - 0 3 - 2) 中、 a ' は前記と同じであり、 1 ~ 8 の整数が好ましく、 1 ~ 5 の整数がより好ましく、 1 または 2 が特に好ましい。

b ' は前記と同じであり、 1 ~ 8 の整数が好ましく、 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。

式 (a 1 - 3 - 0 3 - 1) または (a 1 - 3 - 0 3 - 2) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 9) ~ (a 1 - 3 - 3 2) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 9 5 】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 1) は 1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

10

(A 1) 成分中、構成単位 (a 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、 1 5 ~ 7 0 モル % が好ましく、 1 5 ~ 6 0 モル % がより好ましく、 2 0 ~ 5 5 モル % がさらに好ましい。

構成単位 (a 1) の割合を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、感度、解像性、LWR 等のリソグラフィ特性も向上する。また、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りやすくなる。

【 0 1 9 6 】

[構成単位 (a 0)]

20

構成単位 (a 0) 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 - S O 2 - 含有環式基を含む構成単位である。

構成単位 (a 0) は、 - S O 2 - 含有環式基を含むことにより、(A 1) 成分を含有する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を高める。また、感度、解像性、露光余裕度 (E L マージン)、LWR (ラインワイズラフネス)、LER (ラインエッジラフネス)、マスク再現性等のリソグラフィ特性の向上に寄与する。

【 0 1 9 7 】

ここで「 - S O 2 - 含有環式基」とは、その環骨格中に - S O 2 - を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 - S O 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。

30

- S O 2 - 含有環式基においては、その環骨格中に - S O 2 - を含む環をひとつ目の環として数え、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。

- S O 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。

- S O 2 - 含有環式基は、特に、その環骨格中に - O - S O 2 - を含む環式基、すなわち - O - S O 2 - 中の - O - S - が環式基の環骨格の一部を形成するスルトン (s u l t o n e) 環であることが好ましい。

- S O 2 - 含有環式基は、炭素数が 3 ~ 3 0 であることが好ましく、 4 ~ 2 0 であることが好ましく、 4 ~ 1 5 であることがより好ましく、 4 ~ 1 2 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。

40

- S O 2 - 含有環式基は、 - S O 2 - 含有脂肪族環式基であってもよく、 - S O 2 - 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは - S O 2 - 含有脂肪族環式基である。

- S O 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 - S O 2 - または - O - S O 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 - C H 2 - が - S O 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 - C H 2 - C H 2 - が - O - S O 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。

50

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げられる。

【0198】

-SO₂-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)、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}(R^{''}は水素原子又はアルキル基である。)、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。

前記-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}におけるR^{''}は、いずれも、水素原子または炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であることが好ましい。

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

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。

-SO₂-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。

【0199】

10

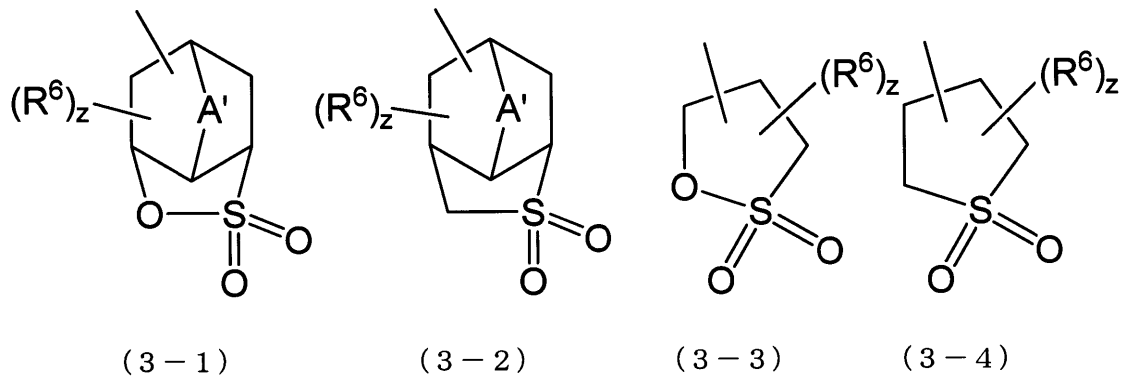
20

30

40

50

【化 6 1】



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、R⁶ 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、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R^{''} は水素原子またはアルキル基である。]

【0200】

20

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。

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。

30

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 R⁶ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

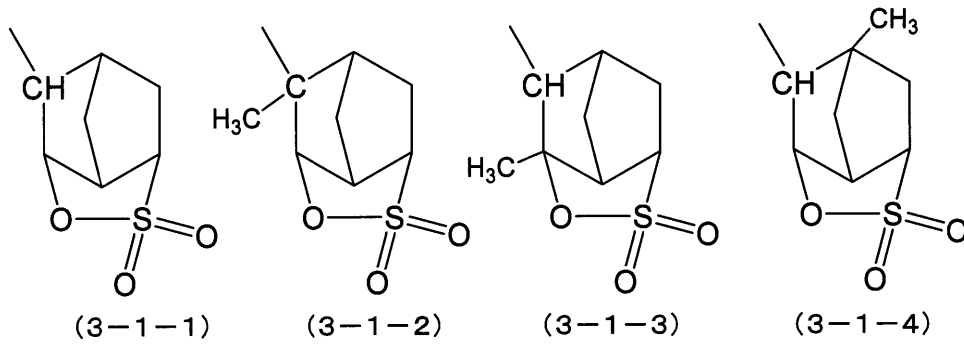
R⁶ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で-SO₂-含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

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。

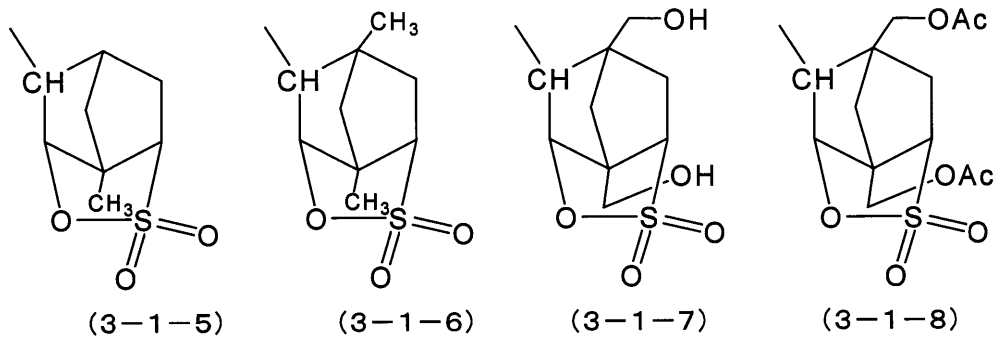
40

【0201】

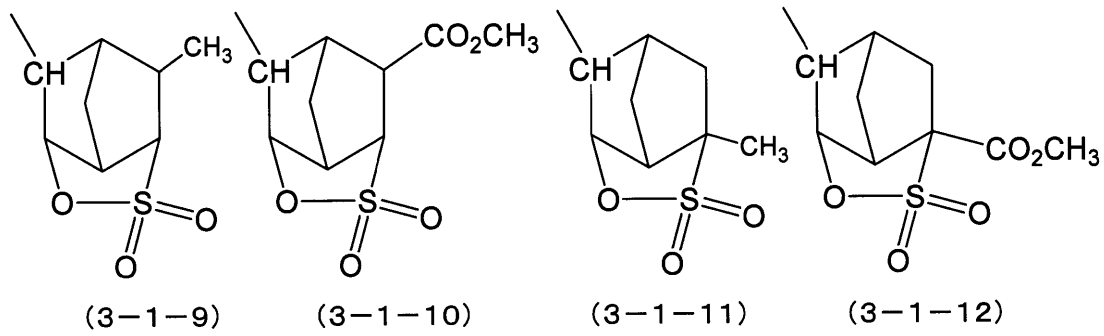
【化 6 2】



10



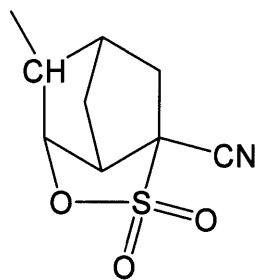
20



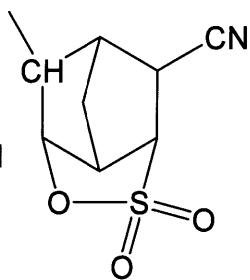
30

【 0 2 0 2 】

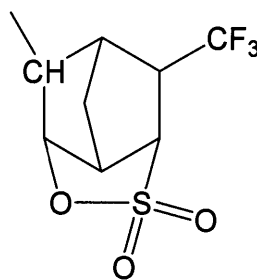
【化 6 3】



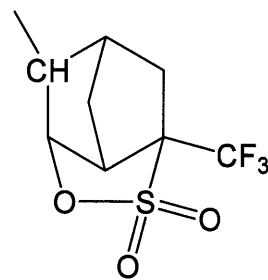
(3-1-13)



(3-1-14)

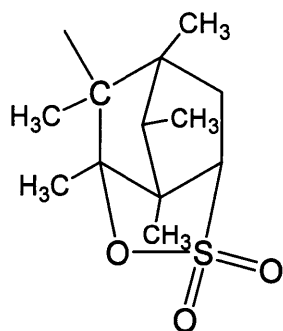


(3-1-15)



(3-1-16)

10

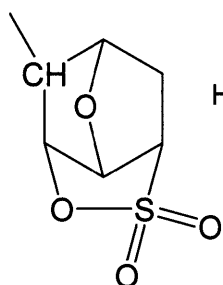


(3-1-17)

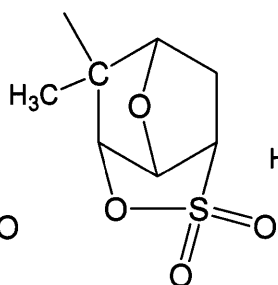
20

【 0 2 0 3】

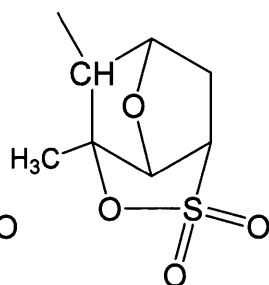
【化 6 4】



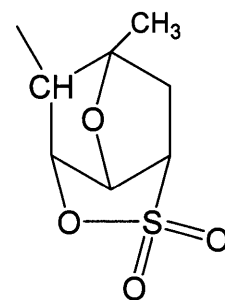
(3-1-18)



(3-1-19)

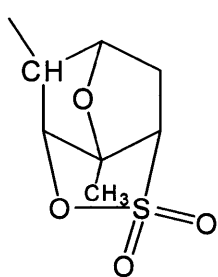


(3-1-20)

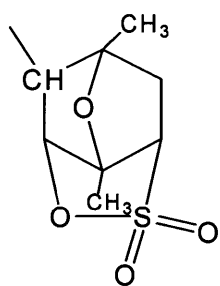


(3-1-21)

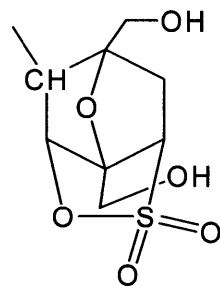
30



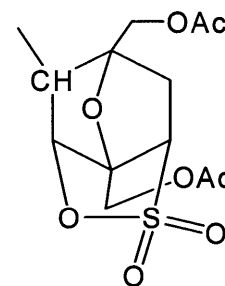
(3-1-22)



(3-1-23)



(3-1-24)

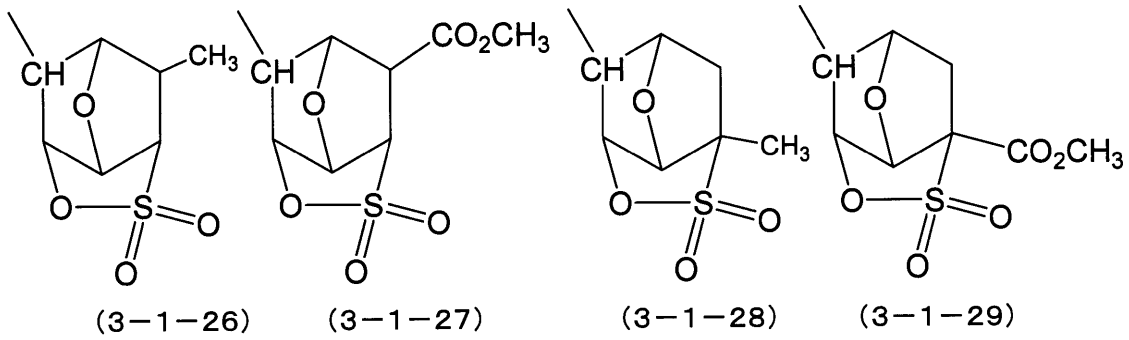


(3-1-25)

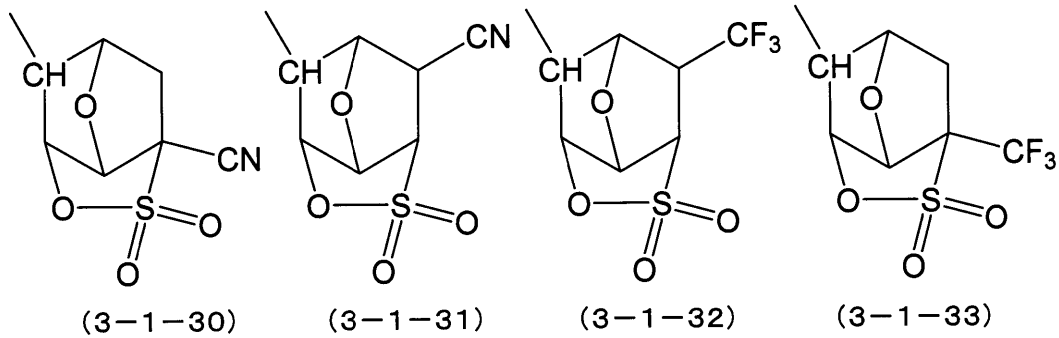
40

【 0 2 0 4】

【化 6 5】



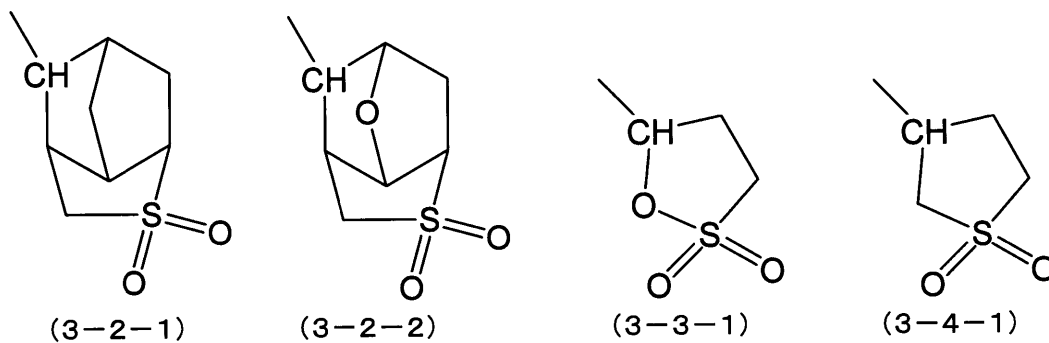
10



20

【 0 2 0 5】

【化 6 6】



30

【 0 2 0 6】

40

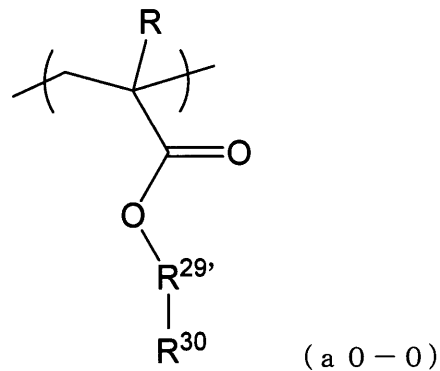
-SO₂-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(3-1)で表される基が好ましく、前記化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)および(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

【 0 2 0 7】

構成単位(a0)の例として、より具体的には、下記一般式(a0-0)で表される構成単位が挙げられる。

【 0 2 0 8】

【化 6 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であり、 R^{30} 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 2 0 9 】

式 (a 0 - 0) 中、R 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である。

20

R における炭素数 1 ~ 5 のアルキル基は、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、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。

R におけるハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1 ~ 5 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である。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。

R としては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

30

【 0 2 1 0 】

式 (a 0 - 0) 中、 R^{30} は、前記で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様である。

$R^{29'}$ は、単結合又は 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。

$R^{29'}$ における 2 価の連結基としては、上述した構成単位 (a 1) の説明の中で挙げた一般式 (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。

$R^{29'}$ の 2 価の連結基としては、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。これらの中でも、アルキレン基、エステル結合 ($-C(=O)-O-$) を含むものが好ましい。

