

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5337579号
(P5337579)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int. Cl.		F I			
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R

請求項の数 8 (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2009-130554 (P2009-130554)	(73) 特許権者	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成21年5月29日 (2009.5.29)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(65) 公開番号	特開2010-156941 (P2010-156941A)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(43) 公開日	平成22年7月15日 (2010.7.15)		
審査請求日	平成24年2月22日 (2012.2.22)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2008-309850 (P2008-309850)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日	平成20年12月4日 (2008.12.4)	(74) 代理人	100126882 弁理士 五十嵐 光永
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	松宮 祐 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

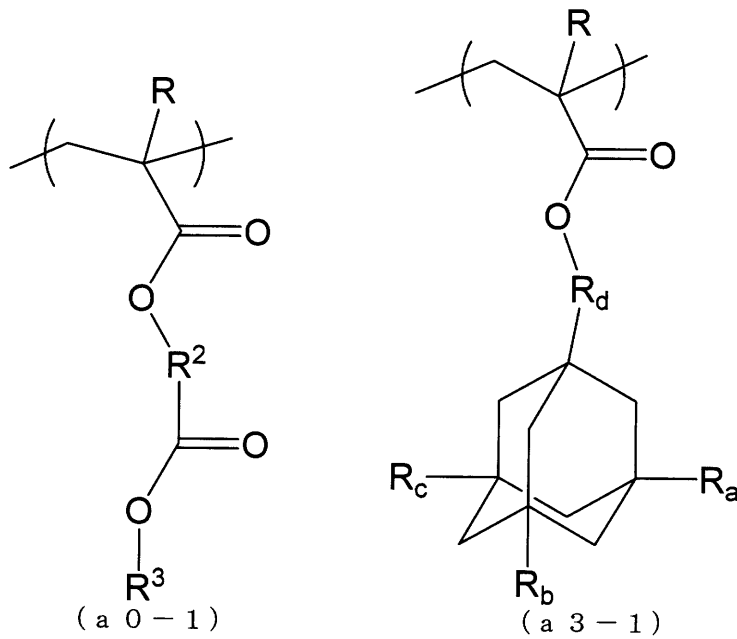
【請求項1】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分(A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、下記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)と、下記一般式(a3-1)で表される、水酸基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)とを有する高分子化合物(A1)を含有し、

該高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対する前記構成単位(a3)の割合が、1~30モル%の範囲内であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

20

[式 (a 0 - 1) 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、R² は 2 価の連結基であり、R³ はその環骨格中に - SO₂ - を含む環式基である。式 (a 3 - 1) 中、R は前記と同じであり、R_a、R_b および R_c はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり、R_a、R_b および R_c のうち少なくとも 1 つは水酸基またはヒドロキシアルキル基であり、R_d は単結合または 2 価の連結基である。]

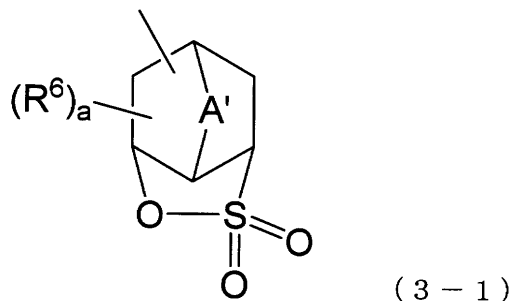
【請求項 2】

前記 R³ が、その環骨格中に - O - SO₂ - を含む環式基である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

前記 R³ が、下記一般式 (3 - 1) で表される環式基である請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】



40

[式 (3 - 1) 中、A' は酸素原子若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、酸素原子又は硫黄原子であり；a 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又はシアノ基であり、R'' は水素原子又はアルキル基である。]

【請求項 4】

前記高分子化合物 (A 1) が、少なくとも 2 種の前記構成単位 (a 1) を有する請求項

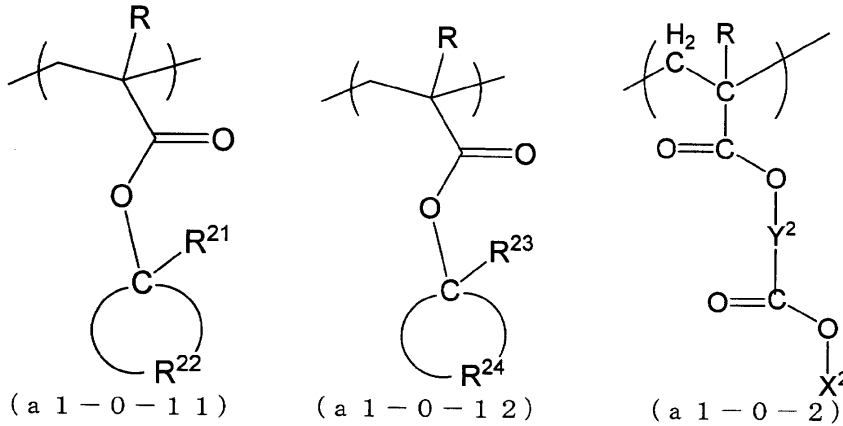
50

1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

前記高分子化合物 (A 1) が、前記構成単位 (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 種を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】



10

20

[式中、R は前記と同じであり、 $R^{2 1}$ はアルキル基であり、 $R^{2 2}$ は、当該 $R^{2 2}$ 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、 $R^{2 3}$ は分岐鎖状のアルキル基であり、 $R^{2 4}$ は、当該 $R^{2 4}$ 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、 Y^2 は 2 価の連結基であり、 X^2 は酸解離性溶解抑制基である。]

【請求項 6】

前記高分子化合物 (A 1) が、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

さらに、含窒素有機化合物 (D) を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

支持体上に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いる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、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により

30

40

50

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

【0003】

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

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

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

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば特許文献1～2参照）。ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、

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

また、現在、化学増幅型レジスト用のベース樹脂としては、リソグラフィ特性等の向上のために、複数の構成単位を含有するものが用いられている。たとえばポジ型の場合には、通常、酸発生剤から発生した酸の作用により解離する酸解離性溶解抑制基を有する構成単位を含み、さらに、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含むものが用いられている。これらのうち、ラクトン構造を有する構成単位は、一般的に、レジスト膜の基板に対する密着性向上、アルカリ現像液との親和性等を向上させ、リソグラフィ特性の向上に寄与すると考えられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2006-016379号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

今後、リソグラフィ技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が予想されるなか、リソグラフィ用途に使用できる新規な材料に対する要求がある。たとえばパターンの微細化が進むにつれ、レジスト材料にも、解像性等の種々のリソグラフィ特性の向上が求められる。

そのようなリソグラフィ特性の1つとしてマスクエラーファクター（MEF）がある。MEFとは、同じ露光量で、ピッチを固定した状態でマスクサイズを変化させた際に、サイズの異なるマスクパターンをどれだけ忠実に再現できるか（マスク再現性）を示すパラメータである。従来のレジスト組成物においては、レジストパターンの形成に際して

10

20

30

40

50

使用するマスクサイズ（ホールパターンにおけるホール直径や、ラインアンドスペースパターンにおけるライン幅）の変化によって露光部にあたる光の量が増減する結果、形成されるレジストパターンのサイズがマスクサイズとずれたり、狭ピッチで微細なパターンを形成する際、形状が崩れたりするおそれがある。たとえば約100nm以下のホール口径のホールパターンを形成した際、ホールの真円性の低いものとなるおそれがある。

本発明者らは、かかる事情を鑑み、鋭意検討を行った結果、基材成分として、後述する構成単位（a0）および（a1）を含有する高分子化合物を用いることにより上記課題が解決されることを見出し、該高分子化合物を配合したポジ型レジスト組成物を提案している（特願2008-247802）。しかし、本発明者らのさらなる検討によれば、該ポジ型レジスト組成物は、上記のようなリソグラフィ特性には優れたものの、耐熱性があまり高くないため、レジストパターン形成時のベーク温度の自由度が小さく、プロセス上、耐熱性の改善が望まれる。

10

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、優れたリソグラフィ特性および耐熱性を有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、更なる検討の結果、上記高分子化合物に、特定の水酸基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位を特定量含有させることにより耐熱性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

20

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

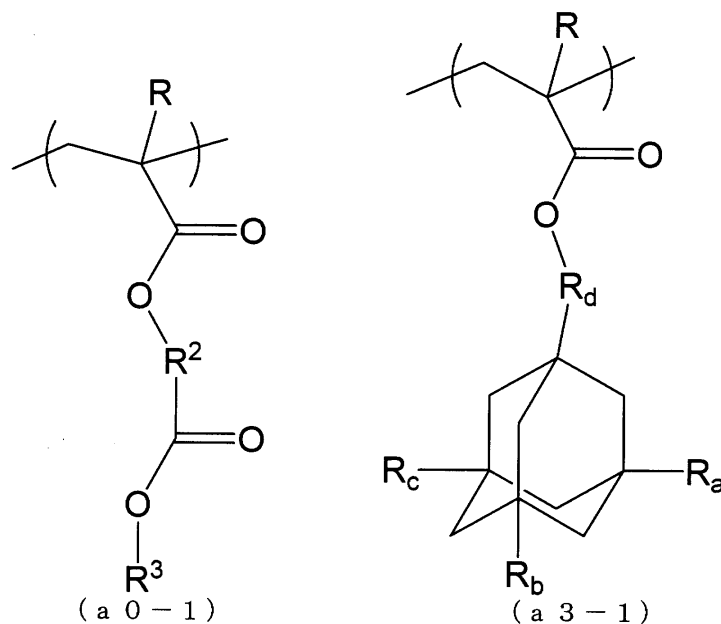
前記基材成分（A）が、下記一般式（a0-1）で表される構成単位（a0）と、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）と、下記一般式（a3-1）で表される、水酸基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a3）とを有する高分子化合物（A1）を含有し、

該高分子化合物（A1）を構成する全構成単位の合計に対する前記構成単位（a3）の割合が、1～30モル%の範囲内であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0007】

30

【化1】



40

【式（a0-1）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

50

ロゲン化アルキル基であり、 R^2 は 2 価の連結基であり、 R^3 はその環骨格中に $-SO_2-$ を含む環式基である。式 (a3-1) 中、 R は前記と同じであり、 R_a 、 R_b および R_c はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり、 R_a 、 R_b および R_c のうち少なくとも 1 つは水酸基またはヒドロキシアルキル基であり、 R_d は単結合または 2 価の連結基である。]

【0008】

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

10

【0009】

本明細書および本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の 1 価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の 2 価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

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

20

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン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をいう。

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

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、優れたリソグラフィ特性および耐熱性を有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

ポジ型レジスト組成物

40

本発明のポジ型レジスト組成物（以下、単にレジスト組成物ということがある。）は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分（A）（以下、（A）成分という。）および放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下、（B）成分という。）を含有する。

かかるポジ型レジスト組成物においては、放射線が照射（露光）されると、（B）成分から酸が発生し、該酸の作用により（A）成分のアルカリ現像液に対する溶解性が增大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、当該レジスト膜の、露光部のアルカリ現像液に対する可溶性が増大する一方で、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は変化しないため、アルカリ現像を行うことにより、レジストパターンを形成することができる

50

ここで、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物である。基材成分としては、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記基材成分として用いられる「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、分子量が500以上4000未満の非重合体を低分子化合物という。

重合体としては、通常、分子量が2000以上のものが用いられる。以下、分子量が2000以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「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ー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。

【0012】

<(A)成分>

[高分子化合物(A1)]

高分子化合物(A1)(以下、(A1)成分という。)は、前記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)、および前記一般式(a3-1)で表される、水酸基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する。

(A1)成分は、構成単位(a0)、(a1)および(a3)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

【0013】

(構成単位(a0))

前記式(a0-1)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。

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

【0014】

前記式(a0-1)中、R²は2価の連結基である。

R²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。

R²における「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」において、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。

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。

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。

【0015】

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、1～8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[$-\text{CH}_2-$]、エチレン基[$-(\text{CH}_2)_2-$]、トリメチレン基[$-(\text{CH}_2)_3-$]、テトラメチレン基[$-(\text{CH}_2)_4-$]、ペンタメチレン基[$-(\text{CH}_2)_5-$]等が挙げられる。

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

10

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。

20

【0016】

前記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。

30

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。

【0017】

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；

40

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。

【0018】

50

R²における「ヘテロ原子を含む2価の連結基」において、「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($-O-C(=O)-O-$)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{0,4}-$ ($R^{0,4}$ はアルキル基、アシル基等の置換基である。)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 等の極性基が挙げられる。また、これらの極性基の少なくとも1種と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。

10

【0019】

R²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。R²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。

【0020】

本発明において、R²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。これらの中でも、アルキレン基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が特に好ましい。

R²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。

20

R²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。

【0021】

R²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、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{0,4}-$ ($R^{0,4}$ はアルキル基、アシル基等の置換基である。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、式 $-A-O-B-$ で表される基、式 $-[A-C(=O)-O]_d-B-$ 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、dは0~3の整数である。

30

R²が $-NR^{0,4}-$ の場合、その $R^{0,4}$ はアルキル基、アシル基等の置換基である。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 $-[A-C(=O)-O]_d-B-$ 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。

40

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R²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

50

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]_d - B - で表される基において、d 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。

【 0 0 2 2 】

前記式 (a 0 - 1) 中、R³ は、その環骨格中に - S O₂ - を含む環式基である。

R³ における環式基とは、その環骨格中に - S O₂ - を含む環を含有する環式基を示し、該環をひとつの目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。R³ における環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

R³ は、特に、その環骨格中に - O - S O₂ - を含む環式基、すなわちサルトン (s u l t o n e) 環を有することが好ましい。

R³ における環式基は、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。

R³ における環式基は、脂肪族環式基であってもよく、芳香族環式基であってもよい。好ましくは脂肪族環式基である。

R³ における脂肪族環式基としては、前記において挙げた環状の脂肪族炭化水素基の環骨格を構成する炭素原子の一部が - S O₂ - または - O - S O₂ - で置換されたものが挙げられる。

より具体的には、たとえば、前記単環式基としては、その環骨格を構成する - C H₂ - が - S O₂ - で置換されたモノシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基、その環を構成する - C H₂ - C H₂ - が - O - S O₂ - で置換されたモノシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基等が挙げられる。また、前記多環式基としては、その環骨格を構成する - C H₂ - が - S O₂ - で置換されたポリシクロアルカン (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) から水素原子 1 つを除いた基、その環を構成する - C H₂ - C H₂ - が - O - S O₂ - で置換されたポリシクロアルカンから水素原子 1 つを除いた基等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

R³ における環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (= O)、- C O O Rⁿ、- O C (= O) Rⁿ、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。Rⁿ は水素原子又はアルキル基を示す。

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

10

20

30

40

50

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。

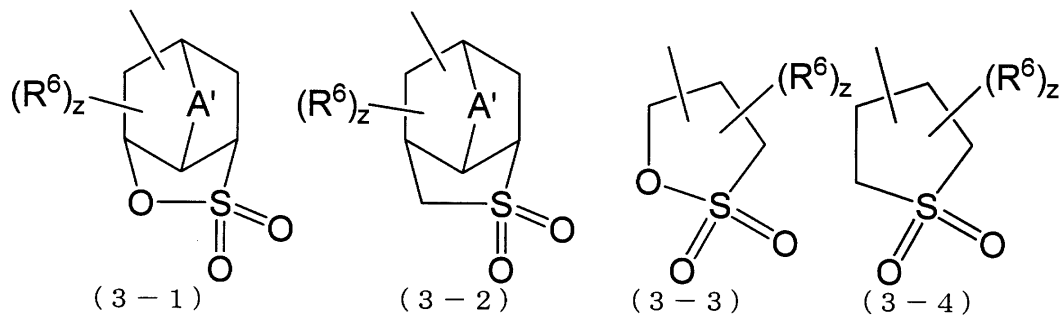
R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 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。

R^3 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。

【0024】

【化2】



[式中、 A' は酸素原子若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、酸素原子又は硫黄原子であり； z は 0 ~ 2 の整数であり； R^6 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又はシアノ基であり、 R'' は水素原子又はアルキル基である。]