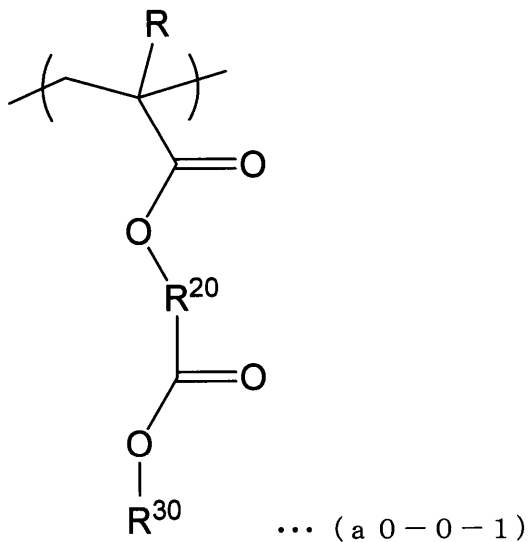
40

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： $-R^{20}-C(=O)-O-$ [式中、 R^{20} 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 0) は、下記一般式 (a 0 - 0 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。

【 0 2 1 1 】

【化 6 8】



10

[式中、R 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であり、 R^{20} は 2 価の連結基であり、 R^{30} は -SO₂- 含有環式基である。]

20

【0212】

R^{20} としては、特に限定されず、たとえば上記一般式 (a0-0) 中の R^{29} ' 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^{20} 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、前記の R^{29} ' 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。

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。

30

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(CH₃)-、-C(CH₃)₂- または -C(CH₃)₂CH₂- 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、前記の式 -Y²¹-O-Y²²-、式 -[Y²¹-C(=O)-O]_m、-Y²²- または式 -Y²¹-O-C(=O)-Y²²- で表される基がより好ましい。Y²¹、Y²²、m' は、それぞれ前記と同じである。

40

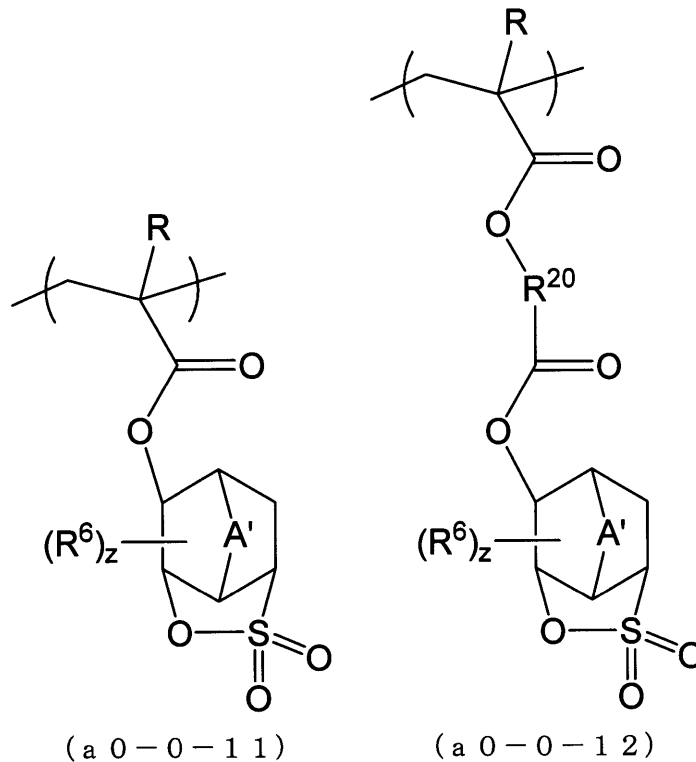
なかでも、式 -Y²¹-O-C(=O)-Y²²- で表される基が好ましく、式 -(CH₂)_c-O-C(=O)-(CH₂)_d- で表される基が特に好ましい。c は 1 ~ 5 の整数であり、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。d は 1 ~ 5 の整数であり、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

【0213】

構成単位 (a0) としては、特に、下記一般式 (a0-0-11) または (a0-0-12) で表される構成単位が好ましく、式 (a0-0-12) で表される構成単位がより好ましい。

【0214】

【化 6 9】



10

20

[式中、R、A'、R⁶、z および R²⁰ はそれぞれ前記と同じである。]

【 0 2 1 5 】

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

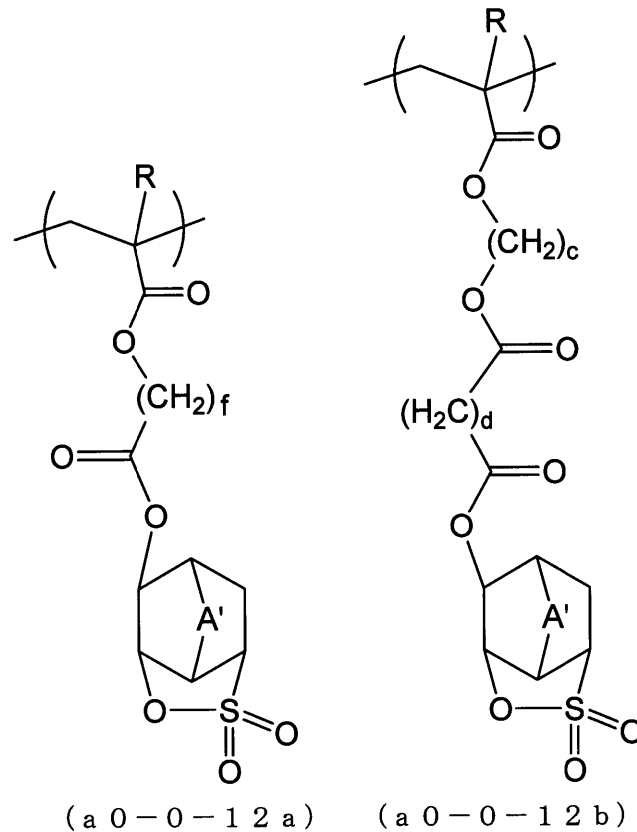
R²⁰ としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。R²⁰ における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

30

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

【 0 2 1 6 】

【化 7 0】



10

20

[式中、R および A' はそれぞれ前記と同じであり、c 及び d はそれぞれ前記と同じであり、f は 1 ~ 5 の整数（好ましくは 1 ~ 3 の整数）である。]

【 0 2 1 7 】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 0) は 1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

30

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0) の割合は、当該 (A 1) 成分を含有するレジスト組成物を用いて形成されるレジストパターン形状が良好となり、EL マージン、LWR、マスク再現性等のリソグラフィ特性にも優れることから、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 60 モル%であることが好ましく、5 ~ 55 モル%がより好ましく、10 ~ 50 モル%がさらに好ましく、15 ~ 45 モル%が最も好ましい。

【 0 2 1 8 】

[構成単位 (a 2)]

構成単位 (a 2) 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構成単位である。

40

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

構成単位 (a 2) のラクトン環式基は、(A 1) 成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液（特にアルカリ現像プロセスの場合）との親和性を高めたりする上で有効なものである。

【 0 2 1 9 】

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

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4 ~ 6 員環ラクトンから水素原子を 1 つ

50

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

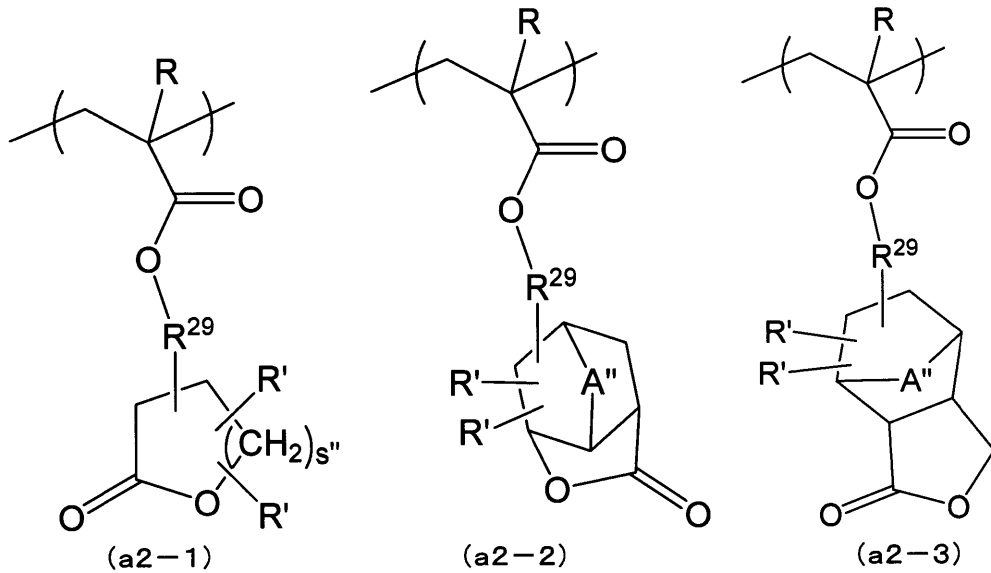
【0220】

構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

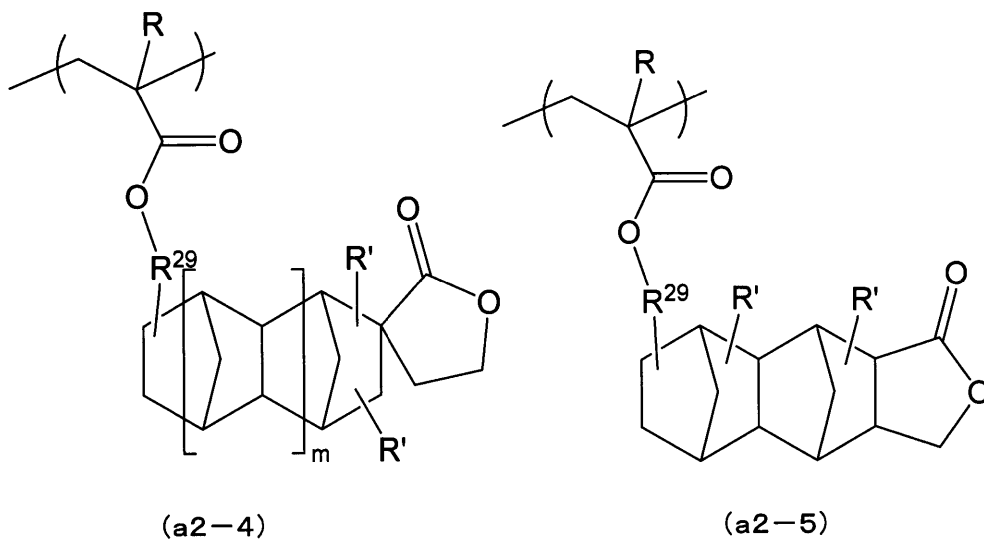
【0221】

【化71】

10



20



30

40

[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり；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または1~2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の整数である。]

50

【0222】

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

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 " は、水素原子または炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であることが好ましい。

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

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。

R ^{2 9} は単結合または 2 価の連結基である。2 価の連結基としては、前記一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y ² で説明した 2 価の連結基と同様であり、それらの中でも、アルキレン基、エステル結合 (- C (= O) - O -)、もしくはそれらの組み合わせであることが好ましい。R ^{2 9} における 2 価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記 Y ² における脂肪族炭化水素基で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。