【0025】

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

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 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。

A' としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、 $-O-$ または $-S-$ が好ましい。該炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、メチレン基が最も好ましい。

z は 0 ~ 2 の整数のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

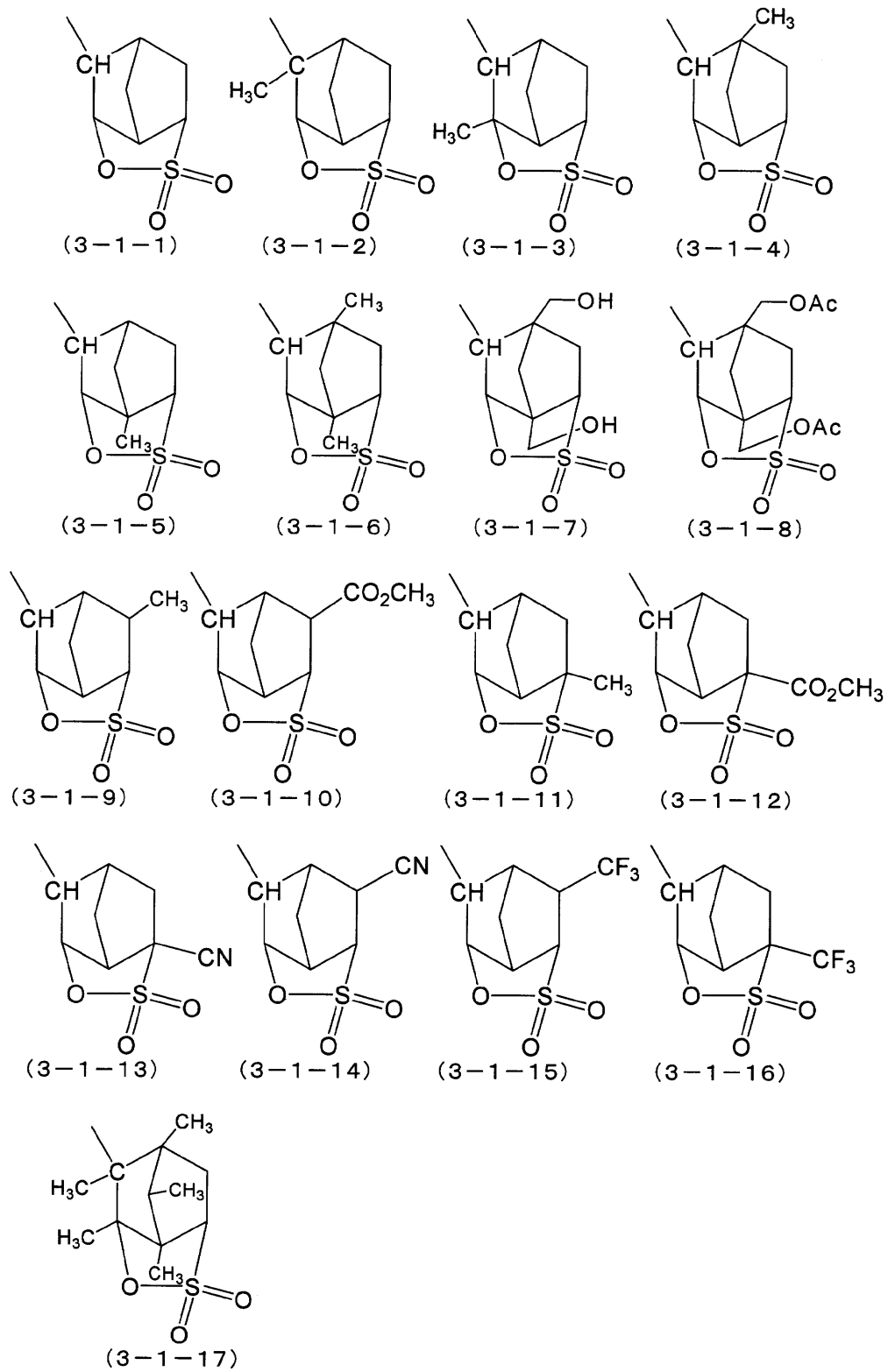
z が 2 である場合、複数の R^2 はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

R^6 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 R^3 における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。

【0026】

【化 3】



10

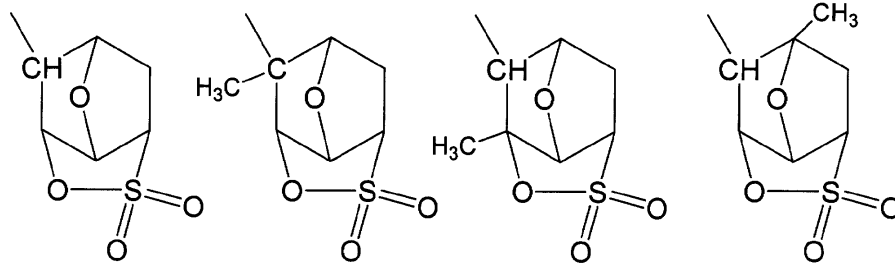
20

30

40

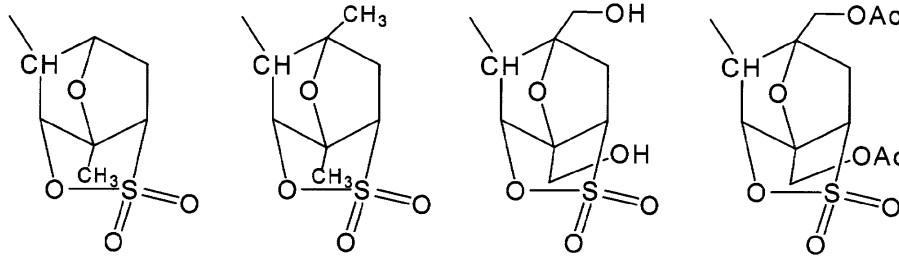
【 0 0 2 7 】

【化4】



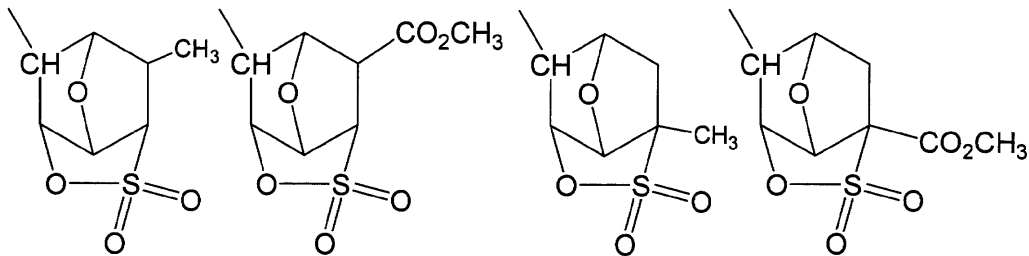
(3-1-18) (3-1-19) (3-1-20) (3-1-21)

10



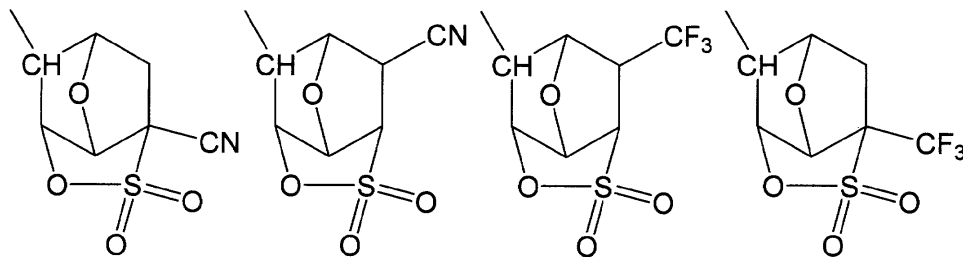
(3-1-22) (3-1-23) (3-1-24) (3-1-25)

20



(3-1-26) (3-1-27) (3-1-28) (3-1-29)

30

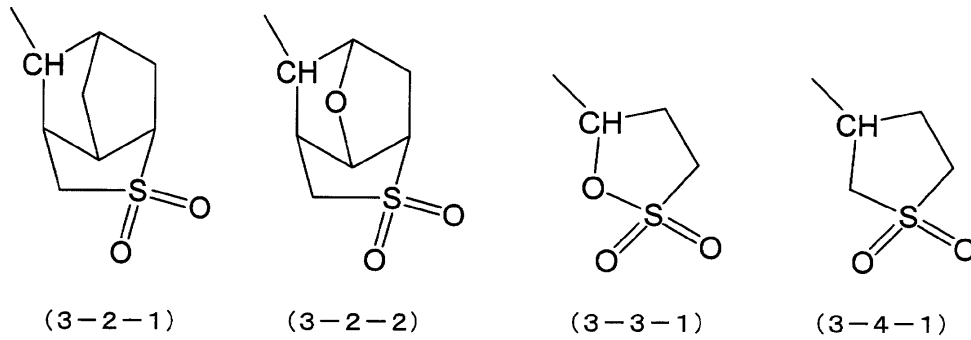


(3-1-30) (3-1-31) (3-1-32) (3-1-33)

40

【0028】

【化5】



10

【0029】

R^3 としては、上記の中でも、下記一般式(3-1)、(3-3)又は(3-4)で表される基が好ましく、下記一般式(3-1)で表される基が特に好ましい。

R^3 として具体的には、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、化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

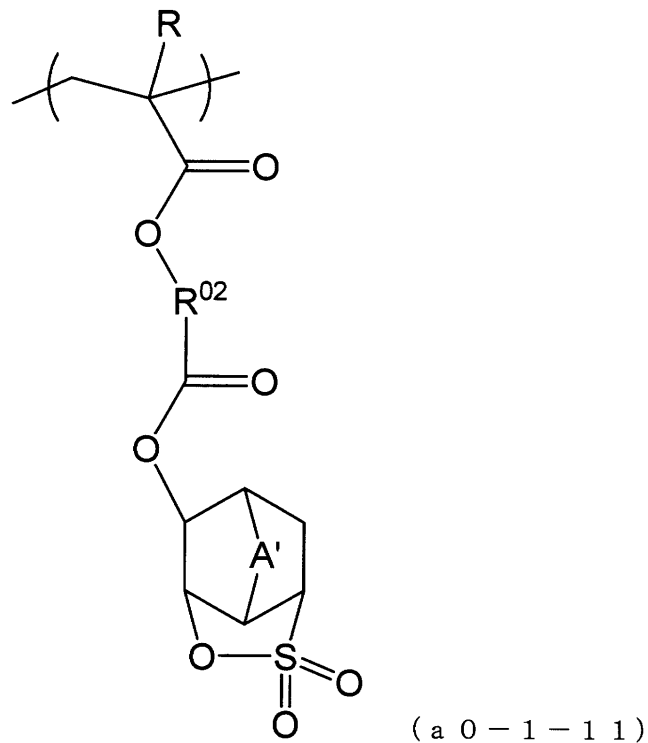
【0030】

本発明において、構成単位(a0)としては、下記一般式(a0-1-11)で表される構成単位が特に好ましい。

20

【0031】

【化6】



30

40

[式中、Rは前記と同じであり、 R^{02} は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基または -A-C(=O)-O-B-(AおよびBは、それぞれ前記と同じである。)であり、A'は前記と同じである。]

【0032】

R^{02} における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、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、1~3が特に好ましく、

50

1 ~ 2 が最も好ましい。

- A - C (= O) - O - B - における A および B は、それぞれ、前記 R² の説明で挙げた - [A - C (= O) - O]_d - B - における A および B と同様である。

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

【 0 0 3 3 】

構成単位 (a 0) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 0) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 6 0 モル% であることが好ましく、5 ~ 5 0 モル% がより好ましく、1 0 ~ 4 0 モル% がさらに好ましく、1 5 ~ 4 0 モル% が最も好ましい。構成単位 (a 0) の割合が上記範囲の下限値以上であると、当該 (A 1) 成分を含有するポジ型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の M E F (マスクエラーファクター)、形成されるレジストパターンの形状 (例えばラインパターンであれば矩形性、ホールパターンであれば真円性)、C D U (面内均一性)、L W R (ラインワイズラフネス) 等に優れる。また、該割合が上記範囲の上限値以下であると、耐熱性、解像性等に優れる。

【 0 0 3 4 】

(構成単位 (a 1))

構成単位 (a 1) は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位 (a 1) における酸解離性溶解抑制基は、解離前は (A 1) 成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光により (B) 成分から発生した酸の作用により解離してこの (A 1) 成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものである。

酸解離性溶解抑制基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ) アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第 3 級アルキルエステルを形成する基 ; アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。なお、「(メタ) アクリル酸エステル」とは、1 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。

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

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

【 0 0 3 5 】

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

ここで、「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基 (炭化水素基) であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、- C (R^{7 1}) (R^{7 2}) (R^{7 3}) で表される基が挙げられる。式中、R^{7 1} ~ R^{7 3} 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 (R^{7 1}) (R^{7 2}) (R^{7 3}) で表される基

10

20

30

40

50

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。

【0036】

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

構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、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。

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

脂肪族環式基としては、例えば、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。また、これら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または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の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子(-O-)で置換されたものであってもよい。

【0037】

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、

(i) 1個の脂肪族環式基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基；

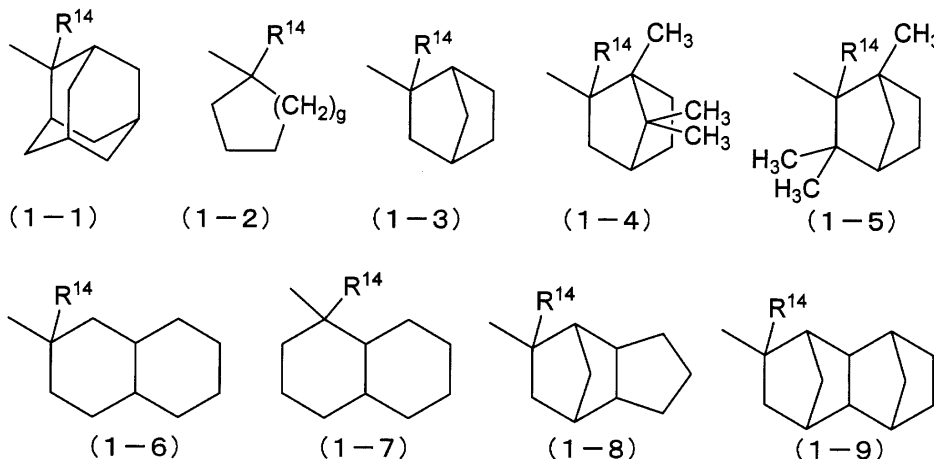
(ii) 1個の脂肪族環式基と、これに結合する第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレンとを有する基、等が挙げられる。

(i) 1個の脂肪族環式基の環骨格上に第3級炭素原子を有する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。

(ii) 1個の脂肪族環式基と、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。

【0038】

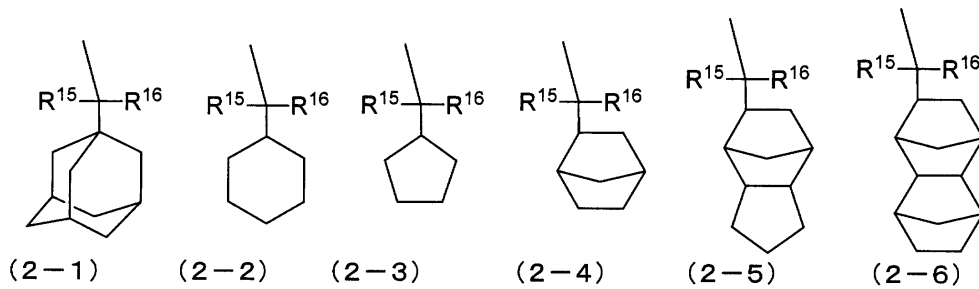
【化7】



[式中、R¹⁴ はアルキル基であり、g は0～8の整数である。]

【 0 0 3 9 】

【 化 8 】



10

[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 0 4 0 】

上記 R^{14} のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

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。

20

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。

R^{15} ~ R^{16} のアルキル基としては、 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。

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

30

【 0 0 4 1 】

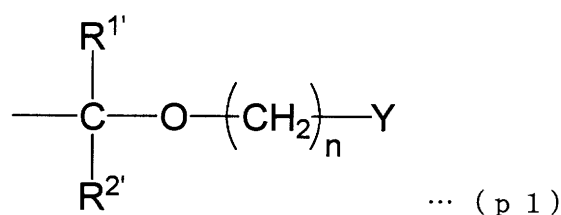
「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

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

【 0 0 4 2 】

【 化 9 】

40



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

50

す。]

【0043】

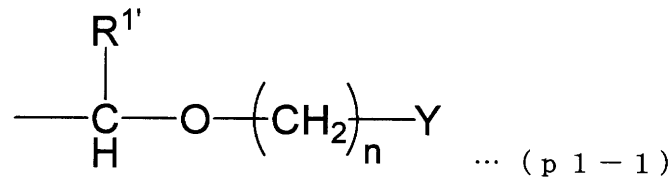
前記式(p1)中、nは、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

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

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

【0044】

【化10】



[式中、R^{1'}、n、Yは上記と同じである。]

【0045】

Yのアルキル基としては、上記Rのアルキル基と同様のものが挙げられる。

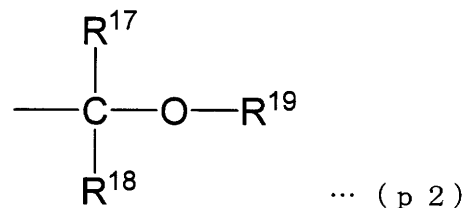
Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【0046】

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

【0047】

【化11】



[式中、R¹⁷、R¹⁸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；R¹⁹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、R¹⁷およびR¹⁹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、R¹⁷の末端とR¹⁹の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

【0048】

R¹⁷、R¹⁸において、アルキル基の炭素数は、好ましくは1~15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

特にR¹⁷、R¹⁸の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

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

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

10

20

30

40

50

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 (p2) においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基) であって、 R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

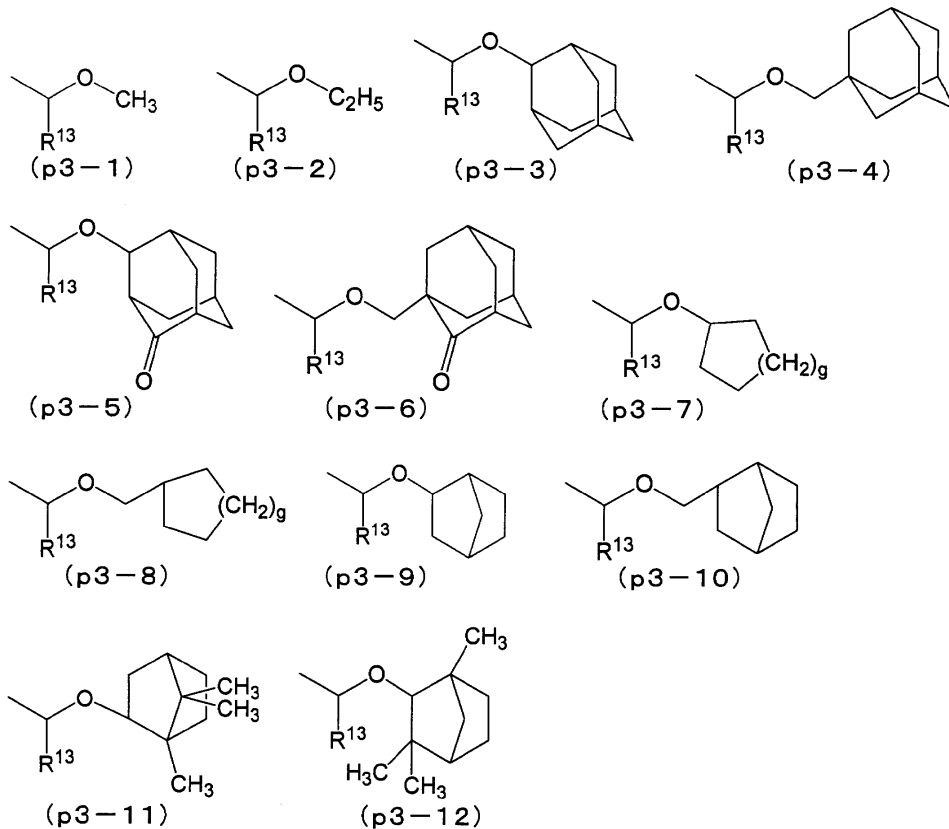
この場合、 R^{17} と、 R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4 ~ 7 員環が好ましく、4 ~ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0049】

アセタール型酸解離性溶解抑制基の具体例としては、たとえば、下記式 (p3-1) ~ (p3-12) で表される基等が挙げられる。

【0050】

【化12】



[式中、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 g は前記と同じである。]

【0051】

構成単位 (a1) として、より具体的には、下記一般式 (a1-0-1) で表される構成単位、下記一般式 (a1-0-2) で表される構成単位等が挙げられる。

【0052】

10

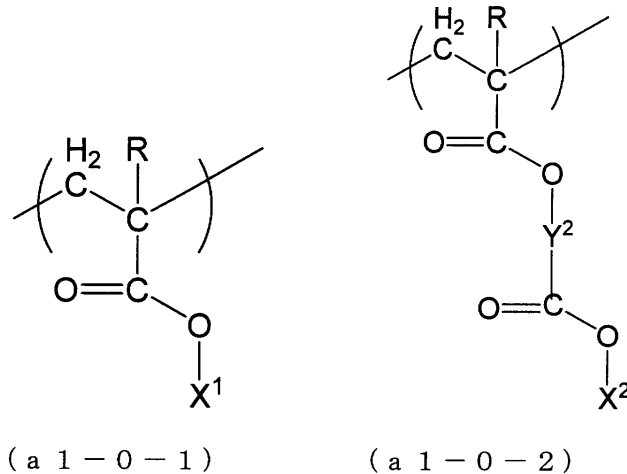
20

30

40

50

【化 1 3】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；X¹ は酸解離性溶解抑制基であり；Y² は 2 価の連結基であり；X² は酸解離性溶解抑制基である。]

【 0 0 5 3 】

20

一般式 (a 1 - 0 - 1) 中、R は、前記式 (a 0 - 1) 中の R と同様である。

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

【 0 0 5 4 】

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

X² は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X¹ と同様である。

Y² の 2 価の連結基としては、前記式 (a 0 - 1) 中の R² と同様のものが挙げられる。

Y² としては、前記アルキレン基、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。これらの中でも、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましく、特に、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエステル結合を含む基が特に好ましい。

30

中でも、前記 - A - O - B - または - A - C (= O) - O - B - で表される基が好ましく、特に、- (C H ₂)_x - C (= O) - O - (C H ₂)_y - で表される基が好ましい。

x は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましく、1 が最も好ましい。

y は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましく、1 が最も好ましい。

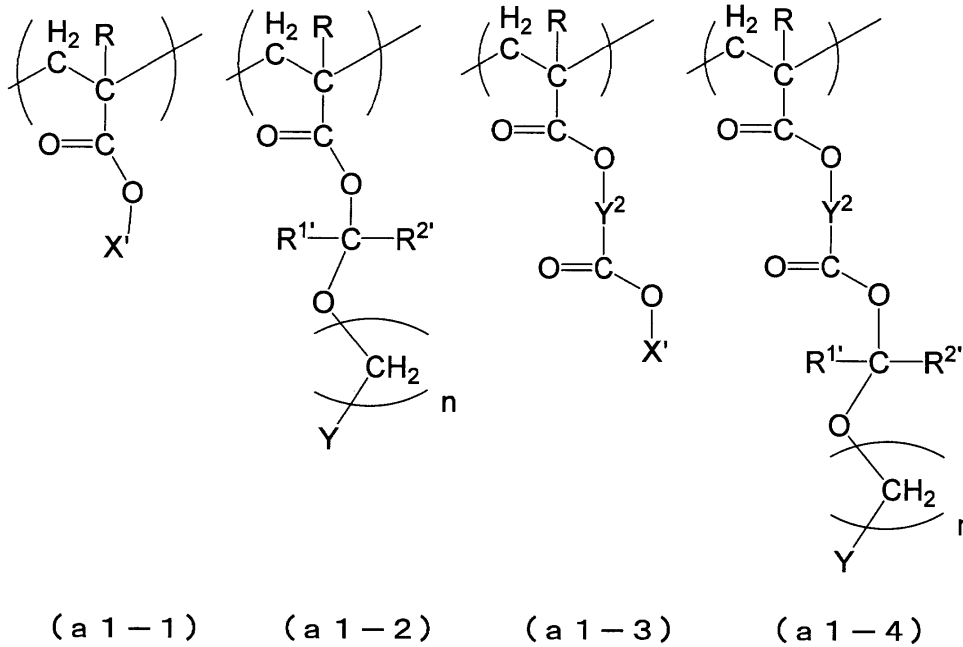
【 0 0 5 5 】

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

40

【 0 0 5 6 】

【化 1 4】



10

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

20

【 0 0 5 7 】

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

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

30

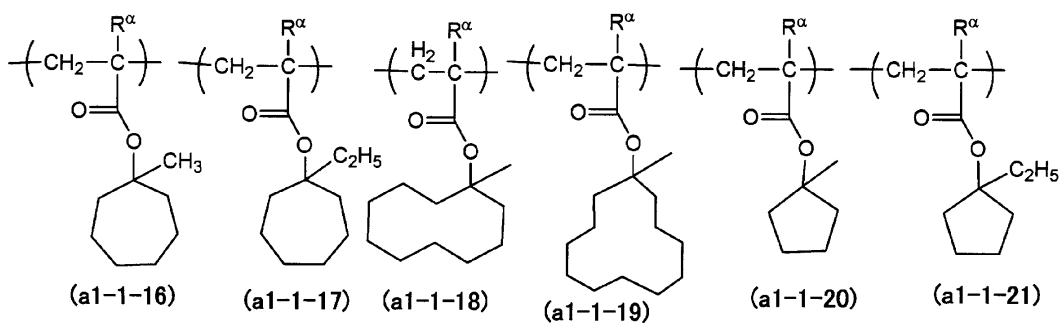
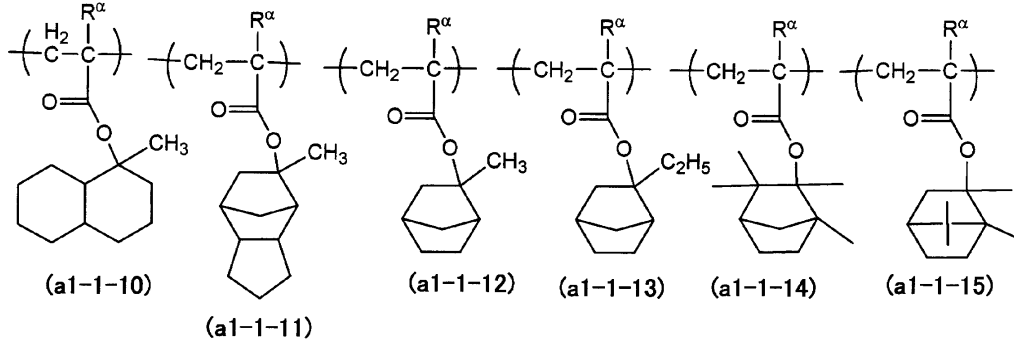
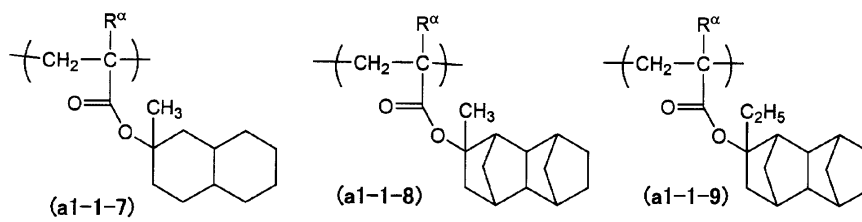
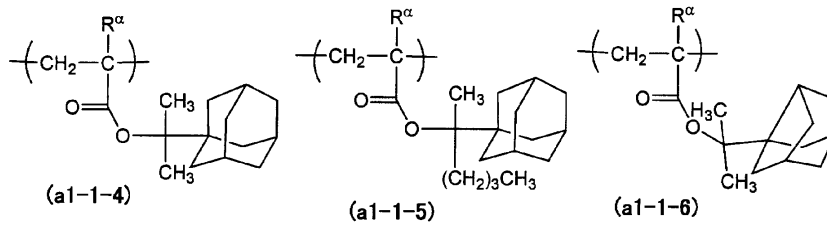
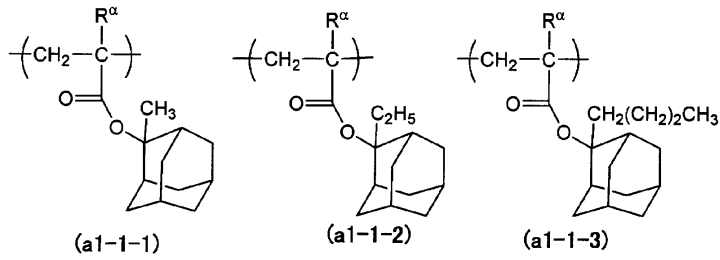
Y² としては、上述の一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y² と同様のものが挙げられる。