s " は 1 ~ 2 の整数が好ましい。

以下に、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位的具体例をそれぞれ例示する。

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。

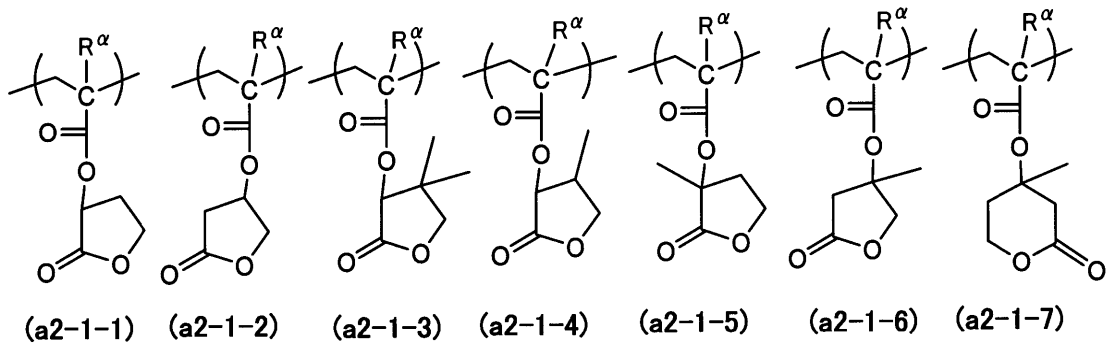
【0223】

10

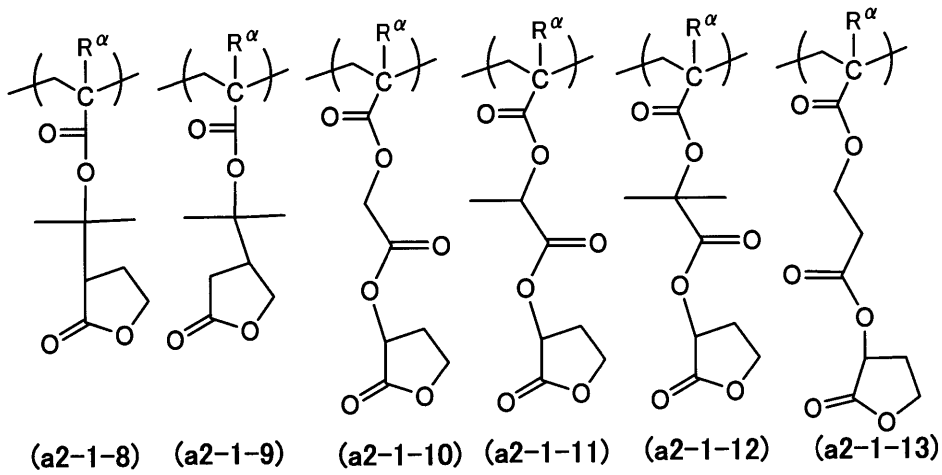
20

30

【化 7 2】



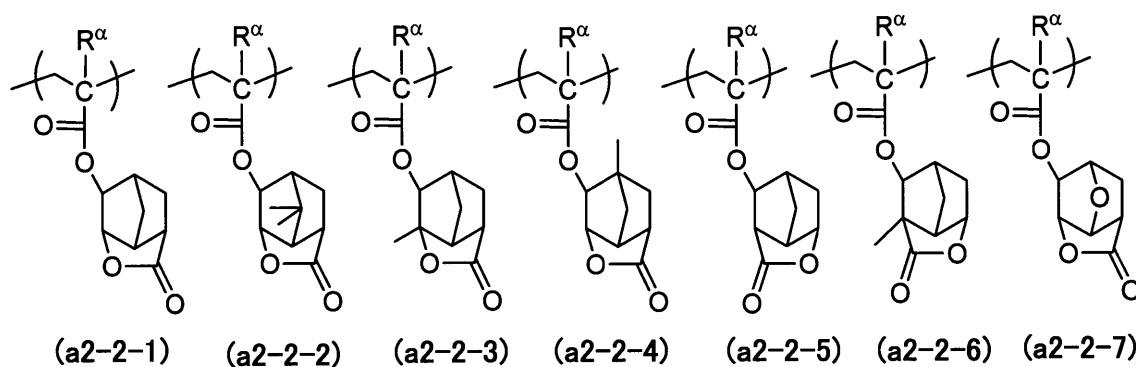
10



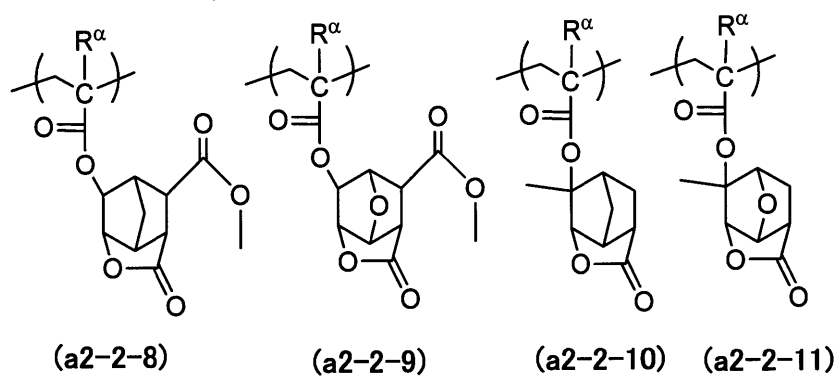
20

【 0 2 2 4 】

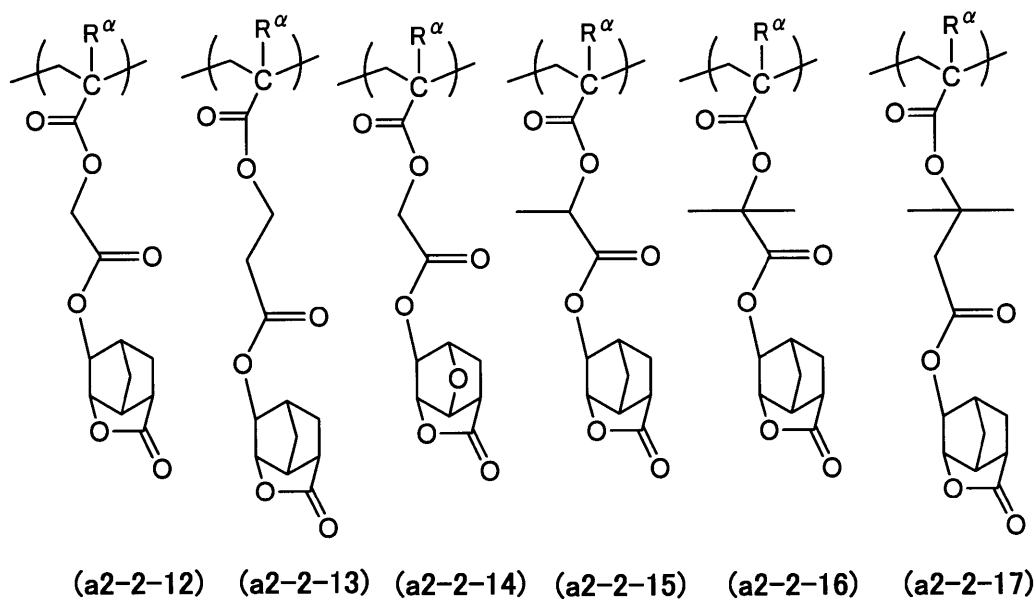
【化 7 3】



10



20

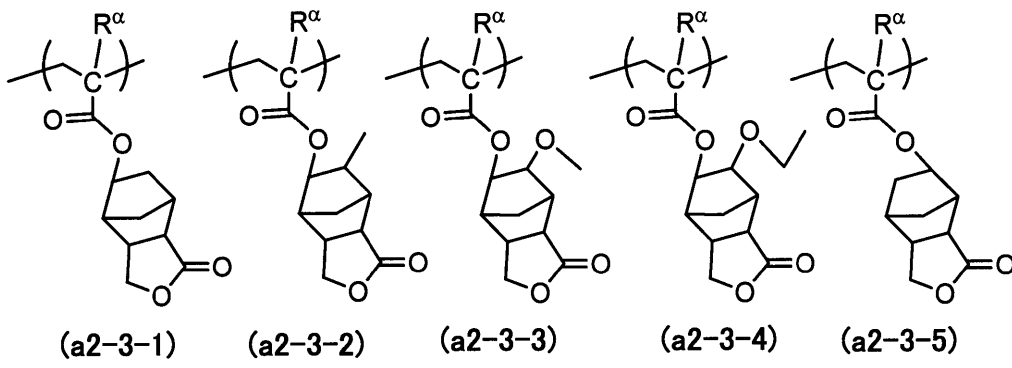


30

40

【 0 2 2 5 】

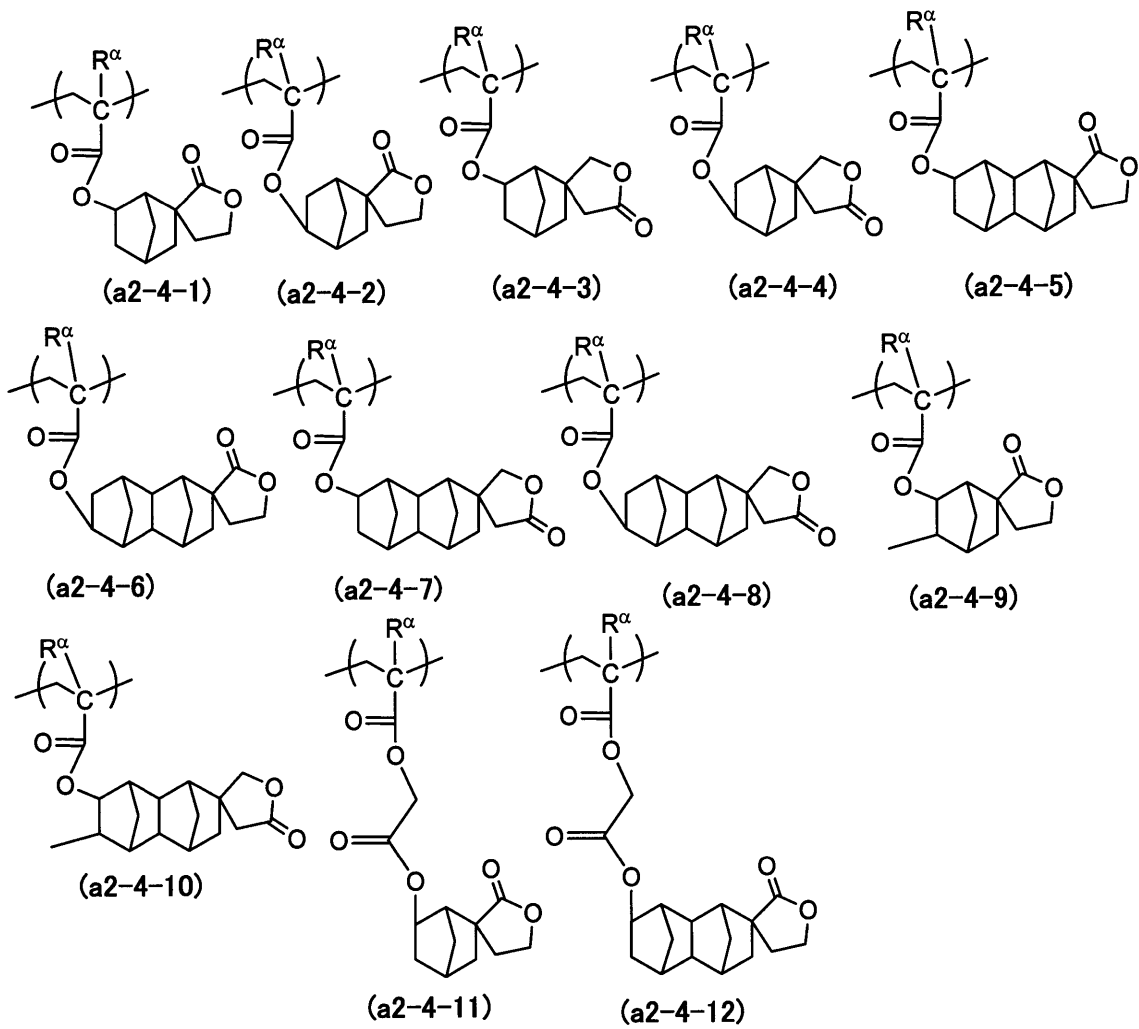
【化 7 4】



10

【 0 2 2 6】

【化 7 5】



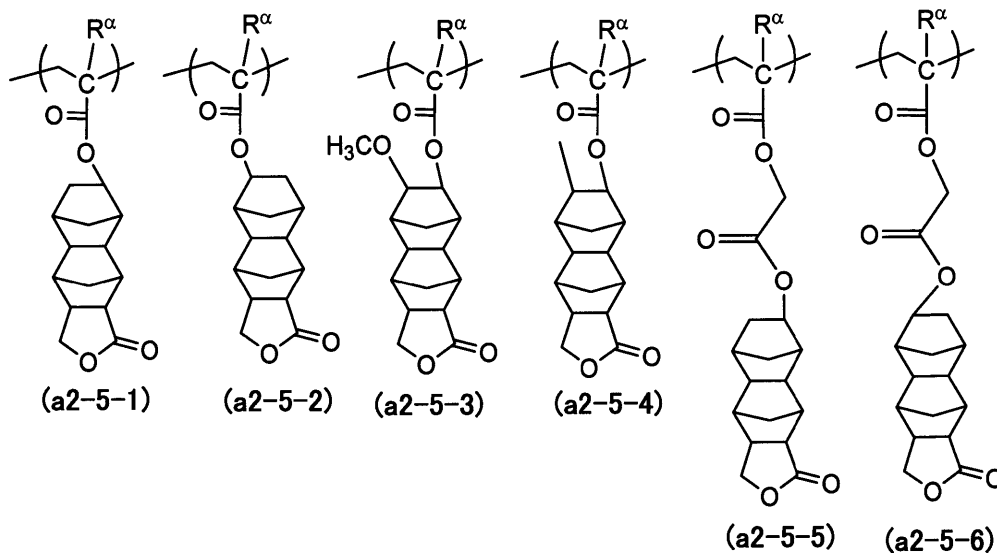
20

30

40

【 0 2 2 7】

【化 7 6】



10

【0228】

20

(A1)成分が含有する構成単位(a2)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

構成単位(a2)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種がより好ましい。なかでも、化学式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-3-1)および(a2-3-5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0229】

(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5~60モル%が好ましく、10~50モル%がより好ましく、10~45モル%がさらに好ましい。

構成単位(a2)の割合を下限値以上とすることにより、構成単位(a2)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りやすくなる。

【0230】

[構成単位(a3)]

構成単位(a3)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構成単位(ただし、上述した構成単位(a1)、(a0)、(a2);構成単位(g')、構成単位(h')に該当するものを除く)である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、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の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、環状の脂肪族炭化水素基(環式基)が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、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。該環式基としては多環式基であることが好ましく、炭素数は7~30であることがよ

50

り好ましい。

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。

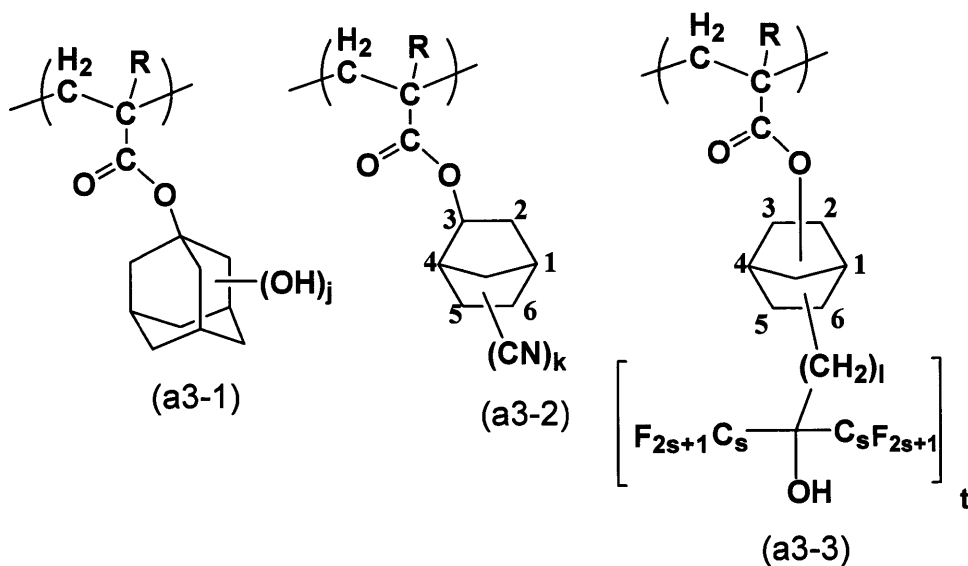
10

【0231】

構成単位(a3)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、下記の式(a3-1)で表される構成単位、式(a3-2)で表される構成単位、式(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0232】

【化77】



20

30

(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。)

【0233】

式(a3-1)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、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、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。

40

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

【0234】

式(a3-2)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。

【0235】

式(a3-3)中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、2-ノルボ

50

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。

【0236】

(A1)成分が含有する構成単位(a3)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分中、構成単位(a3)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、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。

構成単位(a3)の割合を下限値以上とすることにより、構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【0237】

[構成単位(g')]]

(A1)成分が含有する構成単位(g')は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分中、構成単位(g')の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、0.1~30モル%が好ましく、0.5~15モル%がより好ましく、1~10モル%がさらに好ましい。

構成単位(g')の割合を下限値以上とすることにより、酸の拡散制御の効果がより高まり、リソグラフィ特性又はレジストパターン形状がより良好となる。他方、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りやすくなる。

【0238】

[構成単位(h')]]

(A1)成分が含有する構成単位(h')は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分中、構成単位(h')の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、0.1~30モル%が好ましく、0.5~15モル%がより好ましく、1~10モル%がさらに好ましい。

構成単位(h')の割合を下限値以上とすることにより、経時の影響によるレジストパターンの寸法変動がより抑制される。他方、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りやすくなる。

【0239】

[その他の構成単位]

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の構成単位(a1)、構成単位(a0)、構成単位(a2)、構成単位(a3)、構成単位(g')及び構成単位(h')以外のその他の構成単位を有してもよい。

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

かかるその他の構成単位としては、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酸非解離性の脂肪族多環式基を含む構成単位(a4)、露光により酸を発生し得る構成単位(a5)等が挙げられる。

【0240】

(構成単位(a4))

構成単位(a4)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酸非解離性の脂肪族多環式基を含む構成単位である。

構成単位(a4)において、該多環式基は、たとえば、前記の構成単位(a1)の場合

10

20

30

40

50

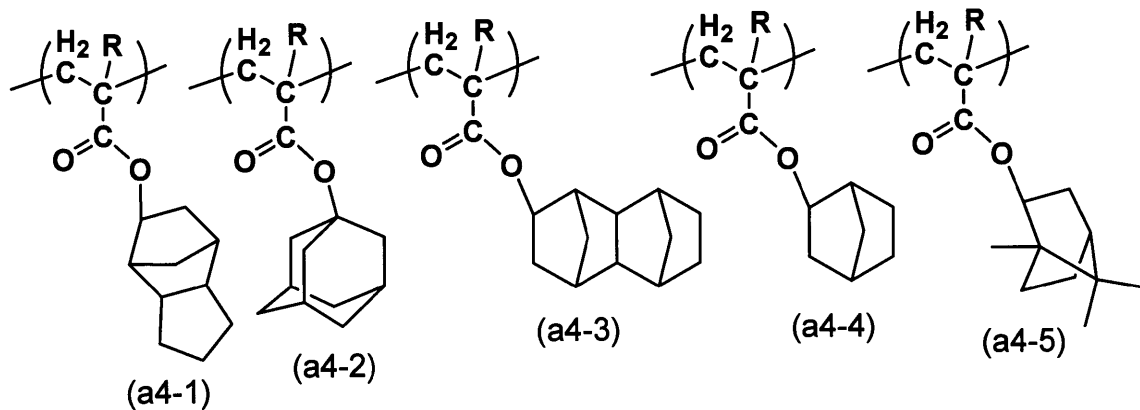
に例示した多環式基と同様のものを例示することができ、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r Fエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特に、トリシクロデシル基、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)で表される構造のものを例示することができる。

【0241】

【化78】



(式中、Rは前記と同じである。)

【0242】

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

【0243】

(構成単位(a5))

構成単位(a5)は、露光により酸を発生し得る構成単位である。

構成単位(a5)としては、露光により酸を発生するものであれば特に限定されず、例えば、上述した構成単位(a1)～(a4)、(a0)等と共重合可能な構成単位に、従来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導入したものをを用いることができる。

構成単位(a1)～(a4)、(a0)等と共重合可能な構成単位としては、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、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ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位等が好適なものとして挙げられる。

従来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としては、後述する(B)成分が好適なものとして挙げられる。

構成単位(a5)中における、露光により酸を発生する構造部位としては、イオン性の構造部位であることが好ましく、後述の(B)成分についての説明のなかで例示するスルホニウム塩、またはヨードニウム塩におけるイオン性の構造部位が好ましい。また、露光により発生する酸アニオンとしては、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。これらの酸アニオンは、露光により樹脂の側鎖から発生することがより好ましい。

【0244】

10

20

30

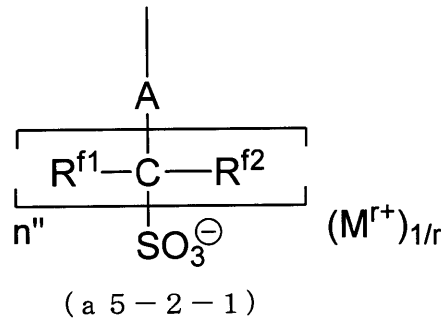
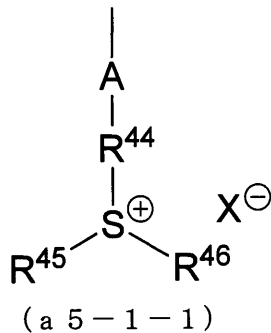
40

50

なかでも、本発明の構成単位 (a 5) は、酸強度、感度、解像性、ラフネスの点で、下記一般式 (a 5 - 1 - 1) 又は (a 5 - 2 - 1) で表される基を有することが好ましい。

【 0 2 4 5 】

【 化 7 9 】



10

[式中、A は単結合又は 2 価の連結基であり、 R^{44} は置換基を有していてもよいアリーレン基であり、 R^{45} 、 R^{46} はそれぞれ独立に有機基であり、 R^{45} 、 R^{46} は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく、 X^- は対アニオンであり、 R^{f1} 、 R^{f2} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フッ素原子、又はフッ素化アルキル基であり、 R^{f1} 、 R^{f2} のうち少なくとも 1 つはフッ素原子又はフッ素化アルキル基であり、 n'' は 1 ~ 8 の整数であり、 M^{r+} は対カチオンであり、 r は 1 ~ 3 の整数である。]