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

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。

【 0 0 5 8 】

【化 1 5】



10

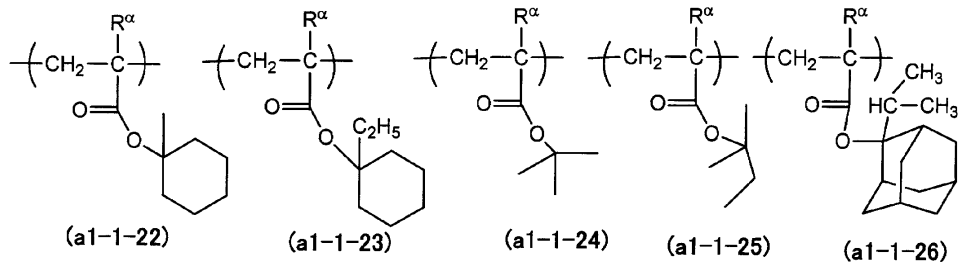
20

30

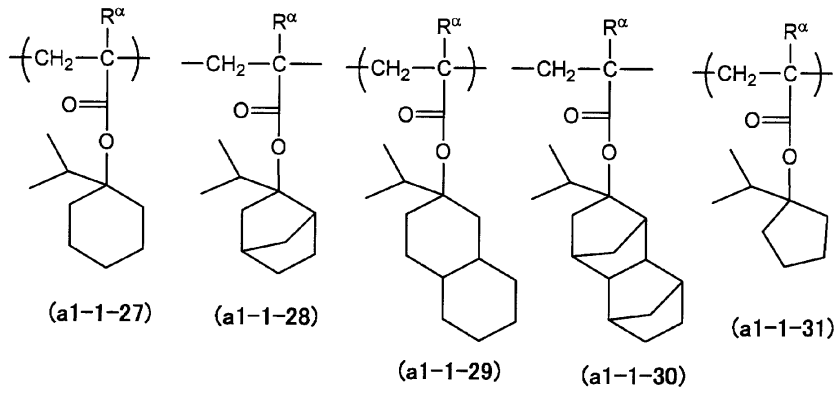
40

【 0 0 5 9 】

【化 1 6】



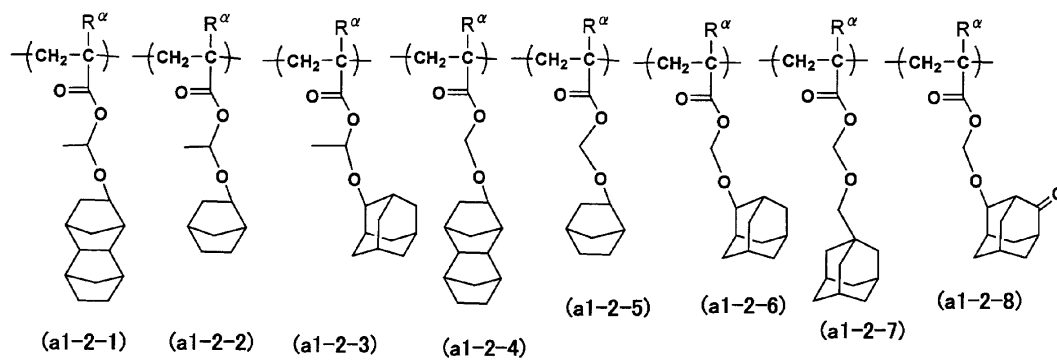
10



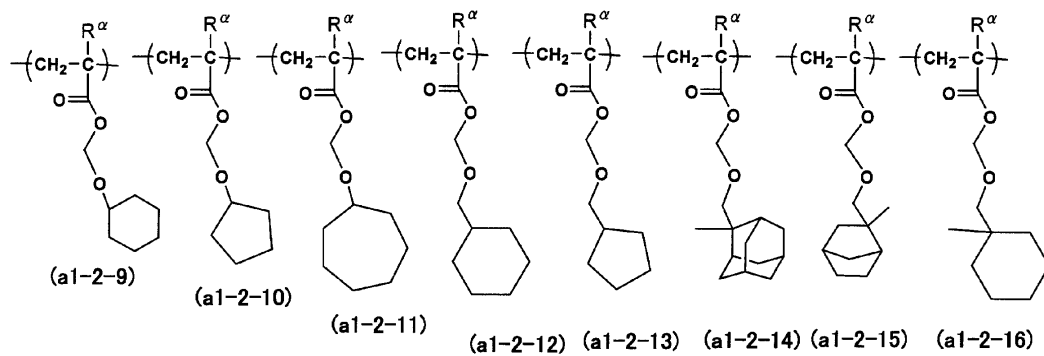
20

【 0 0 6 0 】

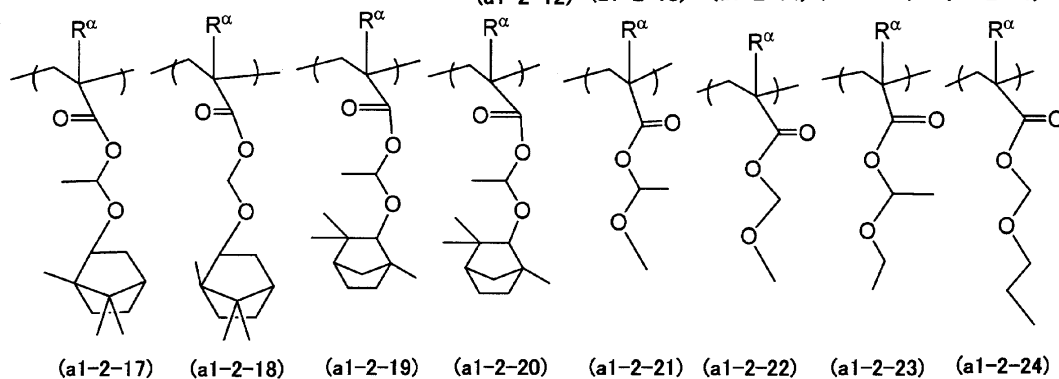
【化 1 7】



10



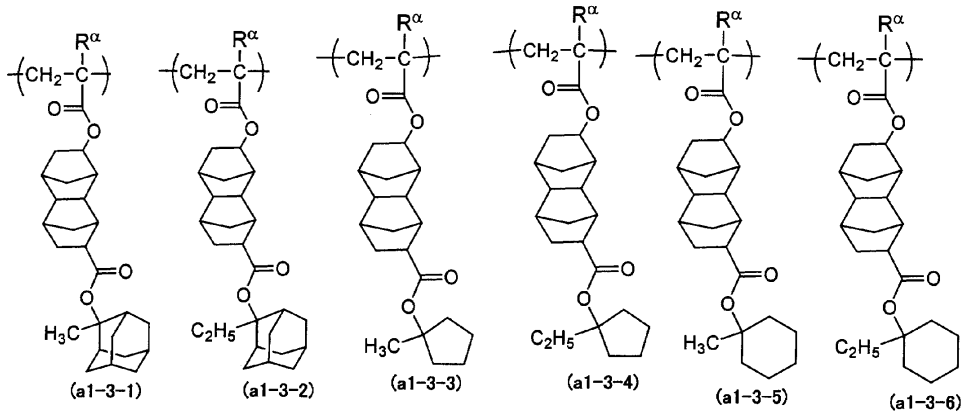
20



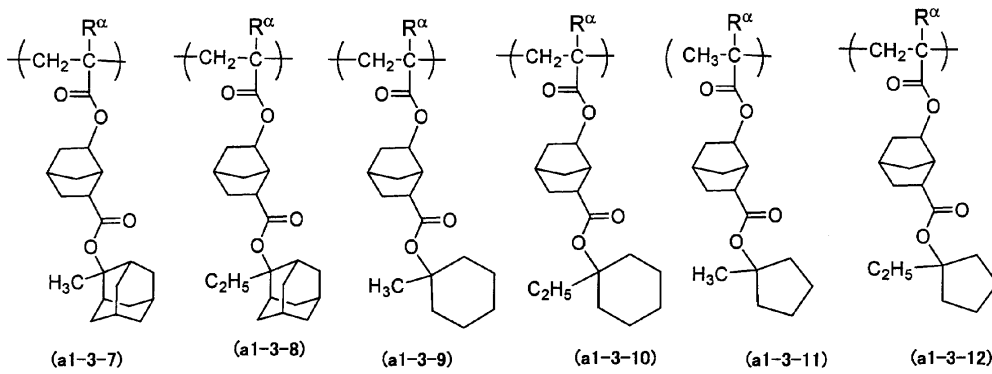
30

【 0 0 6 1 】

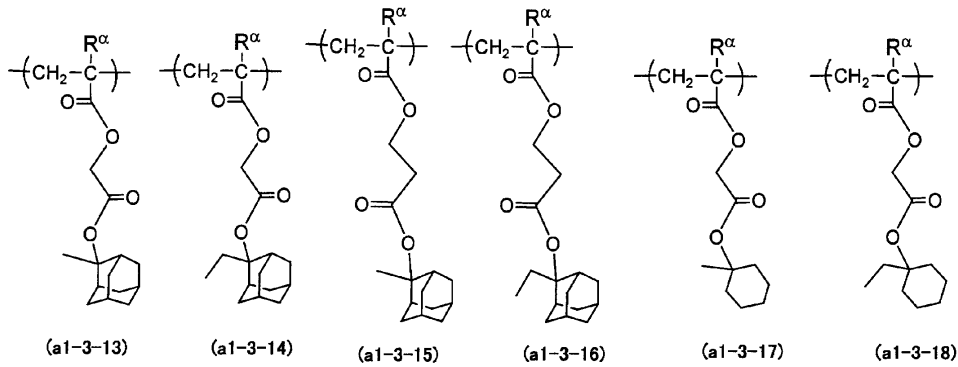
【化 1 8】



10



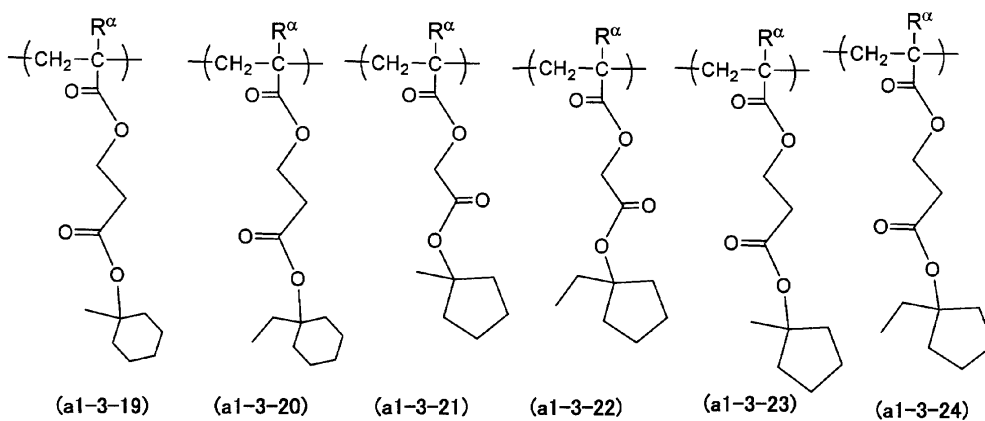
20



30

【 0 0 6 2】

【化 1 9】

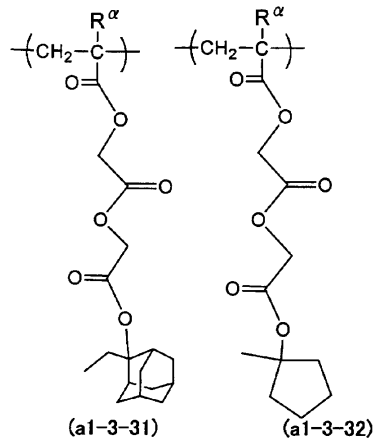
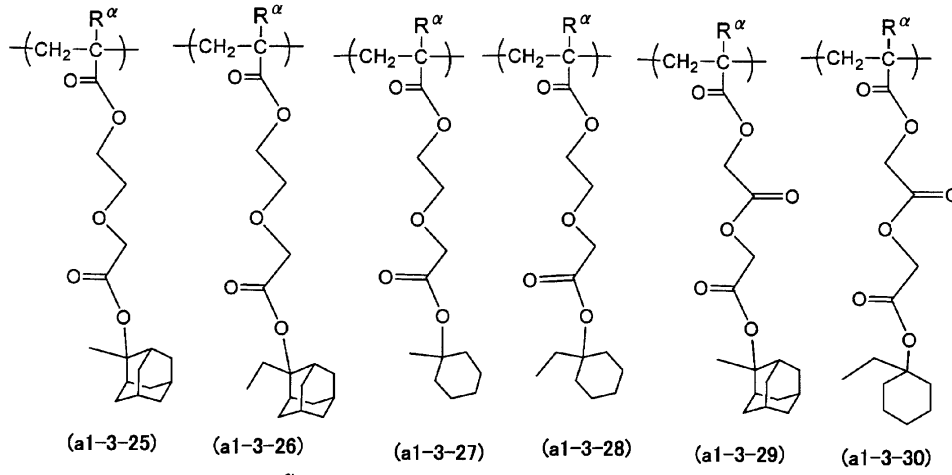


40

【 0 0 6 3】

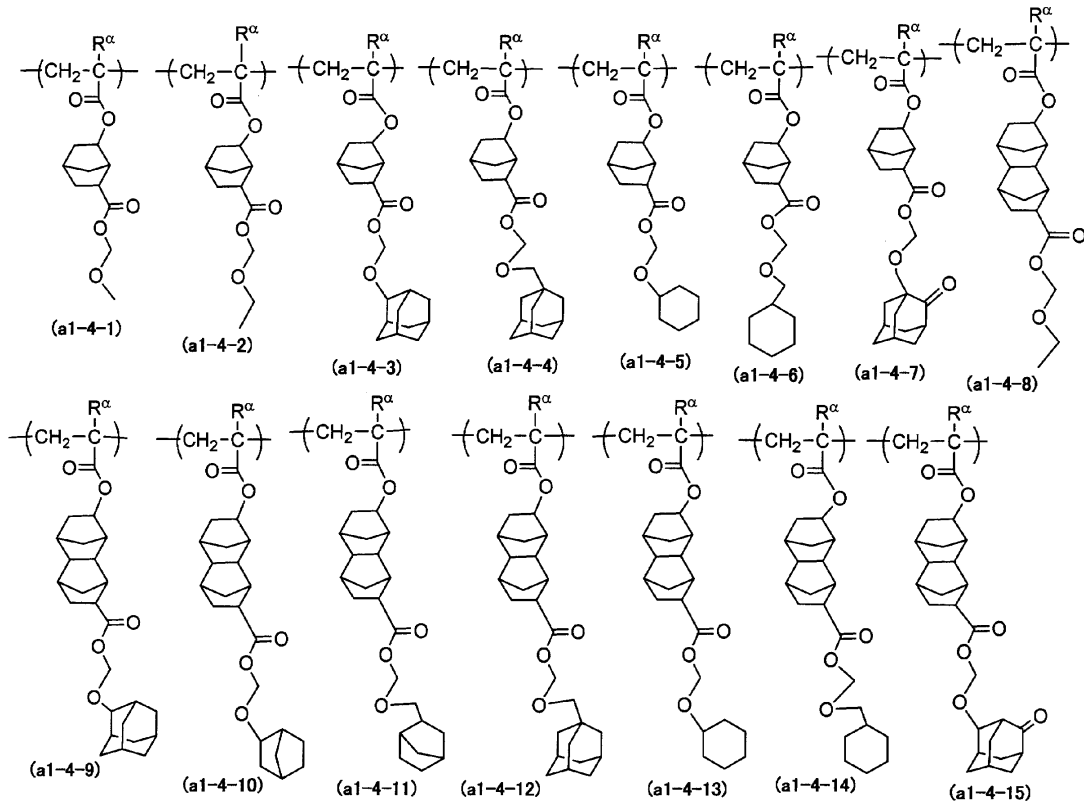
50

【化 2 0】



【 0 0 6 4】

【化 2 1】



10

20

【 0 0 6 5】

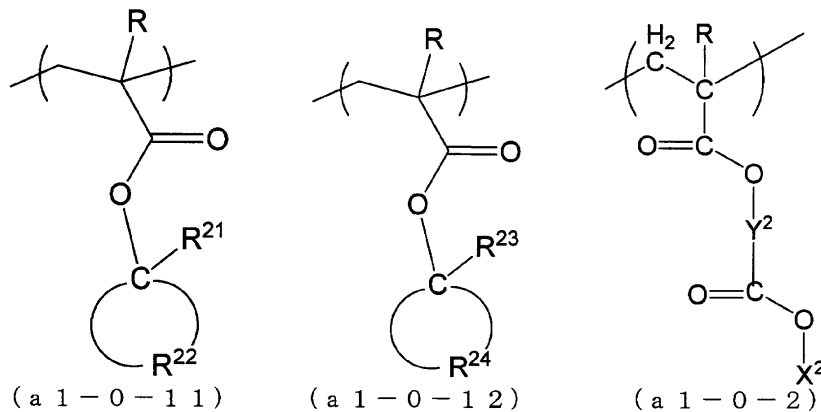
構成単位 (a 1) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、特に、解像性、レジストパターン形状等のリソグラフィ特性が優れることから、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

【 0 0 6 6】

【化 2 2】



40

[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^{2 1} はアルキル基であり、R^{2 2} は、当該 R^{2 2} 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^{2 3} は分岐鎖状のアルキル基であり、R^{2 4}

50

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、 Y^2 は 2 価の連結基であり、 X^2 は酸解離性溶解抑制基である。]

【0067】

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 (a1-0-11) 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、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。

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溶解抑制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性酸素原子 (-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、フッ素原子またはフッ素化アルキル基を有していてもよい。

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性酸素原子 (-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。

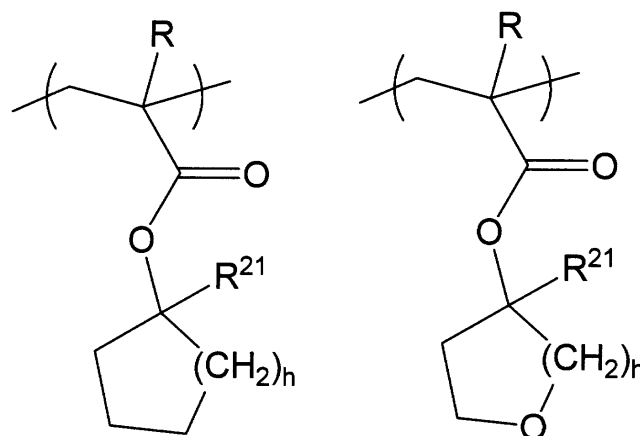
【0068】

式 (a1-0-11) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a1-1-16) ~ (a1-1-23) で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17)、(a1-1-20) ~ (a1-1-23) で表される構成単位を包括する下記 (a1-1-02) で表される構成単位が好ましい。また、下記 (a1-1-02') で表される構成単位も好ましい。

各式中、 h は、1 または 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

【0069】

【化23】



(a1-1-02)

(a1-1-02')

[式中、 R 、 R^{21} はそれぞれ前記と同じであり、 h は 1 ~ 3 の整数である。]

【0070】

式 (a1-0-12) 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溶解抑制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 - 3 1) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

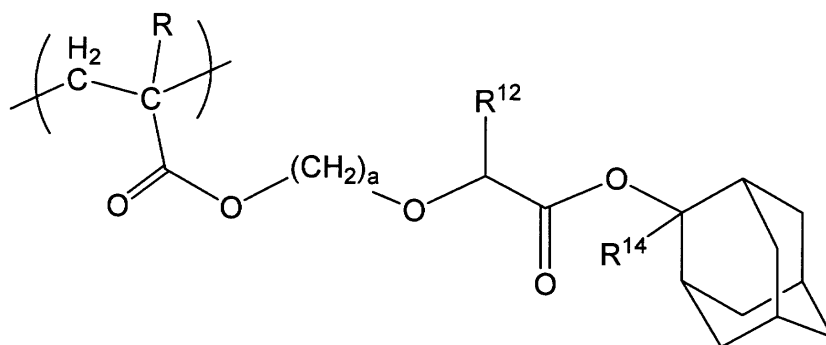
式 (a 1 - 0 - 2) で表される構成単位としては、前記式 (a 1 - 3) または (a 1 - 4) で表される構成単位が挙げられ、特に式 (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましい。

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 - A - O - B - または - A - C (= O) - O - B - 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 0 7 2 】

【 化 2 4 】

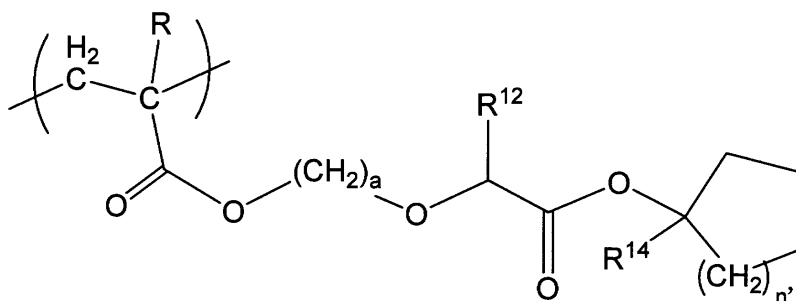


(a 1 - 3 - 0 1)

[式中、 R 、 R^{14} は前記と同じであり、 R^{12} は水素原子またはメチル基であり、 a は 1 ~ 10 の整数である。]

【 0 0 7 3 】

【 化 2 5 】

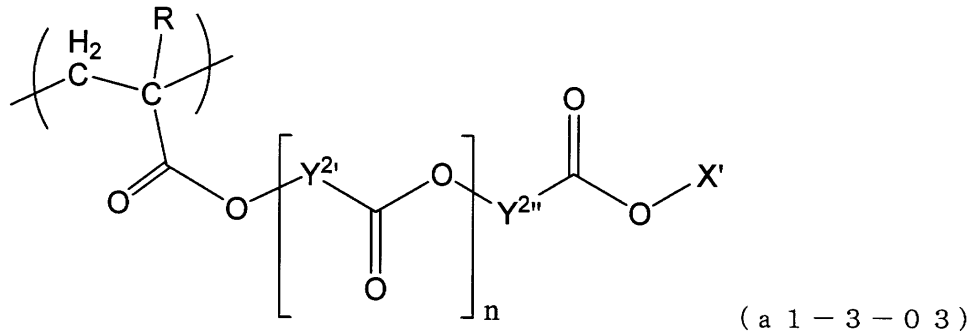


(a 1 - 3 - 0 2)

[式中、 R 、 R^{14} は前記と同じであり、 R^{12} は水素原子またはメチル基であり、 a は 1 ~ 10 の整数であり、 n' は 0 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 7 4 】

【化 2 6】



10

[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' は酸解離性溶解抑制基であり、 n は 0 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 7 5 】

式 (a 1 - 3 - 0 1) ~ (a 1 - 3 - 0 2) 中、 $R^{1'2}$ は、水素原子が好ましい。

a 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 (a 1 - 3 - 0 1) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 5) ~ (a 1 - 3 - 2 6) で表される構成単位等が挙げられる。

20

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 0 7 6 】

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。

30

X' における酸解離性溶解抑制基は、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溶解抑制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に第 3 級炭素原子を有す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。

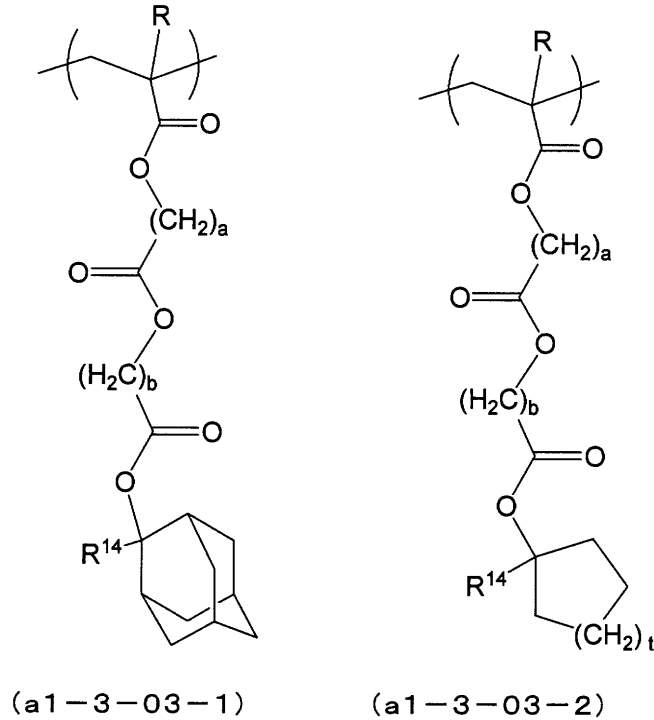
n は 0 ~ 3 の整数であり、 n は、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、1 が最も好ましい。

式 (a 1 - 3 - 0 3) で表される構成単位としては、前記式 (a 1 - 3 - 2 9) または (a 1 - 3 - 3 1) で表される構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 3 - 1) で表される構成単位、前記式 (a 1 - 3 - 3 0) または (a 1 - 3 - 3 2) で表される構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 3 - 2) で表される構成単位が好ましい。これらの中でも、式 (a 1 - 3 - 0 3 - 1) で表される構成単位が好ましい。

40

【 0 0 7 7 】

【化 27】



10

20

[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。]

【0078】

- aは1～5の整数が好ましく、1または2が特に好ましい。
- bは1～5の整数が好ましく、1または2が特に好ましい。
- tは1～3の整数が好ましく、1または2が特に好ましい。

【0079】

(A1)成分は、構成単位(a1)として、1種のみを有してもよく、2種以上を有してもよい。

30

本発明においては、特に、少なくとも2種の構成単位(a1)を有することが好ましい。これにより、リソグラフィ特性がさらに向上する。(A1)成分が有する構成単位(a1)は、2～4種であることが好ましく、2または3種がより好ましい。

構成単位(a1)を少なくとも2種を有する場合、該少なくとも2種のうち、少なくとも1種が、前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位、前記一般式(a1-0-12)で表される構成単位および前記一般式(a1-0-2)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種であることが好ましい。

この場合、該少なくとも2種の構成単位(a1)は、前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位、前記一般式(a1-0-12)で表される構成単位および前記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選択されるもののみから構成されてもよく、これらの構成単位の少なくとも1種と、これらに該当しない構成単位(a1)との組み合わせであってもよい。

40

【0080】

前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位、前記一般式(a1-0-12)で表される構成単位および前記一般式(a1-0-2)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種と組み合わせ用いることが出来る、これらに該当しない構成単位(a1)としては、前記一般式(a1-1)で表される構成単位的具体例として例示した、式(a1-1-1)～(a1-1-2)、(a1-1-7)～(a1-1-15)で表される構成単位を包含する下記一般式(a1-1-01)で表される構成単位、前記

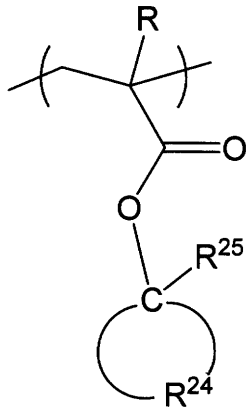
50

一般式 (a 1 - 2) で表される構成単位、前記一般式 (a 1 - 4) で表される構成単位等が挙げられる。

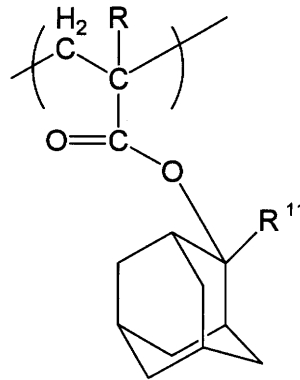
前記一般式 (a 1 - 1 - 0 1) で表される構成単位としては、特に、前記式 (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 2) で表される構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 1 0 1) で表される構成単位が好ましい。

【 0 0 8 1 】

【 化 2 8 】



(a 1 - 1 - 0 1)



(a 1 - 1 - 1 0 1)

10

20

[式中、R は前記と同じであり、 R^{25} および R^{11} 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り、 R^{24} は前記と同様である。]

【 0 0 8 2 】

(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の合計に対し、10 ~ 80 モル% が好ましく、20 ~ 70 モル% がより好ましく、25 ~ 60 モル% がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【 0 0 8 3 】

(構成単位 (a 3))

構成単位 (a 3) は、前記一般式 (a 3 - 1) で表される、水酸基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

式 (a 3 - 1) 中、R は、前記式 (a 0 - 1) 中の R と同じである。

R_a 、 R_b および R_c はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、水酸基またはヒドロキシアルキル基である。

R_a 、 R_b および R_c におけるアルキル基としては、R のアルキル基と同様のものが挙げられる。

ヒドロキシアルキル基は、アルキル基の水素原子の一部または全部が水酸基で置換された基である。ヒドロキシアルキル基におけるアルキル基は、R のアルキル基と同様である。ヒドロキシアルキル基における水酸基の数は、1 が最も好ましい。

40

R_a 、 R_b および R_c のうち少なくとも 1 つは水酸基またはヒドロキシアルキル基である。

本発明においては、 R_a 、 R_b および R_c のうち、1 つまたは 2 つが水酸基またはヒドロキシアルキル基であり、他の 2 つまたは 1 つが水素原子であることが好ましく、1 つまたは 2 つが水酸基であり、他の 2 つまたは 1 つが水素原子であることが最も好ましい。

【 0 0 8 4 】

R_d は単結合または 2 価の連結基である。 R_d における 2 価の連結基としては、前記式 (a 0 - 1) 中の R^2 で説明した 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

50

R dとしては、アルキレン基、エステル結合(-C(=O)-O-)、またはそれらの組み合わせが好ましい。R d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R²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。

R dとしては、特に、単結合、または-R d'-C(=O)-O-[式中、R d'は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]が好ましい。

R d'における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、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、1~3が特に好ましく、1~2が最も好ましい。

R d'における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。R d'における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。

【0085】

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

(A1)成分中の構成単位(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、1~30モル%の範囲内であり、5~30モル%が好ましく、5~25モル%がより好ましい。構成単位(a3)の割合が上記範囲の下限値以上であることにより、耐熱性の向上効果が充分に得られる。また、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。該割合が上記範囲の上限値以下であることにより、他の構成単位とのバランスをとることができ、リソグラフィ特性が良好である。また、(B)成分から発生した酸の拡散を制御することができ、マスクエラーファクターやレジストパターン形状が良好なものとなる。

【0086】

(構成単位(a2))

構成単位(a2)は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ここで、ラクトン含有環式基とは、-O-C(O)-構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみ場合は単環式基、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(a2)のラクトン環式基は、(A1)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、水を含む現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

構成単位(a2)としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4~6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば -プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、 -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 -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。

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。

【0087】

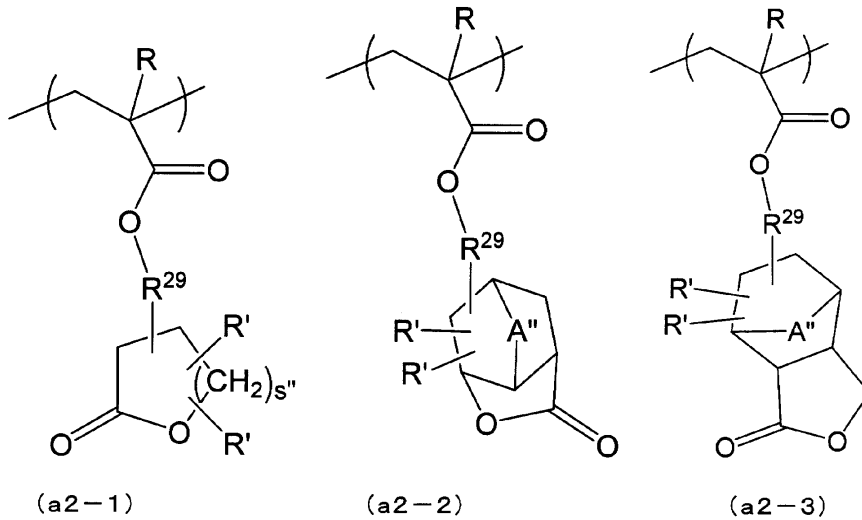
10

20

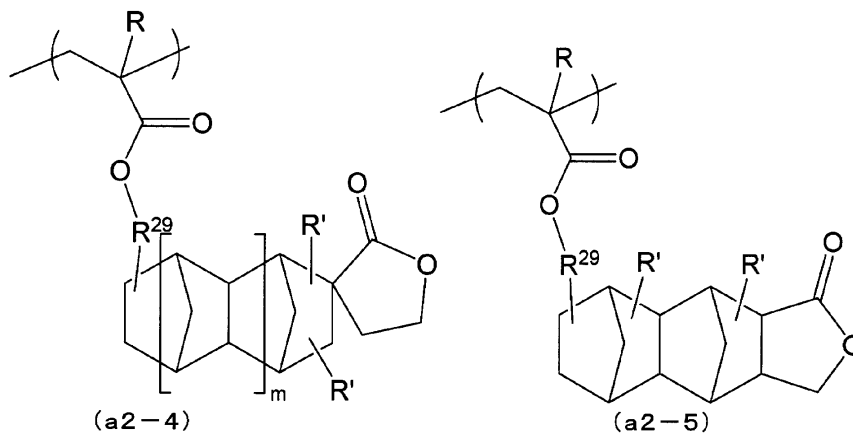
30

40

【化 2 9】



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

30

【0088】

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

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。

40

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

R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R''におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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

R''が環状のアルキル基の場合は、炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12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

50

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

10

【0089】

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(a0-1)中のR²で説明した2価の連結基と同様のものが挙げられる。それらの中でも、アルキレン基、エステル結合(-C(=O)-O-)、またはそれらの組み合わせが好ましい。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R²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。

R^{2 9}としては、特に、単結合、または-R^{2 9}'-C(=O)-O-[式中、R^{2 9}'は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]が好ましい。

R^{2 9}'における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、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、1~3が特に好ましく、1~2が最も好ましい。

20

R^{2 9}'における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。R^{2 9}'における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。