20

【 0 2 4 6 】

式 (a 5 - 1 - 1)、(a 5 - 2 - 1) 中、A は単結合又は 2 価の連結基である。

A の 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

該炭化水素基が「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。

30

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。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。

該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。

【 0 2 4 7 】

前記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。

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、1 ~ 5 がさらに好ましく、1 ~ 2 が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 [- CH₂ -]、エチレン基 [- (CH₂)₂ -]、トリメチレン基 [- (CH₂)₃ -]、テトラメチレン基 [- (CH₂)₄ -]、ペンタメチレン基 [- (CH₂)₅ -] 等が挙げられる。

40

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 (CH₃) -、- CH (CH₂ CH₃) -、- C (CH₃)₂ -、- C (CH₃) (CH₂ CH₃) -、- C (CH₃) (CH₂ CH₂ CH₃) -、- C (CH₂ CH₃)₂ - 等のアルキルメチレン基；- CH (CH₃) CH₂ -、- CH (CH₃) CH (CH₃) -、- C (CH₃)₂ CH₂ -、- CH (CH₂ CH₃) CH₂ -、- C (CH₂ CH₃)₂ - CH₂ - 等のアルキルエチレン基；- CH (CH₃) CH₂ CH₂ -、- CH₂ CH (CH₃) CH₂ - 等のアルキルトリメチレン基；- CH (CH₃) CH₂ C

50

H_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。

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。

【0248】

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

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

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

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、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。

【0249】

前記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。

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。

【0250】

「ヘテロ原子を含む2価の連結基」におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む2価の連結基として、具体的には、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、カーボネート結合($-O-C(=O)-O-$)、 $-NH-$ 、 $-NR^{05}$ (R^{05} はアルキル基)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 等が挙げられる。また、これらの「ヘテロ原子を含む2価の連結基」と2価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0251】

Aは、その構造中に酸解離性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。「酸解離性部位」とは、当該有機基内における、露光により発生する酸が作用して解離する部位をいう。Aが酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0252】

A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価の連結基が好ましい。

Aがアルキレン基である場合、該アルキレン基は、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。具体的には、前記で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。

Aが2価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、前記「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」で挙げた環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

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

【0253】

Aがヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとして、
 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (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)。

$-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、式 $-A'-O-B'-$ で表される基、式 $-[A'-C(=O)-O]_{m'}-B'-$ で表される基等が挙げられる。ここで、 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り、 m' は0～3の整数である。

Aが $-NH-$ の場合、その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。該置換基(アルキル基、アシル基等)は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8であることがさらに好ましく、1～5であることが特に好ましい。

$-A'-O-B'-$ または $-[A'-C(=O)-O]_{m'}-B'-$ において、 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。

A' および B' における置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、前記でAにおける「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

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1～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

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、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該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。

また、式 $-[A'-C(=O)-O]_{m'}-B'-$ で表される基において、 m' は0～3の整数であり、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、1が最も好ましい。

本発明においてAとしては、単結合、又はエステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、アルキレン基若しくはこれらの組合せであることが好ましく、これらの中でもアルキレン基が特に好ましい。

【0254】

式(a5-1-1)中、 $R^{4,4}$ は、置換基を有していてもよいアリーレン基である。置換基は1つでもよいし、複数であってもよい、

$R^{4,4}$ のアリーレン基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリーレン基であって、該アリーレン基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよい。たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

このようなアリーレン基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリーレン基が好ましい。具体的には、たとえばフェニレン基、ナフチレン基が挙げられ、フ

10

20

30

40

50

エニレン基が特に好ましい。

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

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

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

【0255】

式(a5-1-1)中、 R^{45} 、 R^{46} は、それぞれ独立に有機基である。

R^{45} 、 R^{46} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等))を有していてもよい。

R^{45} 、 R^{46} の有機基としては、アリール基またはアルキル基が好ましい。

【0256】

R^{45} 、 R^{46} のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよい。たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

このようなアリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられ、フェニル基が特に好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子としては、前記 R^{44} のアリーレン基が置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子と同様のものが挙げられる。

【0257】

R^{45} 、 R^{46} のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。なかでも、より解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

【0258】

式(a5-1-1)中、 R^{45} 、 R^{46} は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよい。

かかる場合、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。

当該イオウ原子と共に形成される環構造には、硫黄原子、酸素原子(-O-、=O)等のヘテロ原子が含まれていてもよい。

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

10

20

30

40

50

【0259】

式(a5-1-1)中、 X^- は対アニオンである。

X^- の対アニオンとしては、特に限定されるものではなく、後述する(B)成分中の、一般式(b-1)または(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部(R^4 " SO_3^-) ; 後述する(B)成分中の、一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン等が挙げられ、特に R^4 " SO_3^- であることが好ましく、炭素数1~8のフッ素化アルキルスルホン酸イオン(好ましくは炭素数1~4)または後述する一般式(b1)~(b8)から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0260】

式(a5-2-1)中、 R^{f1} 、 R^{f2} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フッ素原子、又はフッ素化アルキル基であり、 R^{f1} 、 R^{f2} のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化アルキル基である。

R^{f1} 、 R^{f2} 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、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、ネオペンチル基等が挙げられる。

R^{f1} 、 R^{f2} のフッ素化アルキル基としては、上記 R^{f1} 、 R^{f2} のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が好ましい。

本発明において R^{f1} 、 R^{f2} としては、フッ素原子であることが好ましい。

【0261】

式(a5-2-1)中、 n "は1~8の整数であり、1~4の整数であることが好ましく、1又は2であることがさらに好ましい。

【0262】

式(a5-2-1)中、 M^{r+} は対カチオンであり、 r は1~3の整数である。

M^{r+} の対カチオンとしては、金属カチオン又はオニウムカチオンが挙げられる。

M^{r+} の金属イオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン等が挙げられる。なかでも、スルホネートへのイオン交換が容易であるため、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンが好ましい。

M^{r+} のオニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン等が挙げられる。なかでも、後述する(B)成分中の一般式(b-1)又は(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤のカチオン部と同様のものであることが好ましい。

【0263】

以下に、式(a5-1-1)又は(a5-2-1)で表される基の具体例を示す。

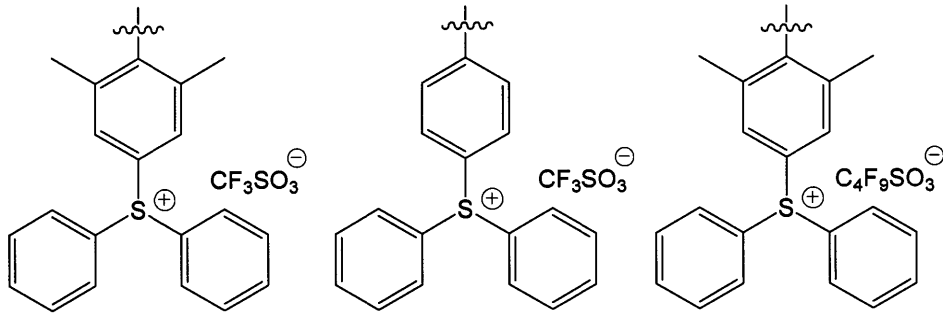
【0264】

10

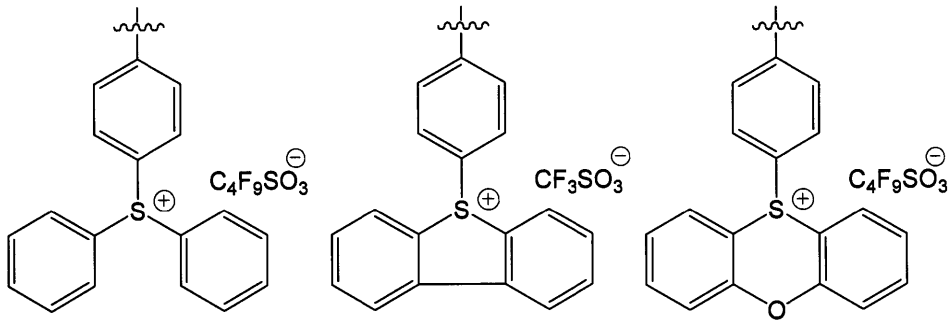
20

30

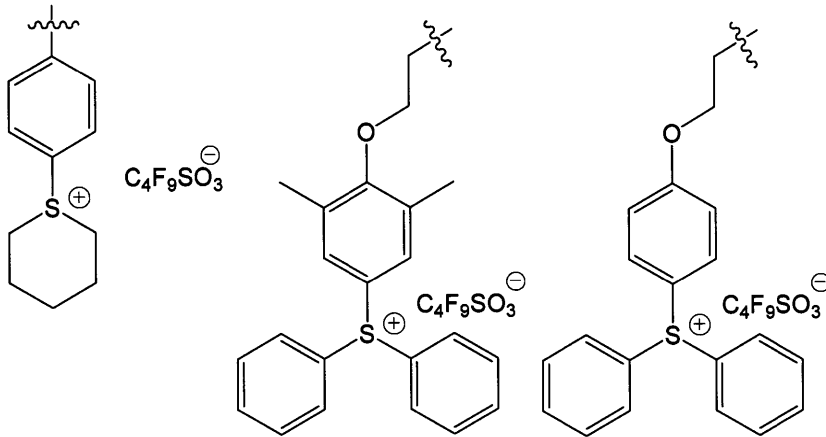
【化 8 0】



10



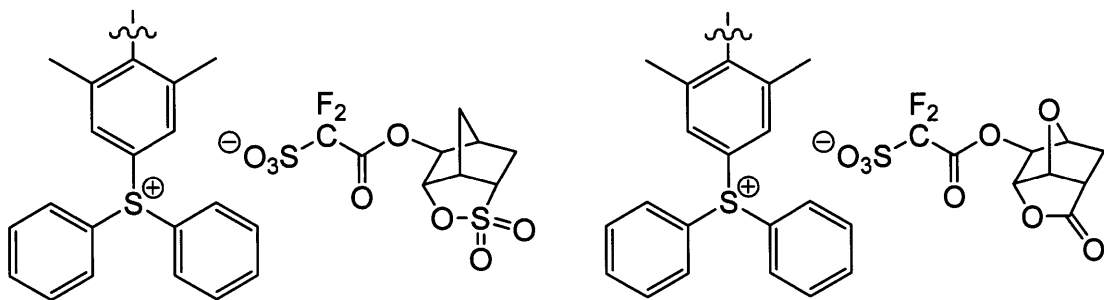
20



30

【 0 2 6 5】

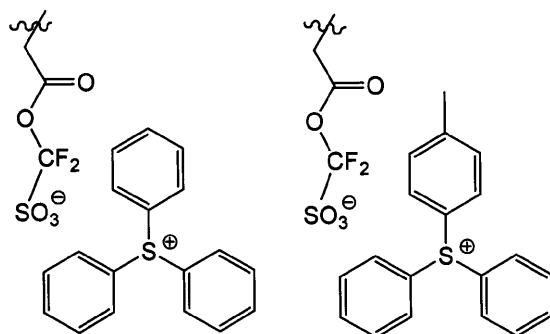
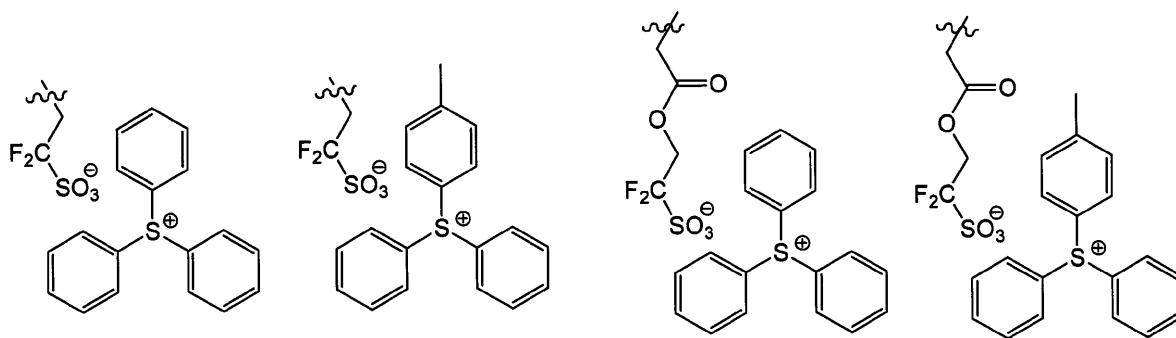
【化 8 1】



40

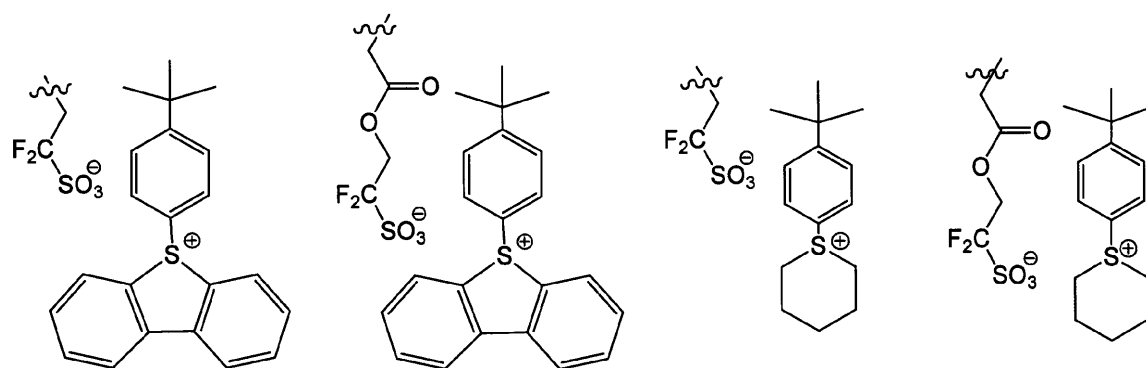
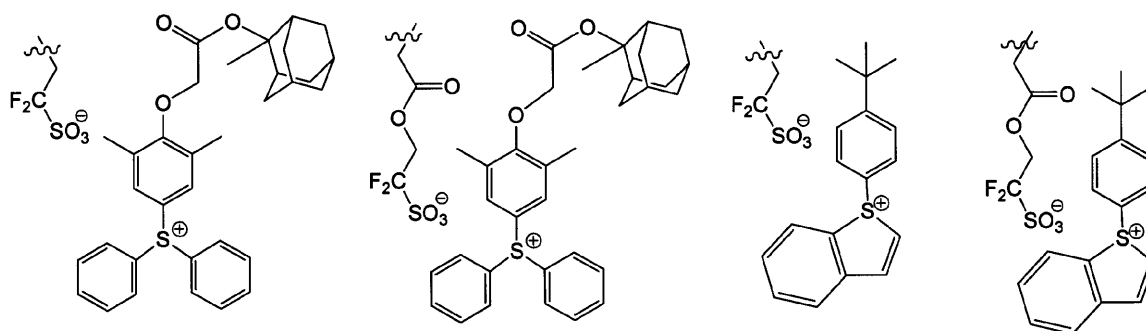
【 0 2 6 6】

【化 8 2】



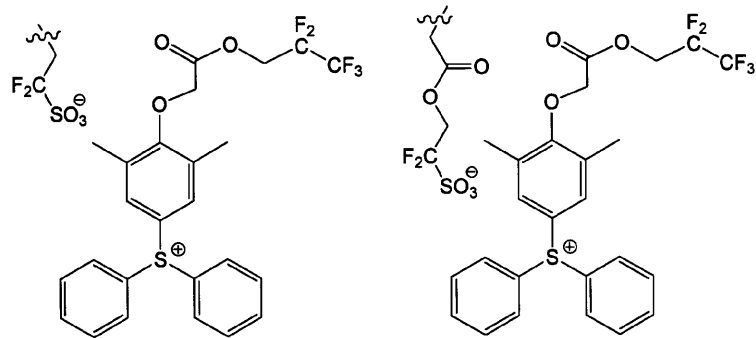
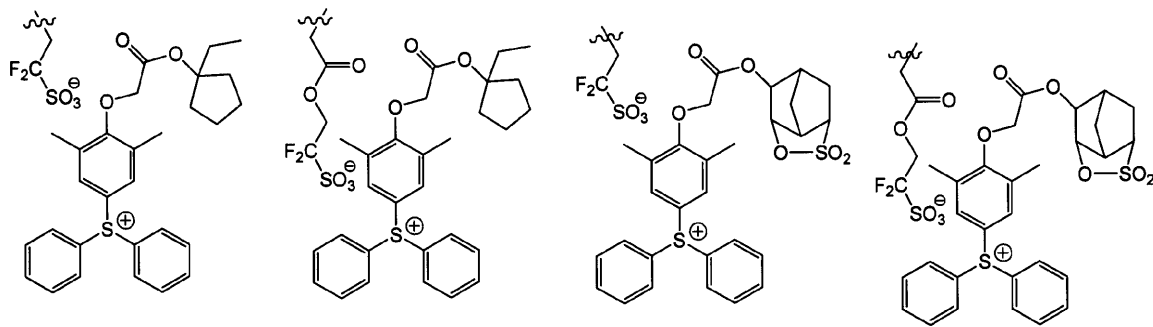
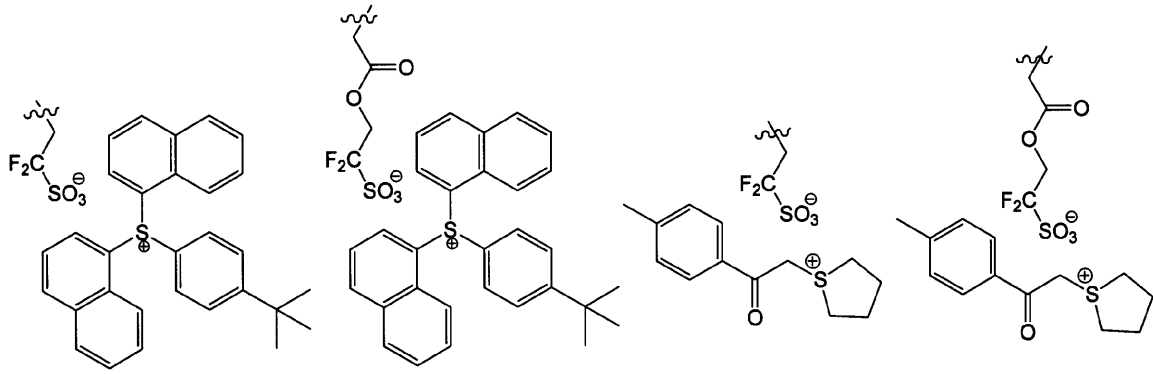
【 0 2 6 7 】