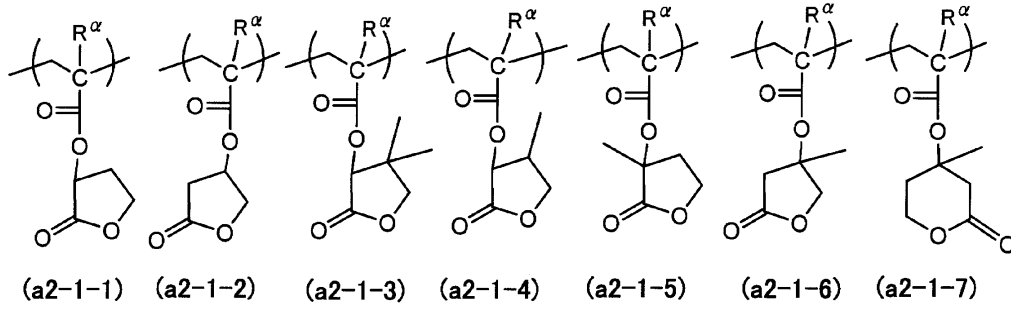
式(a2-1)中、s''は1~2であることが好ましい。

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

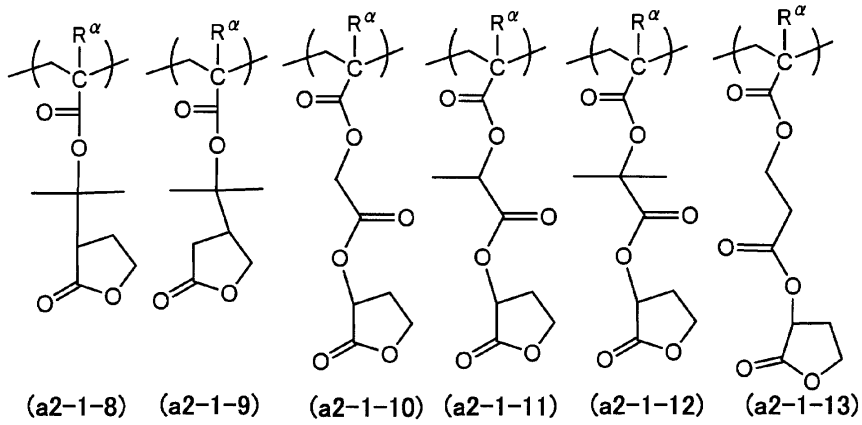
【0090】

30

【化 3 0】



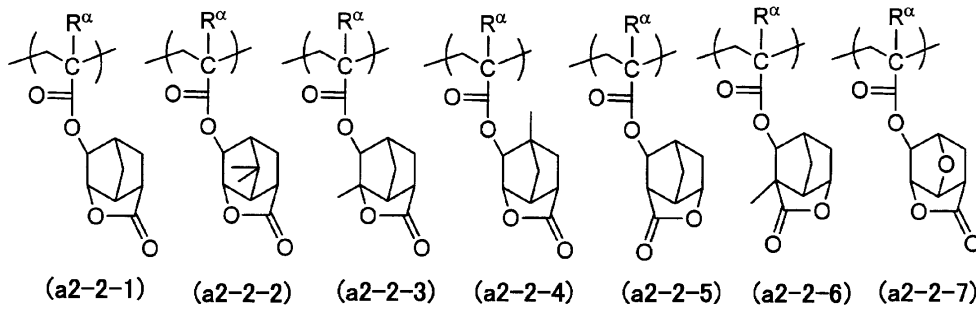
10



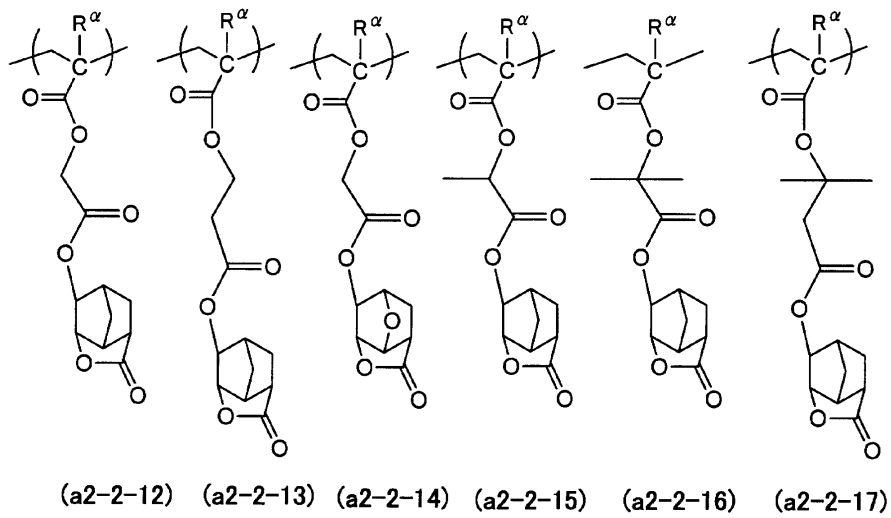
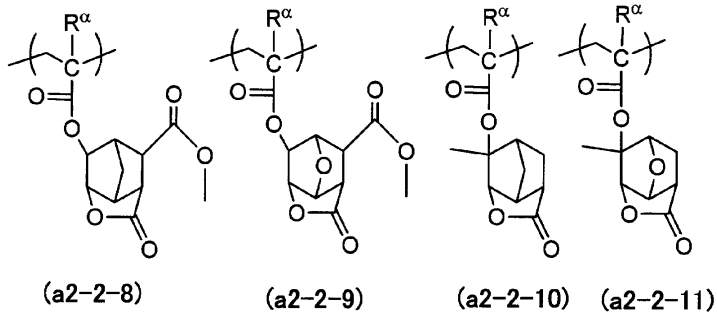
20

【 0 0 9 1】

【化 3 1】



10

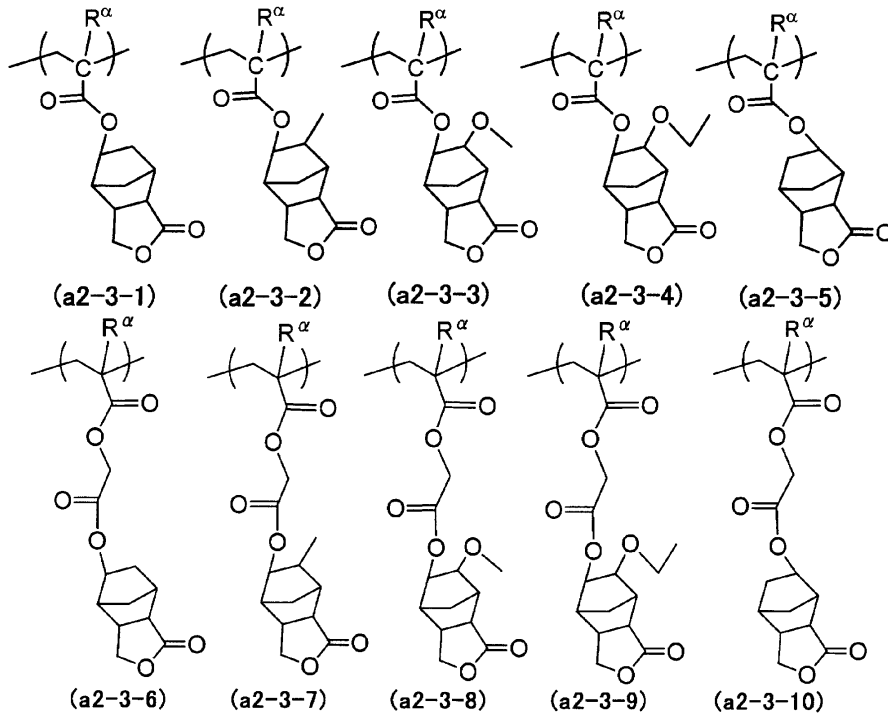


20

30

【 0 0 9 2 】

【化 3 2】

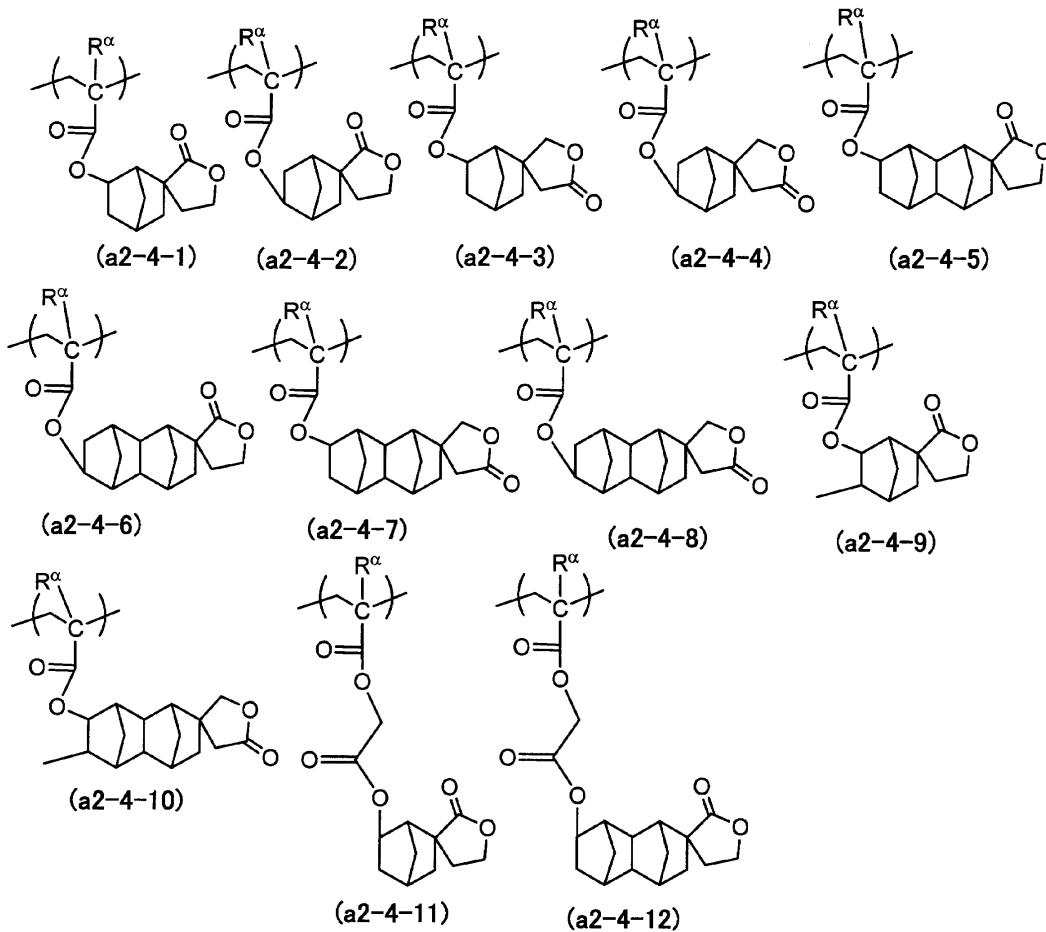


10

20

【 0 0 9 3 】

【化 3 3】



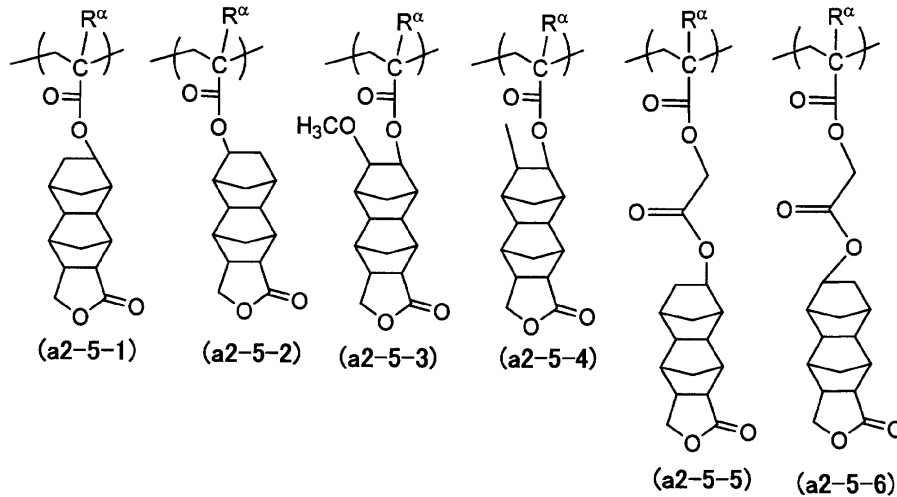
30

40

50

【 0 0 9 4 】

【 化 3 4 】



10

【 0 0 9 5 】

(A1)成分において、構成単位(a2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

本発明において、(A1)成分は、構成単位(a2)として、前記一般式(a2-1)~(a2-5)のいずれか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く、前記一般式(a2-1)~(a2-3)のいずれか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種以上がより好ましく、前記一般式(a2-1)または(a2-2)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが特に好ましい。

【 0 0 9 6 】

(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、当該(A1)成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板等の支持体への密着性、現像液との親和性等に優れることから、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~50モル%以上であることが好ましく、5~50モル%がより好ましく、10~45モル%がさらに好ましい。上記範囲とすることにより、MEF、CDU、パターン形状がさらに良好なものとなる。

30

【 0 0 9 7 】

また、(A1)成分においては、種々のリソグラフィー特性に優れることから、前記構成単位(a0)および構成単位(a2)の合計の割合(構成単位(a2)を有さない場合は構成単位(a0)のみの割合)が、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~70モル%であることが好ましく、5~70モル%であることがより好ましく、10~65モル%であることがさらに好ましく、20~65モル%が最も好ましい。上記範囲とすることにより、MEF、CDU、パターン形状がさらに良好なものとなる。

40

(A1)成分が構成単位(a0)および構成単位(a2)の両方を含有する場合、当該(A1)成分中の構成単位(a0)および構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、構成単位(a0)が1~40モル%が好ましく、10~35モル%がさらに好ましく、15~30モル%が最も好ましく、構成単位(a2)は1~45モル%が好ましく、10~45モル%がさらに好ましく、20~45モル%が最も好ましい。

【 0 0 9 8 】

(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、上記構成単位(a1)~(a3)以外の他の構成単位を含んでいてもよい。

50

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

該他の構成単位としては、たとえば、以下に示す構成単位 (a 4)、(a 3 ') 等が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

構成単位 (a 4) は、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位 (a 4) における脂肪族多環式基としては、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。具体的には、たとえば、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。

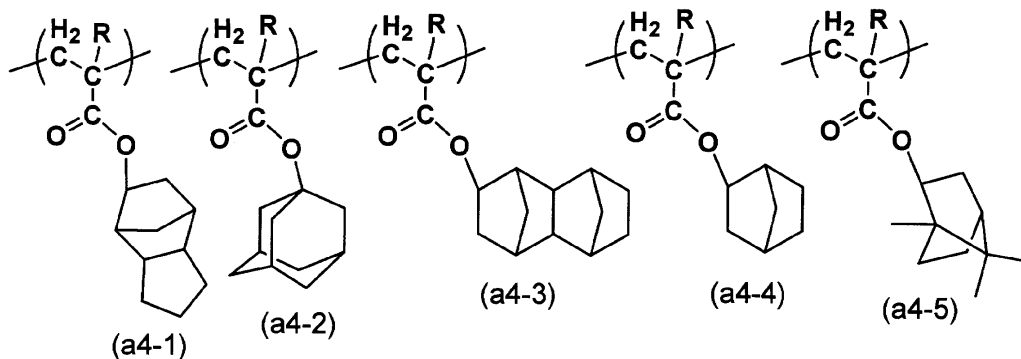
該脂肪族多環式基としては、特に、トリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種が、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

これらの脂肪族多環式基は、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

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

【 0 1 0 0 】

【 化 3 5 】



[式中、Rは前記と同じである。]

【 0 1 0 1 】

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

【 0 1 0 2 】

構成単位 (a 3 ') は、前記構成単位 (a 3) に該当しない、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

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

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

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する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、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。

【0103】

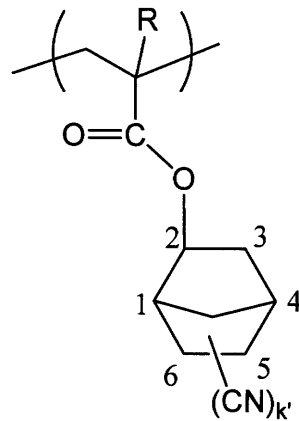
10

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脂肪族炭化水素基が前記炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基の場合は、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いものとして挙げられる。

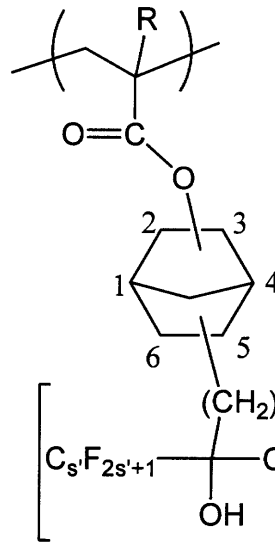
また、該炭化水素基が前記多環式基の場合は、下記一般式(a3'-2)で表される構成単位、下記一般式(a3'-3)で表される構成単位等が好ましいものとして挙げられる。

【0104】

【化36】



(a3'-2)



(a3'-3)

[式中、Rは前記と同じであり、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。]

【0105】

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。

40

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。

式(a3'-3)中、カルボニル基に結合した酸素原子(-O-)はノルボルナン環の2位または3位に結合していることが好ましい。また、フッ素化アルコール基(-(CH2)-C(Cs'F2s'+1)2OH)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。

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

【0106】

50

(A1)成分は、構成単位(a0)、(a1)および(a3)を有する共重合体である。

かかる共重合体としては、たとえば、構成単位(a0)、(a1)および(a3)からなる共重合体、構成単位(a0)、(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体等が例示できる。

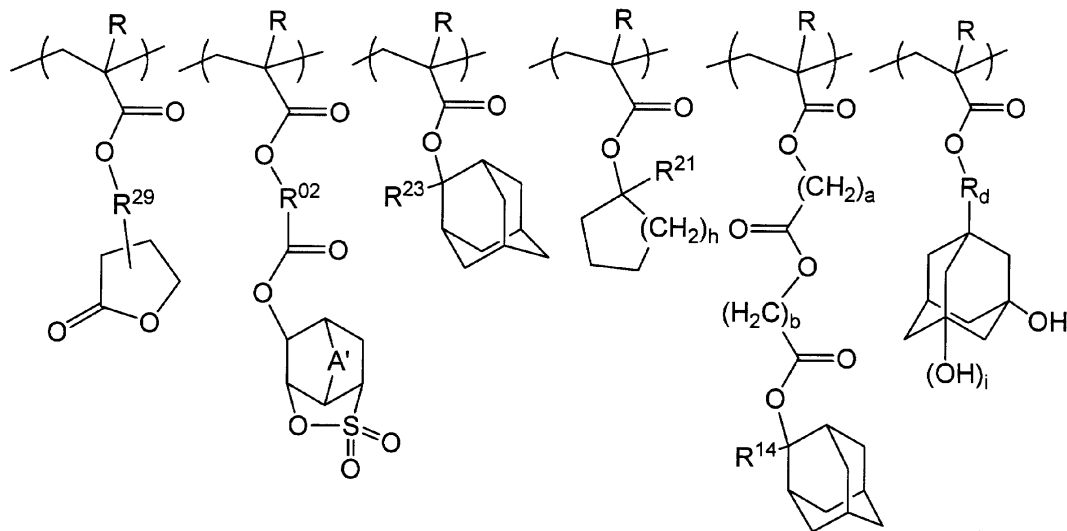
本発明においては、特に、これらの共重合体が、構成単位(a1)として、前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位、一般式(a1-0-12)で表される構成単位および一般式(a1-1-01)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましい。

また、上記共重合体は、上述したように、構成単位(a1)として、少なくとも2種を有することも好ましく、該少なくとも2種のうち、少なくとも1種が、前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位および一般式(a1-0-12)で表される構成単位からなる群から選択される構成単位であることが好ましく、該少なくとも2種がいずれも前記群から選択される構成単位であることがより好ましい。

本発明において、(A1)成分としては、特に、下記一般式(A1-10)に示す6種の構成単位を含むもの、下記一般式(A1-11)~(A1-14)に示す5種の構成単位を含むもの、下記一般式(A1-15)~(A1-18)に示す4種の構成単位を含むもの、下記一般式(A1-19)~(A1-20)に示す3種の構成単位を含むもの、が好ましい。

【0107】

【化37】



(A1-10)

[式中、R、R²⁹、R⁰²、A'、R²³、R²¹、h、a、b、R¹⁴およびR_dはそれぞれ前記と同じであり、iは0または1であり、当該式中の複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0108】

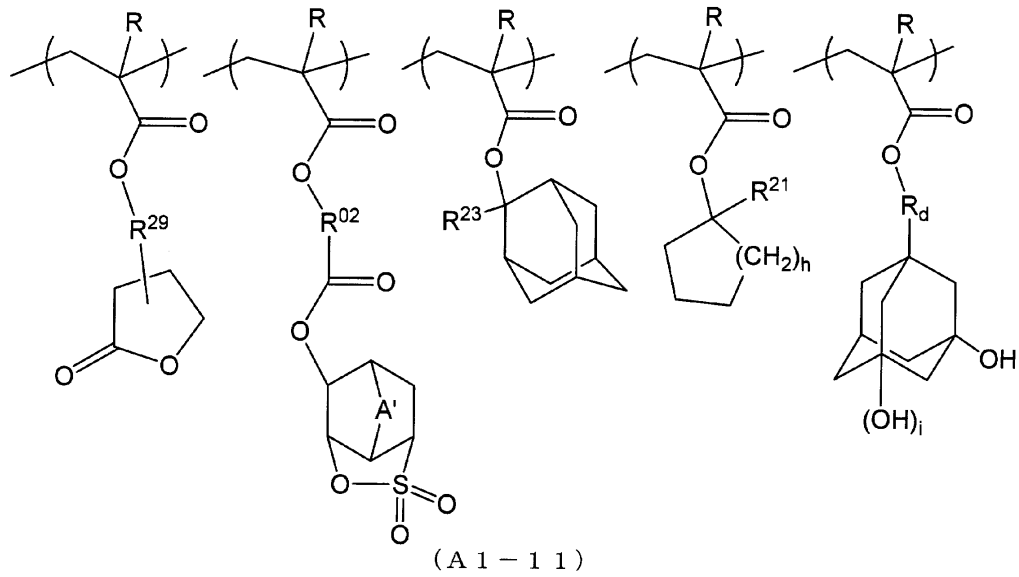
10

20

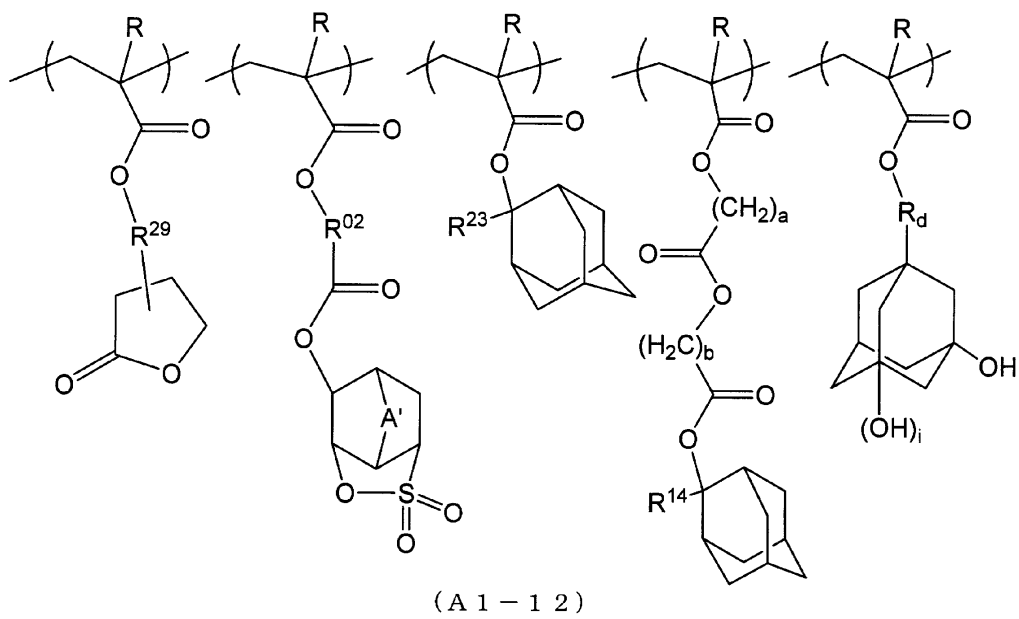
30

40

【化 3 8】



10



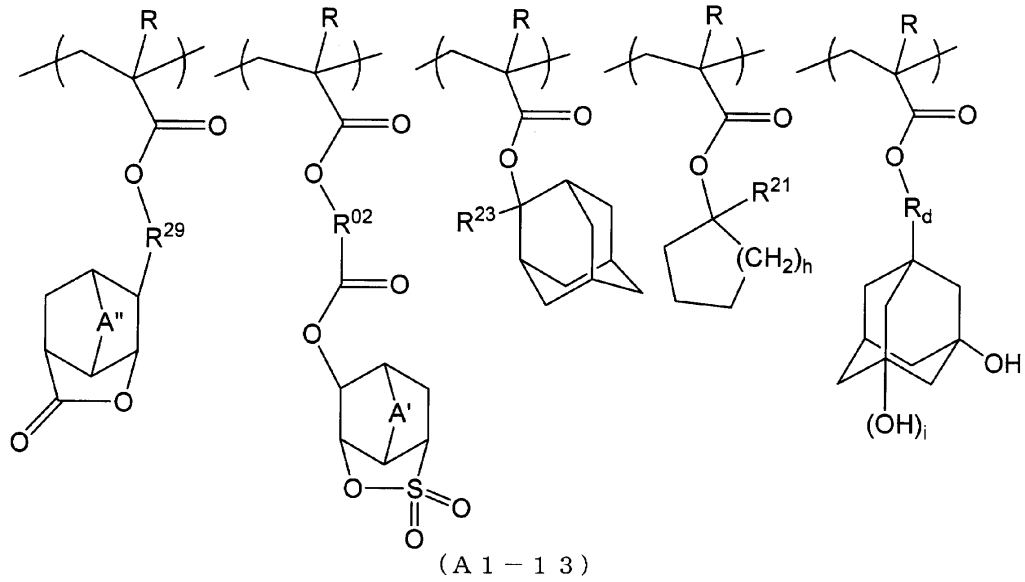
20

30

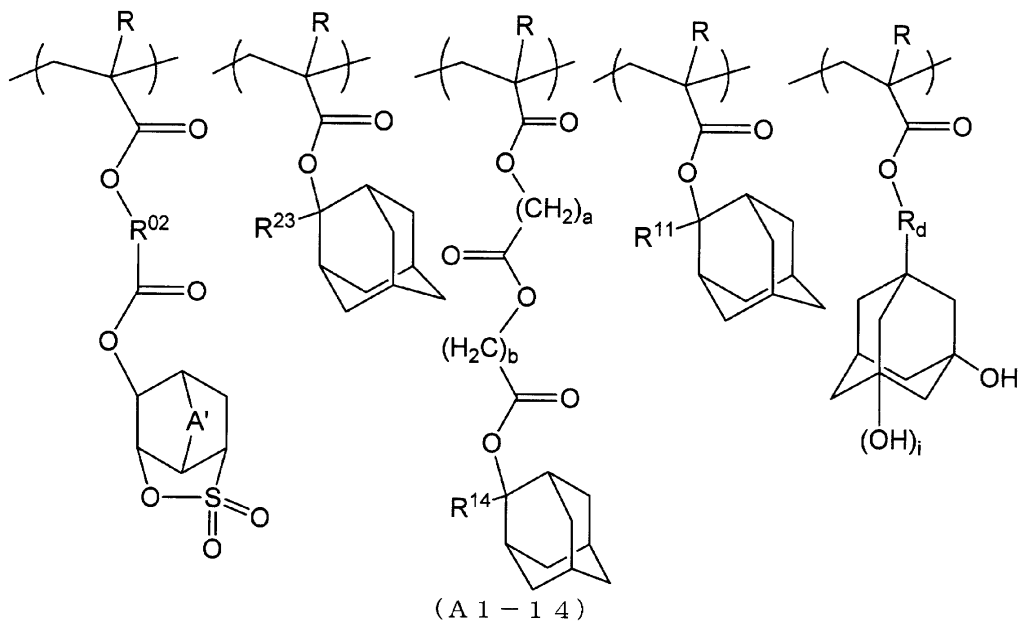
[式中、R、R²⁹、R⁰²、A'、R²³、R²¹、h、R_d、i、a、bおよびR¹⁴はそれぞれ前記と同じであり、当該式中の複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【 0 1 0 9 】

【化39】



10



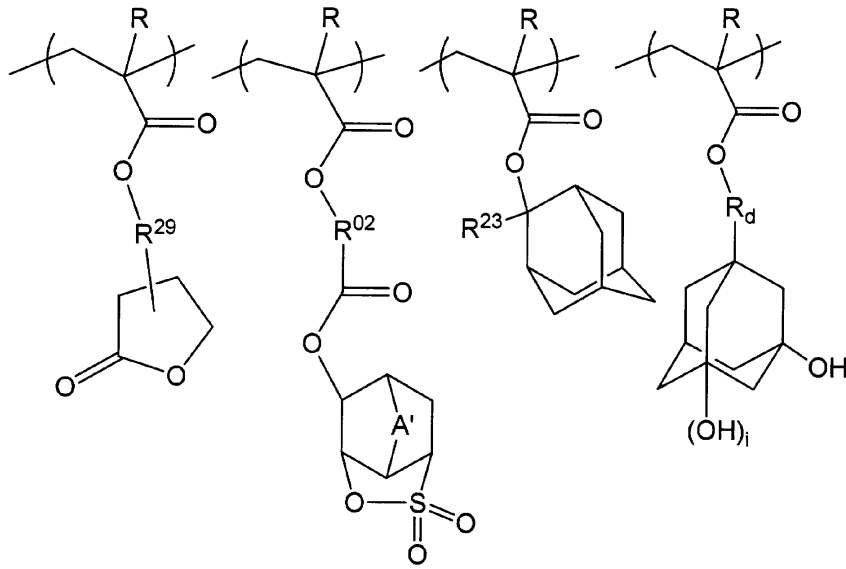
20

30

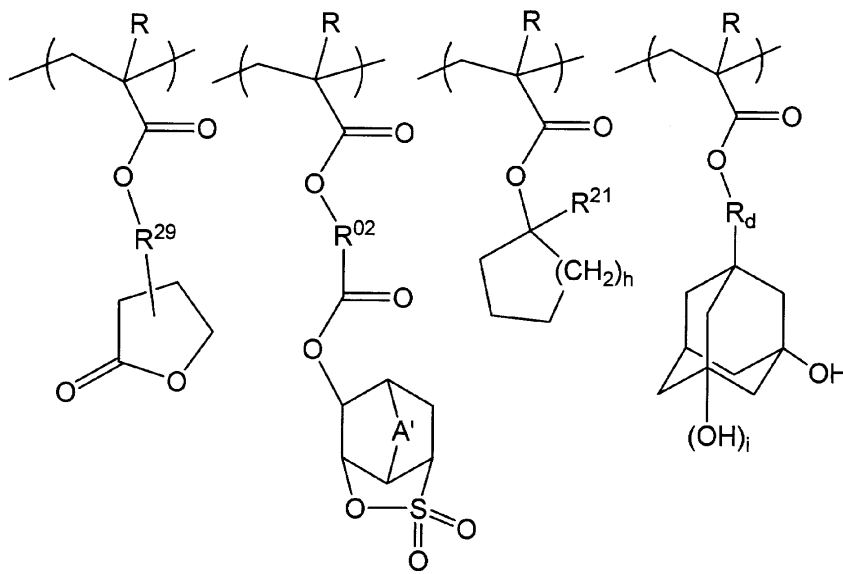
[式中、R、R²⁹、A''、R⁰²、A'、R²³、R²¹、h、R_d、i、a、b、R¹⁴およびR¹¹はそれぞれ前記と同じであり、当該式中の複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0110】