【化 8 3】



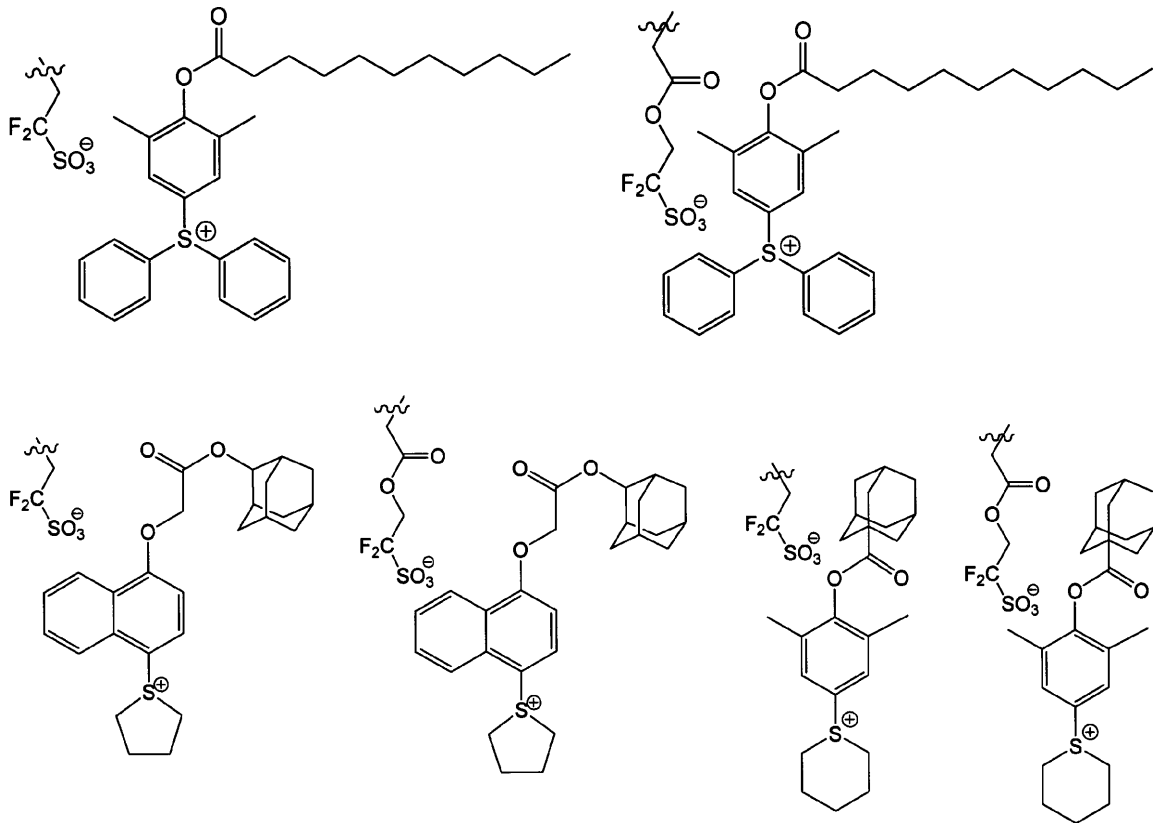
【 0 2 6 8 】

【 化 8 4 】



【 0 2 6 9 】

【化 8 5】



10

20

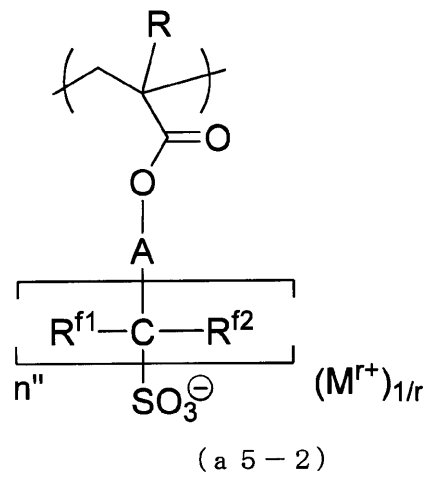
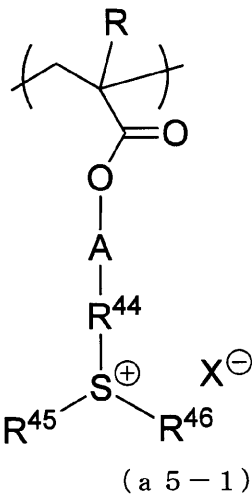
【0270】

本発明の構成単位 (a 5) は、特に、酸強度、感度、解像性、ラフネス、合成のしやすさ等の点から、下記一般式 (a 5 - 1) で表される構成単位、又は下記一般式 (a 5 - 2) で表される構成単位であることが好ましい。

30

【0271】

【化 8 6】



40

[式中、R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

50

キル基である。Aは単結合又は2価の連結基である。R^{4 4}は置換基を有していてもよいアリーレン基である。R^{4 5}、R^{4 6}はそれぞれ独立に有機基であり、R^{4 5}、R^{4 6}は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよい。X⁻は対アニオンである。R^{f 1}、R^{f 2}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フッ素原子、又はフッ素化アルキル基であり、R^{f 1}、R^{f 2}のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化アルキル基である。n^{''}は1~8の整数である。M^{r +}は対カチオンであり、rは1~3の整数である。]

【0272】

式(a5-1)、(a5-2)中、Rは前記と同様であり、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

式(a5-1)、(a5-2)中、A、R^{4 4}、R^{4 5}、R^{4 6}、X⁻、R^{f 1}、R^{f 2}、n^{''}、M^{r +}、r、はそれぞれ、上記式(a5-1-1)、(a5-2-1)中のA、R^{4 4}、R^{4 5}、R^{4 6}、X⁻、R^{f 1}、R^{f 2}、n^{''}、M^{r +}、rと同様である。

【0273】

かかる構成単位(a5)を(A1)成分に含有させる際には、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位(a5)を1~40モル%含有させることが好ましく、1~35モル%含有させることがより好ましく、3~30モル%含有させることがさらに好ましい。下限値以上とすることによって、ラフネスがより低減するなど、リソグラフィ特性が向上する。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。

【0274】

本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、構成単位(a1)を有する重合体(A1)を含有するものが好ましい。

(A1)成分として具体的には、構成単位(a1)、構成単位(a2)及び構成単位(a3)からなる共重合体(A1-11-1)；構成単位(a1)、構成単位(a0)及び構成単位(a3)からなる共重合体(A1-11-2)；構成単位(a1)、構成単位(a0)、構成単位(a3)及び構成単位(g')からなる共重合体(A1-12-1)；構成単位(a1)、構成単位(a0)、構成単位(a3)及び構成単位(h')からなる共重合体(A1-13-1)；構成単位(a1)、構成単位(a0)、構成単位(a2)及び構成単位(a3)からなる共重合体(A1-11-3)；構成単位(a1)、構成単位(a0)、構成単位(a2)、構成単位(a3)及び構成単位(g')からなる共重合体(A1-12-2)；構成単位(a1)、構成単位(a0)、構成単位(a2)、構成単位(a3)及び構成単位(h')からなる共重合体(A1-13-2)等が例示できる。

(A)成分中、(A1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A1)成分としては、たとえば上記例示のうち、構成単位(g')又は構成単位(h')を有さない共重合体のみ(共重合体(A1-11-1)~(A1-11-3)の少なくとも一種)、構成単位(g')を有する共重合体のみ(共重合体(A1-12-1)及び(A1-12-2)の少なくとも一種)、構成単位(h')を有する共重合体のみ(共重合体(A1-13-1)及び(A1-13-2)の少なくとも一種)、又はこれらの組合せ等を用いることができる。

(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、MEF、露光余裕度(ELマージン)、ラフネス低減等のリソグラフィ特性、レジストパターン形状がより向上する。

【0275】

(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(GPC)によるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではなく、1000~50000が好ましく、1500~30000がより好ましく、2000~20000が最

10

20

30

40

50

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。

分散度 (M_w / M_n) は、特に限定されず、 $1.0 \sim 5.0$ が好ましく、 $1.0 \sim 3.0$ がより好ましく、 $1.0 \sim 2.5$ が最も好ましい。なお、 M_n は数平均分子量を示す。

【0276】

(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 $HS - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(CF_3)_2 - OH$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-C(CF_3)_2 - OH$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減や LER (ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

各構成単位を誘導するモノマーは、市販のものを用いてもよく、公知の方法を利用して合成してもよい。

【0277】

(A) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、(A1) 成分以外の、酸の作用により極性が増大する基材成分 (以下「(A2) 成分」という。) を含有してもよい。

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レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物である場合、(A2) 成分として、分子量が 500 以上 2500 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基と、親水性基とを有する低分子化合物を用いてもよい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部または全部が上記酸解離性基で置換されたものが挙げられる。

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

該低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の 2~6 核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。特に、トリフェニルメタン骨格を 2~6 個有するフェノール化合物が、解像性、ラインエッジラフネス (LER) に優れることから好ましい。該酸解離性基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【0278】

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。

10

20

30

40

50

【 0 2 7 9 】

< (B) 成分 >

本発明のレジスト組成物において、(B) 成分としては、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。

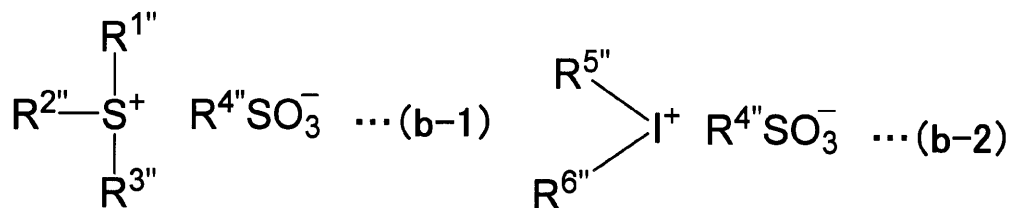
このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば下記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) で表される化合物を用いることができる。

10

【 0 2 8 0 】

【 化 8 7 】



20

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

【 0 2 8 1 】

前記式 (b - 1) 中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ は、前記式 (g - c 1) 中の $R^{1''} \sim R^{3''}$ とそれぞれ同様である。

30

【 0 2 8 2 】

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

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

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

前記環状のアルキル基としては、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ~ 10 であることが最も好ましい。

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

40

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

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

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

50

しい。

前記 R⁴ ” において、「置換基を有していてもよい」とは、前記のアルキル基、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もしくは全部が置換基（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。

R⁴ ” 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。

【0283】

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：R^x - Q¹ - [式中、Q¹ は酸素原子を含む2価の連結基であり、R^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、R⁴ ” 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。

【0284】

R^x - Q¹ - で表される基において、Q¹ は、酸素原子を含む2価の連結基である。

Q¹ 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。

Q¹ 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。

【0285】

R^x - Q¹ - で表される基において、R^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。

【0286】

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。

【0287】

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

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

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

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

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

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

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。

【0288】

R^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。

R^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。

R^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。

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

10

20

30

40

50

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。

【0289】

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。

10

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

分岐鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が 3 ~ 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。

20

【0290】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましく、2 ~ 5 が好ましく、2 ~ 4 が好ましく、3 が特に好ましい。直鎖状の 1 価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（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。

30

【0291】

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。

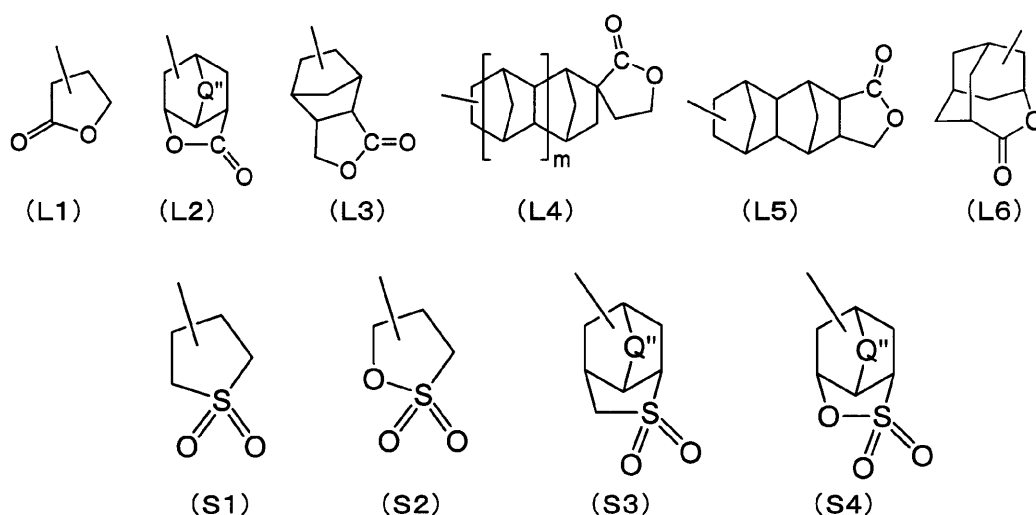
40

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

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、-O-、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O- が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) で表される基等が挙げられる。

【0292】

【化 8 8】



10

[式中、 Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ - または $S-R^{95}$ - であり、 R^{94} および R^{95} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 m は 0 または 1 の整数である。]

20

【0293】

式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 R^{91} ~ R^{93} 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。

30

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。

【0294】

上記のなかでも、かかる R^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) ~ (L5)、(S3) ~ (S4) で表される基等が好ましい。

40

【0295】

また、 R^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 R^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)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S($

50

= O)₂ - O - 等、で置換されたものが挙げられる。

【0296】

上記のなかでも、R⁴”は、置換基としてR^x - Q¹ - を有することが好ましい。この場合、R⁴”としては、R^x - Q¹ - Y¹ - [式中、Q¹およびR^xは前記と同じであり、Y¹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。

R^x - Q¹ - Y¹ - で表される基において、Y¹のアルキレン基としては、前記Q¹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。

Y¹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。

Y¹として、具体的には、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、
-CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₃)-、-C(CF₃)₂-、-CF₂
CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CF₂-、
-CF(CF₃)CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF(CF₂
CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₂CF₃)-、-C(CF₃)(CF₂CF₃)
- ; -CHF-、-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂-
、-CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₂CF₃)-、-C(CH₃)(CF₃)-
、-CH₂CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂CF₂-、-CH(CF₃)C
H₂CH₂-、-CH₂CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₃)CH(CF₃)-、
-C(CF₃)₂CH₂- ; -CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、
-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂
CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂
-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂
CH₃)CH₂-、-CH(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)
-等が挙げられる。

【0297】

Y¹としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂CF₂-、
-CF₂CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₃)CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF(CF₂CF₃)CF₂- ; -CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂- ; -CH₂CF₂CF₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂-等を挙げることができる。

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。

【0298】

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

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

【0299】

前記式(b-2)中、R⁵”~R⁶”は、前記式(g-c2)中のR⁵”~R⁶”とそれぞれ同様である。

前記式(b-2)中のR⁴”としては、上記式(b-1)におけるR⁴”と同様のものが挙げられる。

【0300】

10

20

30

40

50

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

【 0 3 0 1 】

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、メタンスルホネート、n - プロパンスルホネート、n - ブタンスルホネート、n - オクタンスルホネート、1 - アダマンタンスルホネート、2 - ノルボルナンスルホネート等のアルキルスルホネート ; d - カンファ - 1 0 - スルホネート、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 - t

10

20

30

40

50

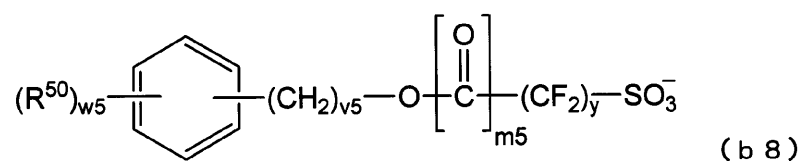
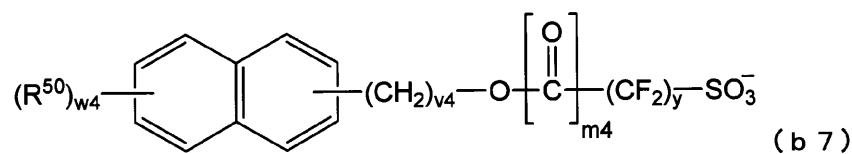
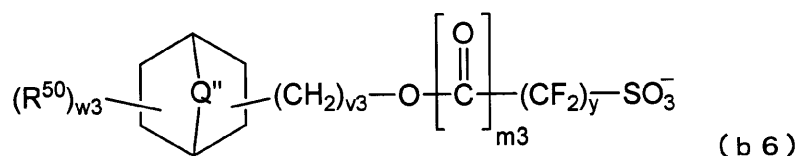
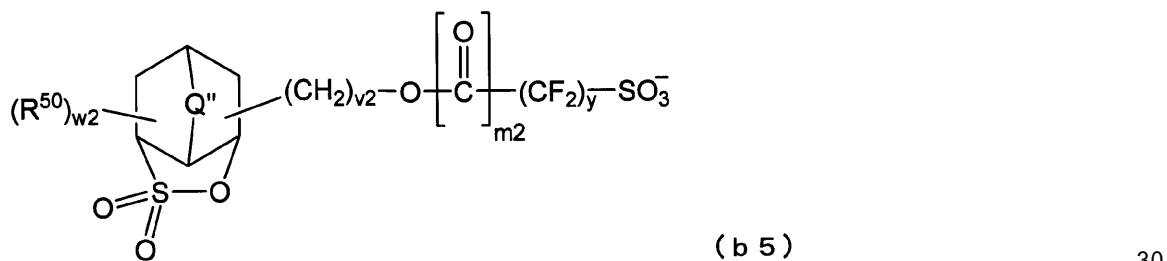
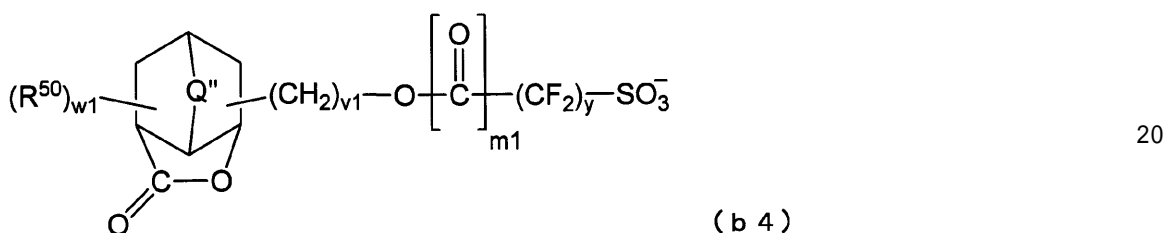
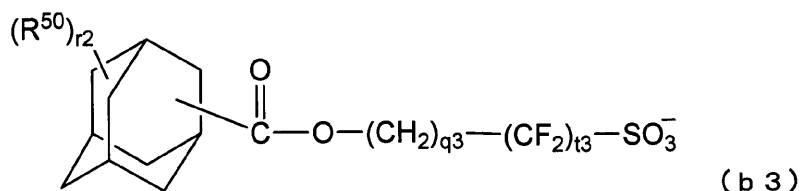
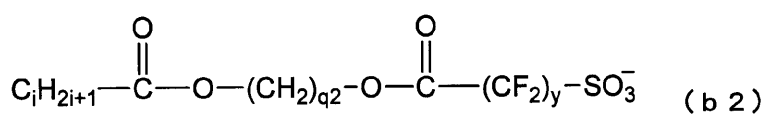
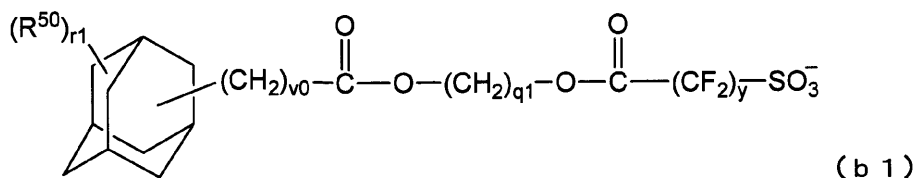
ルエンスルホネート等のスルホネートにそれぞれ置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0302】

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記式 (b 1) ~ (b 8) のいずれかで表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0303】

【化 8 9】



[式中、 y 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^{50} 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

10

20

30

40

50

~ 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。]

【0304】

R^{5 0} の置換基としては、前記 R^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。

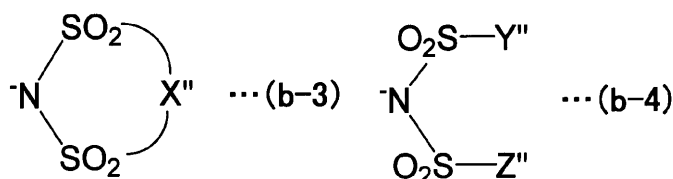
R^{5 0} に付された符号 (r 1 ~ r 2、w 1 ~ w 5) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^{5 0} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0305】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) において、アニオン部 (R^{4 "} S O₃⁻) を下記一般式 (b - 3) 又は (b - 4) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は前記式 (b - 1) 又は (b - 2) におけるカチオン部と同様) 。

【0306】

【化90】



[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。]

【0307】

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。

【0308】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) において、アニオン部 (R^{4 "} S O₃⁻) を、R^h - C O O⁻ [式中、R^h はアルキル基又はフッ素化アルキル基である。] に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は前記式 (b - 1) 又は (b - 2) におけるカチオン部と同様) 。

前記式中、R^h としては、前記 R^{4 "} と同様のものが挙げられる。

上記「R^h - C O O⁻」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。

【0309】

また、オニウム塩系酸発生剤として、前記の一般式 (g - c 3) 又は (g - c 4) で表されるカチオンをカチオン部に有するスルホニウム塩を用いることもできる。

さらに、前記の一般式 (g - c 5) 又は一般式 (g - c 6) で表されるカチオンをカチオン部に有するスルホニウム塩を用いることもできる。

【0310】

前記の式 (g - c 3) ~ (g - c 6) で表されるカチオンをカチオン部に有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 (b - 1) または (b - 2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 (R^4 " SO_3^-) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン; 上記一般式 (b - 3) 又は (b - 4) で表されるアニオン、前記式 (b 1) ~ (b 8) のいずれかで表されるアニオン等が挙げられる。

10

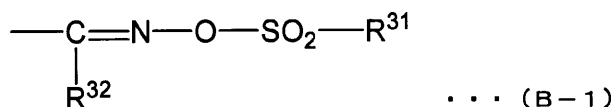
【0311】

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。このようなオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

【0312】

【化91】

20



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

【0313】

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

30

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。

40

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。

50

R³¹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。

R³²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、アリアル基またはシアノ基が好ましい。R³²のアルキル基、アリアル基としては、前記R³¹で挙げたアルキル基、アリアル基と同様のものが挙げられる。

R³²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。

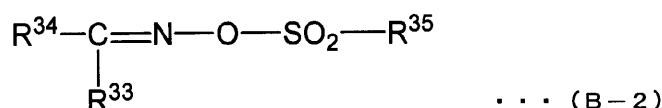
【0314】

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。

10

【0315】

【化92】

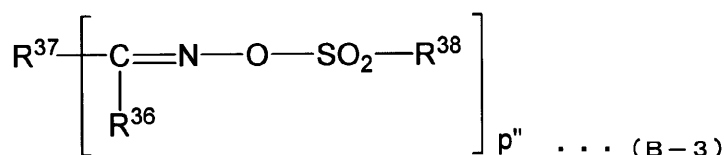


[式(B-2)中、R³³は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴はアリアル基である。R³⁵は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

20

【0316】

【化93】



30

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

【0317】

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

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

R³³におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

40

R³⁴のアリアル基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリアル基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R³⁴のアリアル基は、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

50

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^{3 5}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、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^{3 5}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^{3 5}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。

【0318】

前記一般式(B-3)において、R^{3 6}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 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。

R^{3 7}の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記R^{3 4}のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{3 8}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 5}の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p”は、好ましくは2である。

【0319】

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

10

20

30

40

50

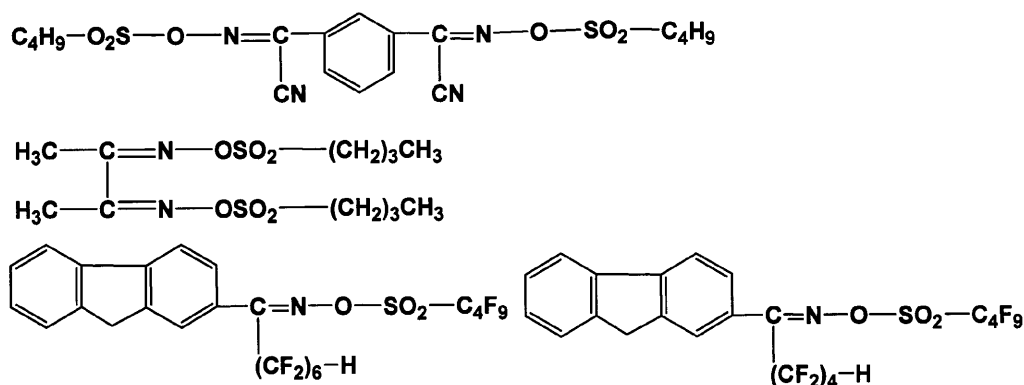
- シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 04/074242 号パンフレット (65 ~ 85 頁目の Example 1 ~ 40) に開示されてい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。

【0320】

【化94】



【0321】

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。

【0322】

(B) 成分は、上述した酸発生剤を 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

30

40

50

本発明のレジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.5~60質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましく、1~40質量部がさらに好ましい。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、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、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。

【0323】

<その他成分>

本発明のレジスト組成物においては、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに、上述した成分に該当しない、アミン成分(D)(以下「(D)成分」という。)を含有してもよい。

(D)成分としては、酸拡散制御剤、すなわち、露光によりたとえば前記の(B)成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いればよい。具体的には、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられ、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1~20であることが好ましい。

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

アルキル基、およびヒドロキシアルキル基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。

該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状である場合、その炭素数は2~20であることがより好ましく、2~8であることがさらに好ましい。

該アルキル基が環状である場合(シクロアルキル基である場合)、その炭素数は、3~30であることが好ましく、3~20がより好ましく、3~15がさらに好ましく、炭素数4~12であることが特に好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。該アルキル基は単環式であってもよく、多環式であってもよい。具体的には、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等を例示できる。前記モノシクロアルカンとして、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、前記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。

前記アルキ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；が挙げられる。

前記アルキルアルコールアミンの具体例としては、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、ステアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等が挙げられる。

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,

10

20

30

40

50

5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン、 1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、 1 , 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン等が挙げられる。

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

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

これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D) 成分は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して、通常、0 . 0 1 ~ 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。

【 0 3 2 4 】

本発明のレジスト組成物は、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、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。) を含有してもよい。

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

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

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

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

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

(E) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(E) 成分は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して、通常、0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量部の範囲で用いられる。

【 0 3 2 5 】

本発明のレジスト組成物には、レジスト膜に撥水性を付与するために、フッ素添加剤 (以下「(F) 成分」という。) を含有させることができる。

(F) 成分をさらに含有することにより、レジスト膜表面の疎水性が高まり、現像後のディフェクト発生がより抑制される。

(F) 成分としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 0 0 2 8 7 0 号公報に記載の含フッ素高分子化合物などを用いることができる。

(F) 成分として具体的には、下記一般式 (f 1) で表される構成単位を有する共重合体が好適に挙げられる。より具体的には、下記式 (f 1) で表される構成単位のみからなる重合体 (ホモポリマー)、下記式 (f 1) で表される構成単位と前記構成単位 (a 1) との共重合体、下記式 (f 1) で表される構成単位とアクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と前記構成単位 (a 1) との共重合体が好ましい。当該構成単位 (a 1) のなかでも、前記式 (a 1 - 1 - 3 2) で表される構成単位が特に好ましい。

【 0 3 2 6 】

10

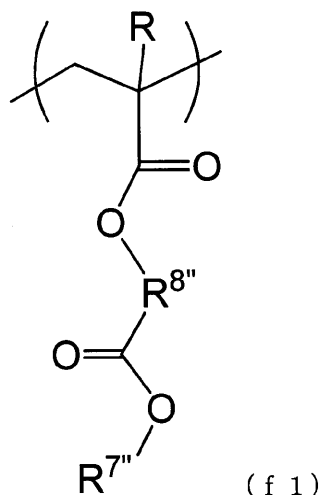
20

30

40

50

【化 9 5】



10

[式中、R 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であり、R^{7''} はフッ素原子を含む有機基であり、R^{8''} は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基である。]

20

【 0 3 2 7 】

前記式 (f 1) 中、R^{7''} はフッ素原子を含む有機基であり、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。フッ素原子を含む炭化水素基としては、フッ素化アルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基がさらに好ましい。なかでも、R^{7''} としては、「 - (C H ₂)_o - C F ₃ 」で表される基が好ましい (式中、o は C H ₂ の繰返し数を示し、1 ~ 3 の整数である) 。

式 (f 1) 中、R^{8''} のアルキレン基の炭素数は 1 ~ 5 であり、1 ~ 3 であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。R^{8''} のアルキレン基の水素原子は、フッ素原子、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で置換されていてもよい。

30

式 (f 1) 中、R は前記と同様である。R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

(F) 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。

レジスト組成物中の (F) 成分の含有量は、(A) 成分 1 0 0 質量部あたり 1 ~ 1 0 質量部の割合で用いることが好ましい。(F) 成分の含有量を上記範囲とすることで、レジスト膜表面の疎水性が高まり、現像後のディフェクト発生がより抑制される。

【 0 3 2 8 】

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。

40

【 0 3 2 9 】

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、

50

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）、シクロヘキサノン、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。たとえば極性溶剤として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、極性溶剤としてPGMEおよびシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA：（PGME＋シクロヘキサノン）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、EL、または前記PGMEAと極性溶剤との混合溶媒と、 γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

（S）成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に依りて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が1～20質量%、好ましくは2～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0330】

以上説明した本発明のレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際、上述したように、レジスト膜の未露光部に存在する（G）成分は、たとえば（B）成分から発生する酸とイオン交換反応を行い、酸の拡散現象を抑制する作用を奏する。他方、レジスト膜の露光部に存在する（G）成分は、露光により分解して、たとえば（B）成分から発生する酸に対しての塩基性を失う。これらの作用により、本発明のレジスト組成物によれば、リソグラフィ特性、レジストパターン形状等の向上が図られる。

加えて、本発明のレジスト組成物は、経時の影響によるレジストパターンの寸法変動を抑制できる、という効果も有する。その理由は明らかではないが、以下のように推測される。

一般的に、レジスト組成物には、基材成分（A）と酸発生剤成分（B）とに加えて、露光によりたとえば（B）成分から発生する酸の拡散を制御するために、アミン成分等が好適に配合されている。

かかるレジスト組成物においては、レジスト組成物を調製して一定の期間保存されることにより、保存前後で形成されるレジストパターンの寸法が変動するという問題がある。

この問題は、レジスト組成物中における、前記アミン成分と他の配合成分との相互作用

10

20

30

40

50

により、当該他の配合成分の分解（経時劣化）が進むため、と推測される。

本発明のレジスト組成物においては、特定の（G）成分と（H）成分とが組み合わされていることにより、保存期間中、（G）成分の他の配合成分への求核性がより低減されて、当該他の配合成分の分解（経時劣化）が抑制されるため、保存前後で形成されるレジストパターン寸法の変化も小さい、と推測される。

【0331】

レジストパターン形成方法

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明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。

10

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下のよう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ンナーなどで塗布し、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。

次に、前記レジスト膜を現像処理する。

20

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

【0332】

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。

【0333】

50

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。

【0334】

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のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

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

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

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。

【0335】

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及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

有機系現像液には、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、有機系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。

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

10

20

30

40

50

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。

【0336】

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、たとえば前記有機系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。

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る。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続ける方法（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。

【実施例】

【0337】

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

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

【0338】

[ポリマー合成例1（共重合体（2）の合成）]

温度計、還流管及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコ内で、12.00g（70.52mmol）の化合物（1）と、12.60g（39.83mmol）の化合物（2）と、20.77g（79.15mmol）の化合物（3）と、5.85g（34.75mmol）の化合物（4）と、6.95g（29.43mmol）の化合物（5）と、1.61g（3.08mmol）の化合物（6）とを、76.81gのメチルエチルケトン（MEK）に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（V-601）4.14g（17.97mmol）を添加して溶解させた。

これを、41.66gのMEKに、窒素雰囲気下、80℃で4時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80℃に加熱しながら1時間攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下して、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、乾燥して、目的物である共重合体（2）27.08gを得た。

この共重合体（2）についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（Mw）は7600であり、分子量分散度（Mw/Mn）は1.68であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル（600MHz ^{13}C -NMR）により求められた共重合組成比（構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、l/m/n/o/p/q = 34.7/23.5/16.3/14.5/9.8/1.2であった。

【0339】

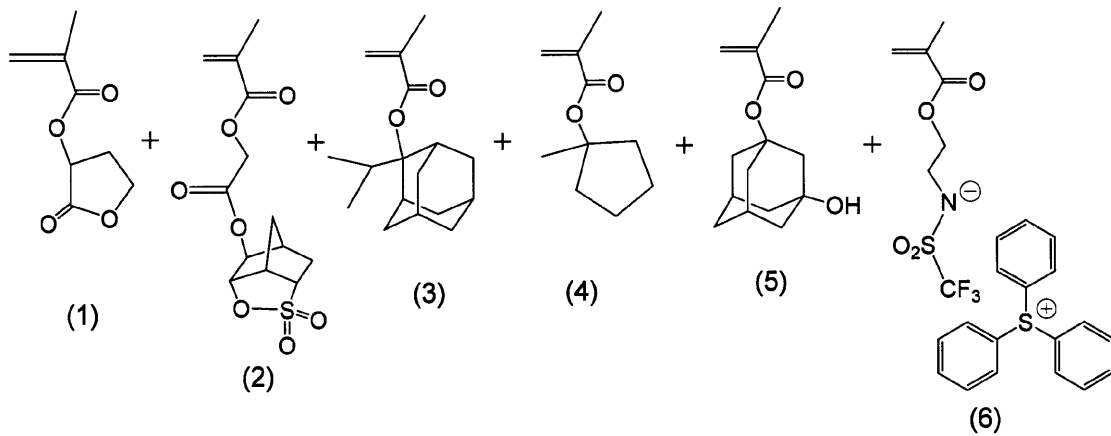
10

20

30

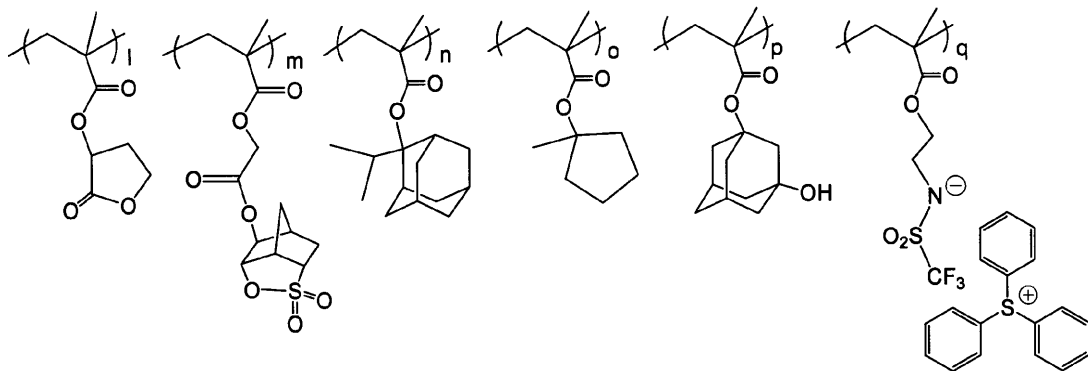
40

【化 9 6】



V-601, MEK (80deg.C)

Radical Polymerization



共重合体 (2)

30

【 0 3 4 0】

[ポリマー合成例 2 ~ 9 (共重合体 (1)、(3) ~ (9) の合成)]

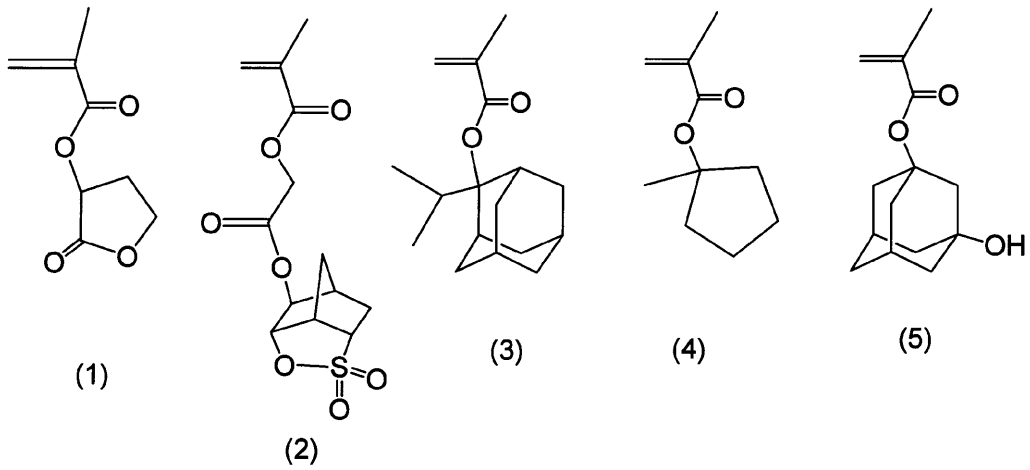
共重合体 (1)、(3) ~ (9) は、各共重合体を構成する構成単位を誘導する下記化合物 (1) ~ (1 0) を所定のモル比で用いた以外は、上記ポリマー合成例 1 と同様の方法により合成した。

各共重合体について、各構成単位を誘導する化合物、カーボン 1 3 核磁気共鳴スペクトル (6 0 0 M H z $_{-}^{13}C$ - N M R) により求めた共重合組成比、G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量、及び分子量分散度 (M w / M n) を表 1 に示す。

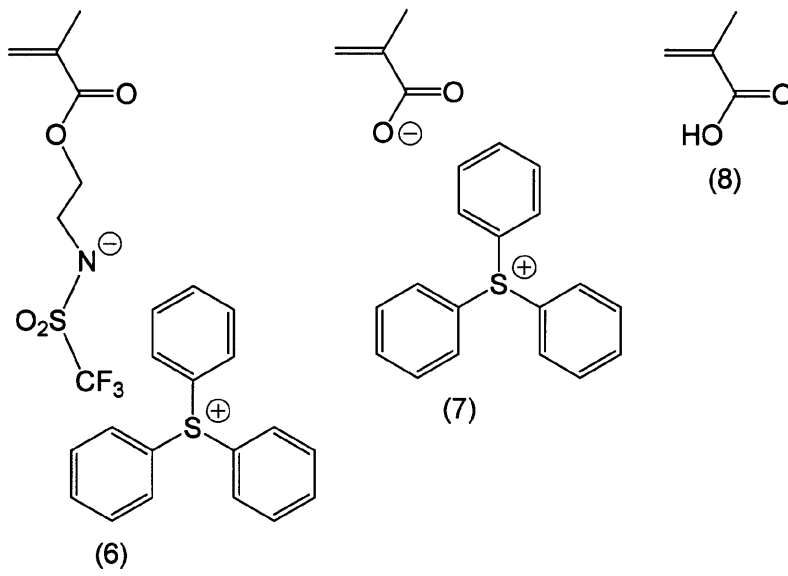
40

【 0 3 4 1】

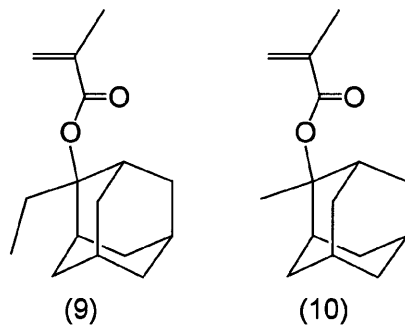
【化 9 7】



10



20



30

【 0 3 4 2 】

40

【表 1】

	各構成単位を誘導する化合物	共重合組成比	Mw	Mw/Mn
共重合体(1)	(1)/(10)/(5)	45/35/20	7000	1.70
共重合体(2)	(1)/(2)/(3)/(4)/(5)/(6)	34.7/23.5/16.3/14.5/9.8/1.2	7600	1.68
共重合体(3)	(1)/(2)/(3)/(4)/(5)/(7)	35.9/20.2/18.0/14.2/10.5/1.2	7900	1.80
共重合体(4)	(1)/(2)/(3)/(4)/(5)/(8)	35.1/20.5/17.3/14.6/10.4/2.1	7000	1.71
共重合体(5)	(1)/(2)/(3)/(4)/(5)	33.4/21.1/15.9/15.7/13.9	6800	1.65
共重合体(6)	(2)/(3)/(9)/(5)/(6)	35.8/38.4/14.4/9.9/1.5	7100	1.72
共重合体(7)	(2)/(3)/(9)/(5)/(7)	37.7/38.9/13.5/8.4/1.5	6800	1.62
共重合体(8)	(2)/(3)/(9)/(5)/(8)	32.8/40.1/14.3/10.2/2.6	7700	1.66
共重合体(9)	(2)/(3)/(9)/(5)	39.5/38.4/13.6/8.5	6300	1.56

10

20

【0343】

<レジスト組成物の調製>

[実施例1～52、比較例1～20]

表2～6に示す各成分を混合して溶解することによりレジスト組成物を調製した。

【0344】

【表 2】

	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(H)成分	(S)成分	
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-1 [2.76]	(H)-1 [2.50]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-1 [2.76]	(H)-1 [1.38]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-1 [2.76]	(H)-1 [0.69]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例4	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例5	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-3 [2.40]	(H)-3 [1.85]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例6	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-4 [2.34]	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例7	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-5 [2.11]	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例8	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-6 [2.51]	(H)-6 [2.05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例9	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-7 [1.70]	(H)-7 [0.57]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例10	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-8 [1.99]	(H)-8 [1.09]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例11	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	(H)-9 [1.78]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例12	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-10 [4.62]	(H)-10 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]

10

20

【 0 3 4 5 】

30

【表 3】

	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(H)成分	(S)成分	
実施例13	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-4 [2.34]	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例14	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-5 [2.11]	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例15	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-6 [2.51]	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例16	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例17	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例18	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-5 [2.11]	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例19	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-6 [2.51]	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例20	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-11 [3.03]	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例21	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例22	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-4 [2.34]	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例23	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-6 [2.51]	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例24	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-11 [3.03]	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例25	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	(H)-6 [2.05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例26	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-4 [2.34]	(H)-6 [2.05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例27	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-5 [2.11]	(H)-6 [2.05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例28	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	(H)-6 [2.05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]

10

20

30

【 0 3 4 6 】

【表 4】

	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(H)成分	(S)成分	
実施例29	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-1 [2.76]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例30	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例31	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-3 [2.40]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例32	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-4 [2.34]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例33	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-5 [2.11]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例34	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-6 [2.51]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例35	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-7 [1.70]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例36	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-8 [1.99]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例37	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例38	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-10 [4.62]	(H)-11 [1.17]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-1 [2.76]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例4	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例5	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-3 [2.40]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例6	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-4 [2.34]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例7	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-5 [2.11]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例8	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-6 [2.51]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例9	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-7 [1.70]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例10	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-8 [1.99]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例11	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-9 [2.37]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例12	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-10 [4.62]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]

10

20

30

40

【 0 3 4 7 】

【表 5】

	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(H)成分	(S)成分	
実施例39	(A)-2 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	(H)-2 [3. 39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例40	(A)-2 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	(H)-4 [1. 72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例41	(A)-2 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	(H)-5 [1. 32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例42	(A)-2 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	(H)-6 [2. 05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例43	(A)-3 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	(H)-2 [3. 39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例44	(A)-4 [100]	(B)-1 [8. 34]	(G)-2 [3. 26]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例45	(A)-5 [100]	(B)-1 [8. 34]	(G)-2 [3. 26]	(H)-2 [3. 39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例13	(A)-2 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例14	(A)-3 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例15	(A)-5 [100]	(B)-1 [8. 34]	—	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例16	(A)-5 [100]	(B)-1 [8. 34]	(G)-2 [3. 26]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]

10

20

【 0 3 4 8 】

【表 6】

	(A)成分	(B)成分	(G)成分	(H)成分	(S)成分	
実施例46	(A)-6 [100]	(B)-1 [8.34]	—	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例47	(A)-6 [100]	(B)-1 [8.34]	—	(H)-4 [1.72]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例48	(A)-6 [100]	(B)-1 [8.34]	—	(H)-5 [1.32]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例49	(A)-6 [100]	(B)-1 [8.34]	—	(H)-6 [2.05]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例50	(A)-7 [100]	(B)-1 [8.34]	—	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例51	(A)-8 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
実施例52	(A)-9 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	(H)-2 [3.39]	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例17	(A)-6 [100]	(B)-1 [8.34]	—	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例18	(A)-7 [100]	(B)-1 [8.34]	—	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例19	(A)-9 [100]	(B)-1 [8.34]	—	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]
比較例20	(A)-9 [100]	(B)-1 [8.34]	(G)-2 [3.26]	—	(S)-1 [10]	(S)-2 [2400]

10

20

【0349】

表2～6中、[]内の数値は配合量（質量部）であり、各略号はそれぞれ以下のものを示す。

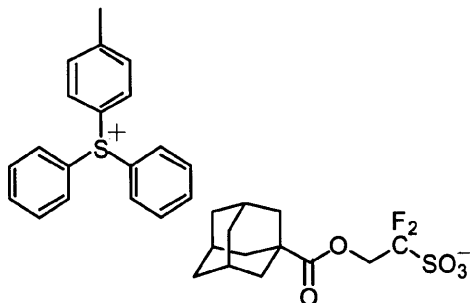
(A)-1～(A)-9：前記の共重合体(1)～共重合体(9)。

(B)-1：下記化学式(B)-1で表される化合物。

30

【0350】

【化98】



... (B) - 1

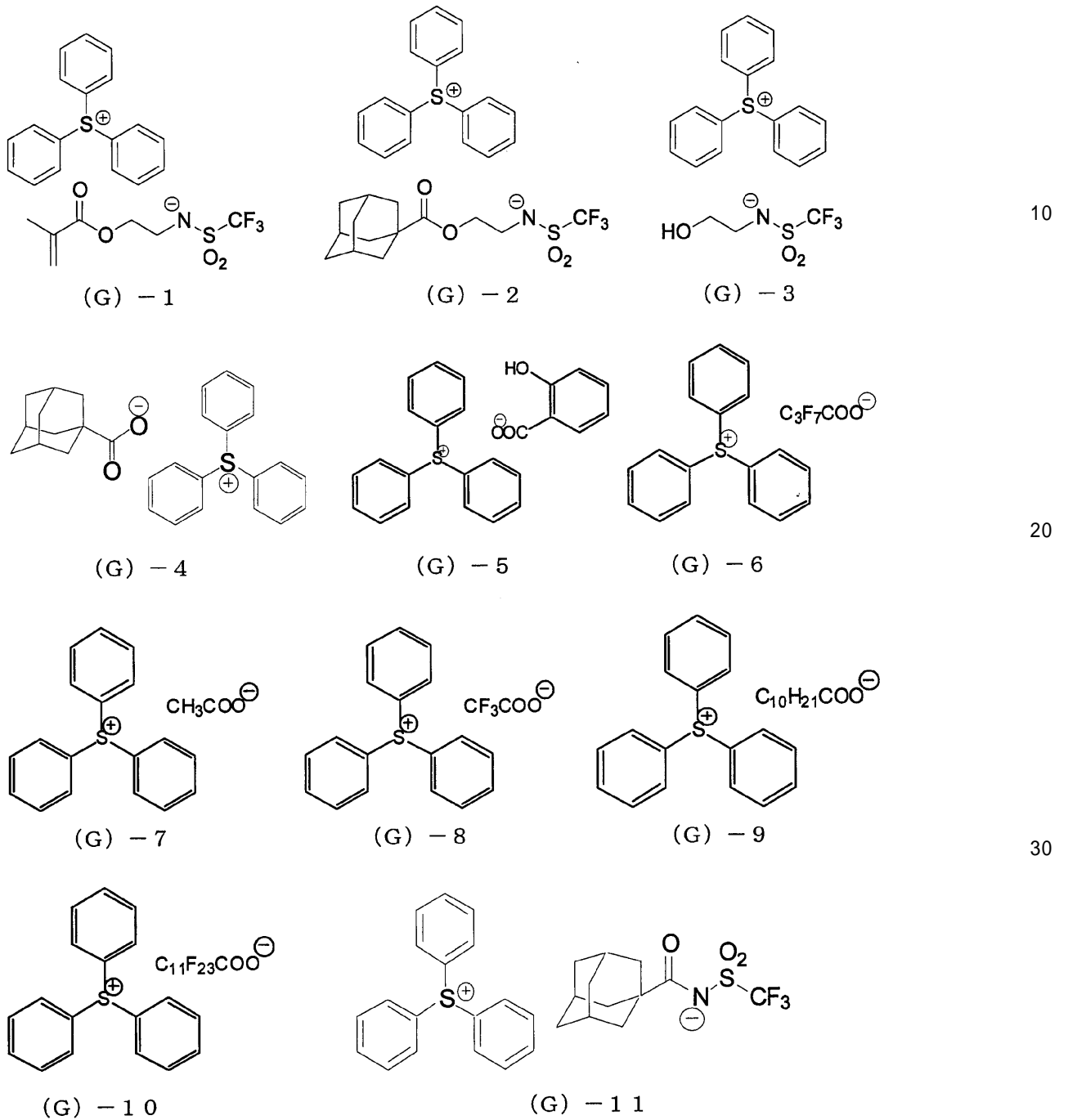
40

【0351】

(G)-1～(G)-11：下記化学式(G)-1～(G)-11で表される化合物。

【0352】

【化 9 9】

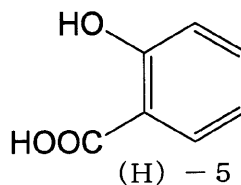
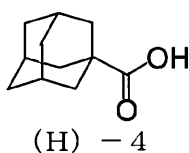
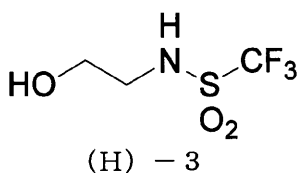
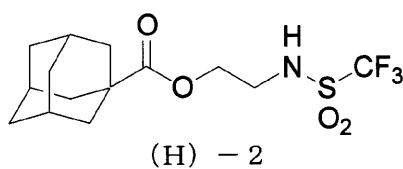
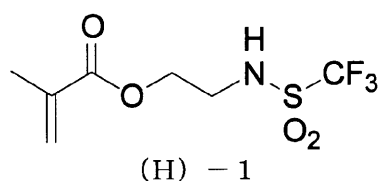


【 0 3 5 3】

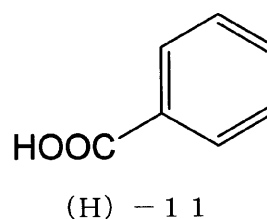
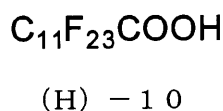
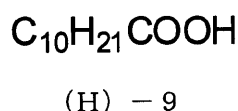
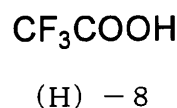
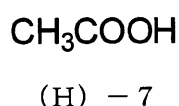
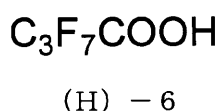
(H) - 1 ~ (H) - 11 : 下記化学式 (H) - 1 ~ (H) - 11 で表される化合物。

【 0 3 5 4】

【化 1 0 0】



10



20

【0355】

(S) - 1 : - ブチロラクトン。

(S) - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / プロピレングリコールモノメチルエーテル = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

30

【0356】

<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。

次いで、該反射防止膜上に、上記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、下記の表に示す温度で60秒間のプレバーク(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。

40

次に、該レジスト膜に対し、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、ArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射した。

そして、下記の表に示す温度で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。

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、スペース幅120nmのスペースが等間隔(ピッチ240nm)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。

50

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。その結果を表に示す。

【0357】

[ラインワイズラフネス(LWR)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120nm、ピッチ240nm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800V、商品名:S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製)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「LWR(nm)」として表に示す。

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。

【0358】

[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120nm、ピッチ260nm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130nm、ピッチ260nm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「MEF」として表に示す。

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

上記式中、 CD_{130} 、 CD_{120} は、それぞれ、スペース幅130nm、120nm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。

【0359】

[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120nm)の $\pm 5\%$ (114nm~126nm)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「EL(%)」として表に示す。

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

$E1$:スペース幅114nm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126nm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。

【0360】

[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120nm、ピッチ240nmのSLパターンについて、走査型電子顕微鏡SEM(製品名SU8000、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて観察し、当該SLパターンの断面形状を評価した。その結果を表に示す。

【0361】

[(G)成分と(H)成分のレジスト組成物中の含有物質量の割合(モル比)]

各例のレジスト組成物において、(G)成分と(H)成分のレジスト組成物中の含有物質量の割合(モル比)を算出した。その結果を、(G)成分に対する(H)成分のモル比「(G):(H)モル比」として表に示す。

実施例1~38、45、52、比較例1、2については、(G)成分及び(H)成分がいずれも低分子化合物(添加剤)である場合のモル比を示す。

実施例39~43、46~50については、(G)成分が樹脂(基材成分)、(H)成分が低分子化合物(添加剤)である場合のモル比を示す。

10

20

30

40

50

実施例 4 4、5 1 については、(G) 成分が低分子化合物 (添加剤)、(H) 成分が樹脂 (基材成分) である場合のモル比を示す。

【 0 3 6 2 】

一例として、実施例 3 9 の「(G) : (H) モル比」について説明する。

実施例 3 9 において、(G) 成分は樹脂 (基材成分)、(H) 成分は低分子化合物 (添加剤) である。

・ (G) 成分の含有物質量

(G) 成分 (基材成分 (A)) として共重合体 (2) が用いられている。下記手順 (1) ~ (3) より、(G) 成分の含有物質量が決定される (表 7 を参照)。

手順 (1) : 共重合体 (2) 中、(G) 成分に該当する化合物 (6) から誘導される構成単位の割合は 1 . 2 モル % である。

手順 (2) : 手順 (1) で求めた構成単位の割合 (モル比) より、樹脂全体 (当該共重合体 (2)) を 1 0 0 (質量部) とした際、化合物 (6) から誘導される構成単位の割合 (質量比) は、2 . 7 3 [= (5 2 3 . 5 9 × 1 . 2 / 1 0 0) / 2 2 9 . 9 9 × 1 0 0] と求められる。

手順 (3) : 手順 (2) で求めた構成単位の割合 (質量比) を化合物 (6) の質量とみなし、化合物 (6) の含有物質量を求めると、5 . 2 1 (m m o l) (= 2 . 7 3 / 5 2 3 . 5 9 × 1 0 ³) と算出される。

【 0 3 6 3 】

【 表 7 】

共重合体(2)の構成単位を誘導する化合物	各化合物の分子量	各構成単位の割合		共重合体(2)を100質量部とした際の質量比
		モル比	質量比	
化合物(1)	170.16	34.7	59.05	25.67
化合物(2)	316.33	23.5	74.34	32.32
化合物(3)	262.39	16.3	42.77	18.60
化合物(4)	168.23	14.5	24.39	10.61
化合物(5)	236.31	9.8	23.16	10.07
化合物(6)	523.59	1.2	6.28	2.73
—	—	合計 100	合計 229.99	合計 100

【 0 3 6 4 】

・ (H) 成分の含有物質量

(H) 成分 (添加剤) として (H) - 2 (分子量 3 5 5 . 1 1) が用いられている。

レジスト組成物中、(H) - 2 の含有量は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して 3 . 3 9 質量部である。これより、(H) - 2 の含有物質量は 9 . 5 5 (m m o l) (= 3 . 3 9 / 3 5 5 . 1 1 × 1 0 ³) と算出される。

・ (G) : (H) モル比

(G) 成分と (H) 成分のレジスト組成物中の含有物質量の割合 (モル比) は次のようになる。(G) : (H) モル比 = 1 : (9 . 5 5 / 5 . 2 1) = 1 : 1 . 8 。

【 0 3 6 5 】

[経時の影響によるレジストパターンの寸法変動の評価]

各例のレジスト組成物について 1 ヶ月間冷凍保存したもの (冷凍保存品) と 1 ヶ月間室温保存したもの (室温保存品) とを用い、上記レジストパターンの形成と同じ方法により、前記 E o p と同一の露光量でスペース幅 1 2 0 n m、ピッチ 2 4 0 n m の S L パターンをそれぞれ形成した。

そして、冷凍保存品及び室温保存品とによりそれぞれ形成された S L パターンの所定位置のライン幅 (寸法) を測定し、両者の寸法差を求めた。

かかる両者の寸法差が、2%以下だった場合を○、2%超5%以下だった場合を△、5%超10%以下だった場合を×、10%超50%以下だった場合を○×、冷凍保存品及び室温保存品の一方又は両方においてSLパターンを形成できなかった場合を×、として、経時の影響によるレジストパターンの寸法変動の評価を行った。その結果を「1M後CD変化」として表に示す。

【0366】

【表8】

	PAB (°C)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	MEF	EL (%)	形状	(G):(H) モル比	1M後 CD変化
実施例1	110	110	37	9.7	4.82	8.56	矩形	1:1.8	◎◎
実施例2	110	110	37	9.9	4.90	8.60	矩形	1:1	◎
実施例3	110	110	37	9.6	4.66	8.71	矩形	1:0.5	△
実施例4	110	110	39	9.1	4.50	8.64	矩形	1:1.8	◎◎
実施例5	110	110	41	8.5	4.07	9.20	矩形	1:1.8	◎◎
実施例6	110	110	39	9.1	3.90	9.29	矩形	1:1.8	◎◎
実施例7	110	110	41	9.7	4.25	8.68	矩形	1:1.8	◎◎
実施例8	110	110	38	9.4	4.44	9.42	矩形	1:1.8	◎◎
実施例9	110	110	40	8.9	4.37	9.79	矩形	1:1.8	◎◎
実施例10	110	110	41	8.6	4.47	9.69	矩形	1:1.8	◎◎
実施例11	110	110	36	9.8	5.04	8.72	矩形	1:1.8	◎◎
実施例12	110	110	35	10.3	5.12	8.42	矩形	1:1.8	◎◎

10

20

【0367】

【表9】

	PAB (°C)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	MEF	EL (%)	形状	(G):(H) モル比	1M後 CD変化
実施例13	110	110	39	9.5	4.73	8.95	矩形	1:1.8	◎◎
実施例14	110	110	39	10.0	4.89	8.01	矩形	1:1.8	◎◎
実施例15	110	110	35	9.9	5.15	8.04	矩形	1:1.8	◎◎
実施例16	110	110	35	10.0	5.12	8.17	矩形	1:1.8	◎◎
実施例17	110	110	37	9.2	4.57	8.53	矩形	1:1.8	◎◎
実施例18	110	110	39	9.4	4.56	8.53	矩形	1:1.8	◎◎
実施例19	110	110	37	9.8	4.43	8.37	矩形	1:1.8	◎◎
実施例20	110	110	37	9.5	4.76	8.10	矩形	1:1.8	◎◎
比較例1	110	110	41	11.2	6.13	7.08	矩形	1:1.8	◎◎
実施例21	110	110	40	9.9	4.20	8.20	矩形	1:1.8	◎◎
実施例22	110	110	41	10.1	4.48	8.98	矩形	1:1.8	◎◎
実施例23	110	110	39	9.7	4.61	8.05	矩形	1:1.8	◎◎
実施例24	110	110	38	9.3	4.81	8.69	矩形	1:1.8	◎◎
比較例2	110	110	39	11.3	6.20	6.85	矩形	1:1.8	◎◎
実施例25	110	110	38	9.3	4.46	8.31	矩形	1:1.8	◎◎
実施例26	110	110	37	9.6	4.79	8.33	矩形	1:1.8	◎◎
実施例27	110	110	36	9.9	4.49	8.83	矩形	1:1.8	◎◎
実施例28	110	110	35	10.1	4.63	8.27	矩形	1:1.8	◎◎

30

40

【0368】

【表 10】

	PAB (°C)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	MEF	EL (%)	形状	(G):(H) モル比	1M後 CD変化
実施例29	110	110	38	9.8	5.40	7.61	矩形	1:1.8	◎◎
実施例30	110	110	38	10.2	5.27	7.64	矩形	1:1.8	◎◎
実施例31	110	110	41	10.2	4.83	8.26	矩形	1:1.8	◎◎
実施例32	110	110	41	9.6	4.51	8.54	矩形	1:1.8	◎◎
実施例33	110	110	44	10.3	4.83	7.42	矩形	1:1.8	◎◎
実施例34	110	110	42	10.5	5.09	7.33	矩形	1:1.8	◎◎
実施例35	110	110	42	10.1	4.99	8.04	矩形	1:1.8	◎◎
実施例36	110	110	43	10.1	5.14	7.40	矩形	1:1.8	◎◎
実施例37	110	110	39	10.6	5.40	7.10	矩形	1:1.8	◎◎
実施例38	110	110	39	10.9	5.24	7.05	矩形	1:1.8	◎◎
比較例3	110	110	37	13.4	7.57	6.08	トップ形状 が丸い	—	×
比較例4	110	110	36	13.3	7.31	5.71	トップ形状 が丸い	—	×
比較例5	110	110	40	12.7	7.25	6.39	トップ形状 が丸い	—	×
比較例6	110	110	39	12.0	6.96	5.91	トップ形状 が丸い	—	×
比較例7	110	110	43	12.3	6.51	6.02	トップ形状 が丸い	—	×
比較例8	110	110	41	12.6	6.40	5.55	T-top 形状	—	×
比較例9	110	110	43	11.8	6.19	5.94	トップ形状 が丸い	—	×
比較例10	110	110	43	11.7	6.34	5.77	T-top 形状	—	×
比較例11	110	110	36	12.4	6.83	5.35	T-top 形状	—	×
比較例12	110	110	38	13.2	7.01	5.17	T-top 形状	—	×

10

20

30

【0369】

【表 1 1】

	PAB (°C)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	MEF	EL (%)	形状	(G):(H) モル比	1M後 CD変化
実施例39	120	90	46	7.8	4.71	9.49	矩形	1:1.8	◎◎
実施例40	120	90	41	8.6	4.92	8.03	矩形	1:1.8	◎◎
実施例41	120	90	43	8.2	4.77	8.46	矩形	1:1.8	◎◎
実施例42	120	90	39	8.9	5.15	7.91	矩形	1:1.8	◎◎
実施例43	120	90	45	7.9	4.78	9.20	矩形	1:1.8	◎◎
実施例44	120	90	48	7.5	4.66	8.89	矩形	1:1.8	◎◎
実施例45	120	90	50	8.3	5.00	9.24	矩形	1:1.8	◎◎
比較例13	120	90	43	11.8	7.32	5.05	トップ形状 が丸い	—	×
比較例14	120	90	38	12.5	7.80	4.66	トップ形状 が丸い	—	△
比較例15	120	90	32	14.2	8.31	3.22	トップ形状 が丸い	—	×
比較例16	120	90	53	11.2	6.81	6.78	トップ形状 が丸い	—	×

10

20

【0370】

【表 1 2】

	PAB (°C)	PEB (°C)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	MEF	EL (%)	形状	(G):(H) モル比	1M後 CD変化
実施例46	90	80	48	7.9	4.62	9.36	矩形	1:1.8	◎◎
実施例47	90	80	42	8.7	4.90	8.43	矩形	1:1.8	◎◎
実施例48	90	80	43	8.4	4.64	8.74	矩形	1:1.8	◎◎
実施例49	90	80	41	9.2	4.94	8.20	矩形	1:1.8	◎◎
実施例50	90	80	47	8.2	4.70	8.98	矩形	1:1.8	◎◎
実施例51	90	80	50	7.5	4.54	8.96	矩形	1:1.8	◎◎
実施例52	90	80	53	8.5	4.69	9.34	矩形	1:1.8	◎◎
比較例17	90	80	45	13.3	6.98	5.17	トップ形状 が丸い	—	×
比較例18	90	80	39	14.1	7.32	4.39	トップ形状 が丸い	—	△
比較例19	90	80	35	14.8	8.40	3.11	トップ形状 が丸い	—	×
比較例20	90	80	54	12.4	6.77	6.87	トップ形状 が丸い	—	×

30

40

【0371】

表に示す結果から、本発明を適用した実施例1～52のレジスト組成物は、経時の影響による寸法変動が抑制されると共に、リソグラフィー特性とレジストパターン形状に優れていることが分かる。

【0372】

実施例1～3より、化合物(H)の含有物質量が化合物(G)の含有物質量以上であると、経時の影響による寸法変動がより効果的に抑制できていることが確認できた。

また(H)成分に対する(G)成分の組み合わせは、pKa値等を考慮することが、経時の影響による寸法変動の抑制の点で好ましい。

50

また、(H)成分として(G)成分と同様の構造を有する化合物を使用した場合(実施例1~12、実施例45、実施例52)、経時の影響による寸法変動を抑制でき、かつ、LWR又はMEFがより向上することが確認できた(実施例4に対する実施例13~16、実施例6に対する実施例17~20、実施例7に対する実施例21~24、実施例8に対する実施例25~28)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 F 220/04 (2006.01) C 0 8 F 220/04

(72)発明者 小室 嘉崇

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

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF35P AF37P AF38P AF41P AF42P AF43P AF45P AH17
AH19 AH22 AH23 AJ14X AJ63X AJ64X AJ65X AJ69X AN02P AN38P
AN39P AN54P AN75P BA02P CA12 CB09 CC03 CC15
4J100 AJ01Q AJ02Q AJ03Q AK01P AL08P AL08Q AL08R AL16P AL16Q AL26P
AL26Q AM21P BA55P BA55Q BC03R BC08R BC09R BC12R CA04 CA05
JA38