【化40】



10



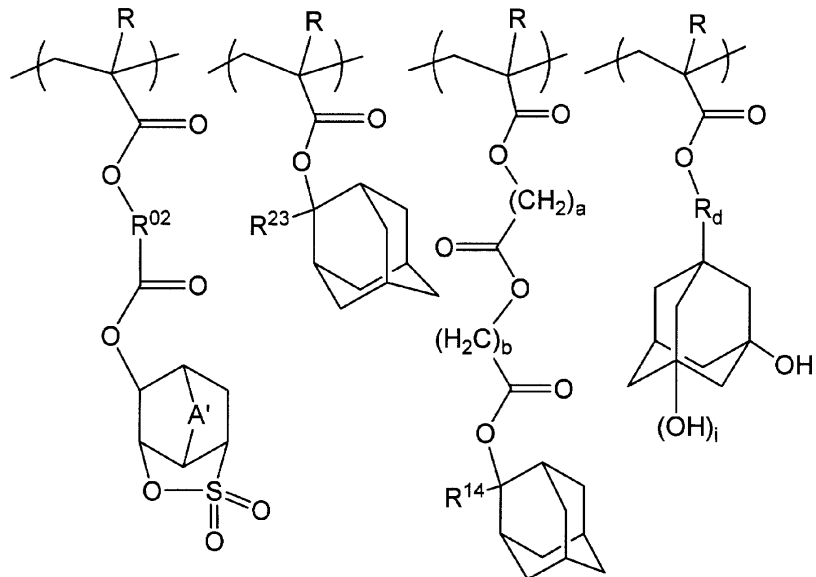
20

30

[式中、R、R²⁹、R⁰²、A'、R²³、R_d、i、R²¹およびhはそれぞれ前記と同じであり、当該式中の複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

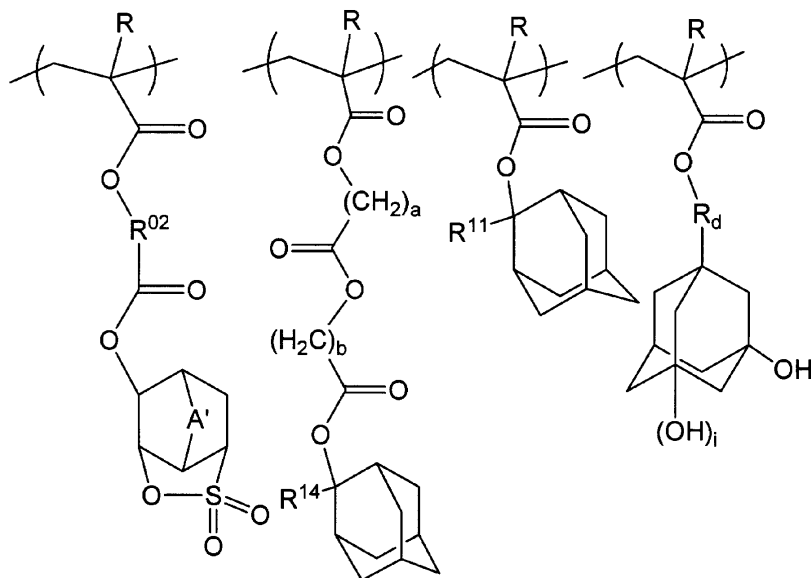
【0111】

【化 4 1】



10

(A1-17)



20

30

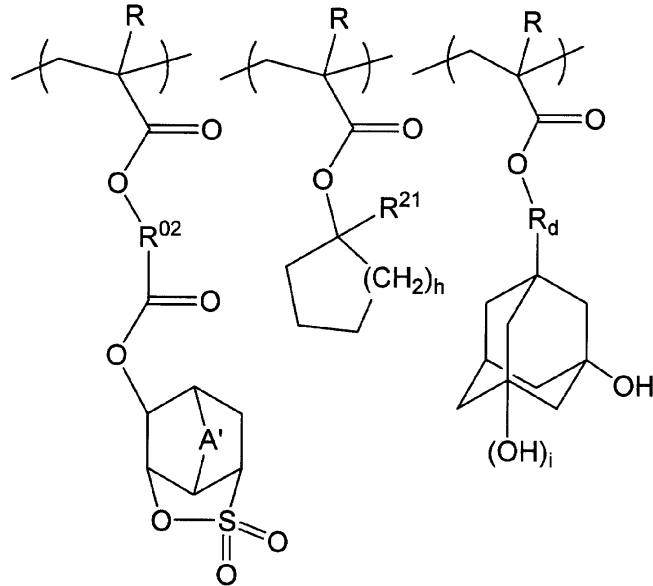
(A1-18)

[式中、R、R⁰²、A'、R²³、a、b、R¹⁴、R_d、i および R¹¹ はそれぞれ前記と同じであり、当該式中の複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。

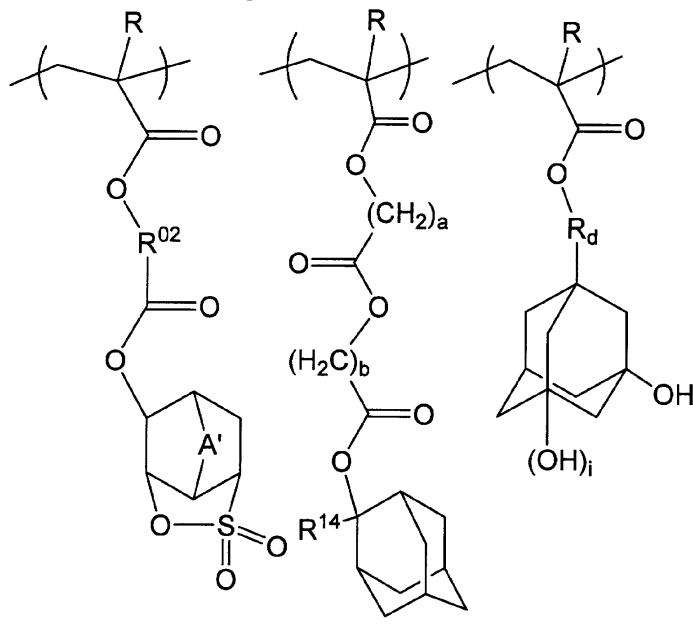
]

【 0 1 1 2 】

【化 4 2】



10



20

30

[式中、 R 、 R^{02} 、 A' 、 R^{21} 、 h 、 R_d 、 i 、 a 、 b および R^{14} はそれぞれ前記と同じであり、当該式中の複数の R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0113】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、2000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、5000~20000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

40

また分散度(Mw/Mn)は1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

【0114】

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

(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

50

ってもよい。該割合が25質量%以上であると、リソグラフィー特性等の効果が向上する。

【0115】

(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。

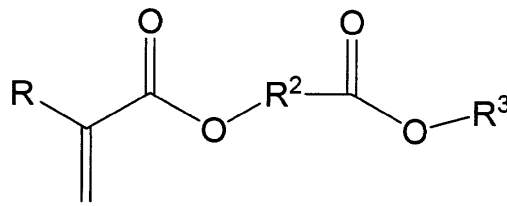
また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえばHS-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂-OHのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に-C(CF₃)₂-OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

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。

たとえば構成単位(a0)を誘導するモノマーとしては、下記一般式(a0-1-0)で表される化合物(以下「化合物(a0-1-0)」という。)が挙げられる。

【0116】

【化43】



(a0-1-0)

[式中、R、R²~R³はそれぞれ前記と同じである。]

【0117】

かかる化合物(a0-1-0)の製造方法は特に限定されず、公知の方法を利用して製造できる。

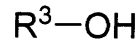
たとえば、塩基の存在下、下記一般式(X-1)で表される化合物(X-1)が反応溶媒に溶解した溶液に、下記一般式(X-2)で表される化合物(X-2)を添加し、反応させることにより、上記化合物(a0-1-0)が得られる。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、K₂CO₃、Cs₂CO₃等の無機塩基；トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド(EDCI)塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド(DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール-N-ヒドロキシトリジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化物塩(Bop試薬)等が挙げられる。

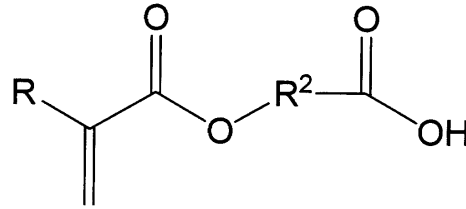
また、必要に応じて酸を用いてもよい。酸としては、脱水縮合等で通常用いられるものを使用することができ、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0118】

【化44】



(X-1)



(X-2)

[式中、R、R² ~ R³ はそれぞれ前記と同じである。]

【0119】

本発明のレジスト組成物は、(A)成分として、前記(A1)成分に該当しない、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分(以下「(A2)成分」という。)を含有してもよい。

(A2)成分としては、特に限定されず、化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの(たとえば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)等のベース樹脂)から任意に選択して用いればよい。たとえばArFエキシマレーザー用のベース樹脂としては、前記構成単位(a1)を必須の構成単位として有し、任意に前記構成単位(a2)~(a5)をさらに有する樹脂が挙げられる。また、分子量が500以上4000未満の非重合体(低分子化合物)を含有してもよい。

(A2)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0120】

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。

【0121】

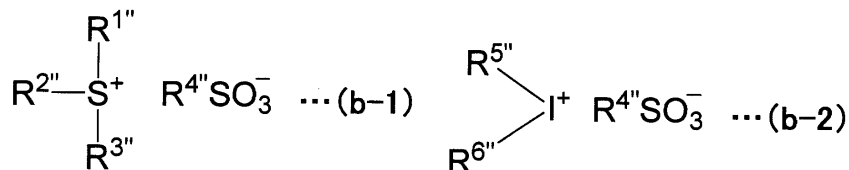
<(B)成分>

(B)成分としては、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、例えば下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物を用いることができる。

【0122】

【化45】



[式中、R^{1''} ~ R^{3''} , 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またはアルキル基を表し; 式(b-1)におけるR^{1''} ~ R^{3''} のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく; R^{4''} は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケ

10

20

30

40

50

ニル基を表し； R^1 ~ R^3 のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 R^5 ~ R^6 のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0123】

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

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

【0124】

R^1 ~ R^3 のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6 ~ 20のアリール基が挙げられる。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。

該アリール基は、置換基を有していてもよい。「置換基を有する」とは、当該アリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味し、該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシアルキルオキシ基、 $-O-R^{50}-CO-O-R^{51}$ [式中、 R^{50} はアルキレン基であり、 R^{51} は酸解離性基である。]等が挙げられる。

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

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1 ~ 5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-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。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【0125】

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシアルキルオキシ基としては、たとえば、 $-O-C(R^{47})(R^{48})-O-R^{49}$ [式中、 R^{47} および R^{48} はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{49} はアルキル基であり、 R^{47} および R^{48} は相互に結合して一つの環構造を形成していても良い。ただし、 R^{47} および R^{48} のうち少なくとも1つは水素原子である R^{97} はアルキレン基であり、 R^{98} はアルキル基である。]が挙げられる。

R^{47} 、 R^{48} において、アルキル基の炭素数は好ましくは1 ~ 5であり、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

そして、 R^{47} および R^{48} は、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好ましく、 R^{47} および R^{48} がいずれも水素原子であることが特に好ましい。

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

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

R^{49} における環状のアルキル基としては、炭素数4 ~ 15であることが好ましく、炭素数4 ~ 12であることがさらに好ましく、炭素数5 ~ 10であることが最も好ましい。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

10

20

30

40

50

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^{48} および R^{49} は、相互に結合して一つの環構造を形成していても良い。この場合、 R^{48} と R^{49} と、 R^{49} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{48} 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。

【0126】

前記アリアル基の水素原子が置換されていてもよい $-O-R^{50}-CO-O-R^{51}$ 中、 R^{50} におけるアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、その炭素数は1～5が好ましい。該アルキレン基としては、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。

10

R^{51} における酸解離性基としては、酸（露光時に(B)成分から発生する酸）の作用により解離しうる有機基であれば特に限定されず、たとえば前記構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基として挙げたものと同様のものが挙げられる。ただし、ここでの酸解離性基は、必ずしも、上述した酸解離性溶解抑制基のように、アルカリ現像液に対する溶解抑制性を有していなくてもよい。

該酸解離性基として、具体的には、環状または鎖状の第3級アルキル基等の第3級アルキルエステル型酸解離性基；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挙げられ、これらの中でも、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

20

第3級アルキルエステル型酸解離性基として、具体的には、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基などが挙げられる。

30

【0127】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デ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。

40

該アルキル基は、置換基を有していてもよい。「置換基を有する」とは、当該アルキル基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味し、該置換基としては、前記アリア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。

【0128】

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

式(b-1)における $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイ

50

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。

【0129】

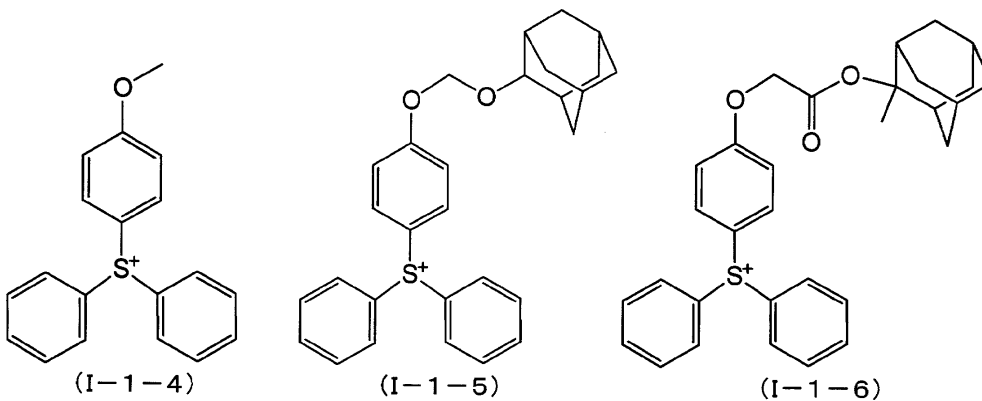
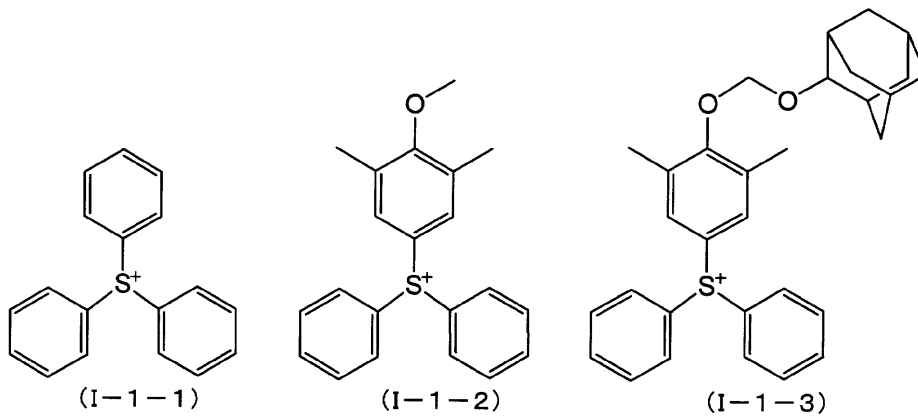
式(b-1)で表される化合物のカチオン部として、好ましいものとしては、下記式(I-1-1) ~ (I-1-13)で表されるカチオン部が挙げられる。これらの中でも、式(I-1-3)、(I-1-5) ~ (I-1-7)、(I-1-11) ~ (I-1-13)で表されるカチオン部等の、酸解離性基を有しかつトリフェニルメタン骨格を有するものが、リソグラフィー特性が向上することから好ましい。

下記式(I-1-9) ~ (I-1-10)中、R⁹、R¹⁰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。

uは1 ~ 3の整数であり、1または2が最も好ましい。

【0130】

【化46】



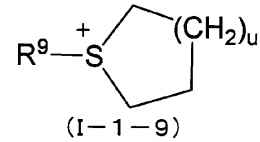
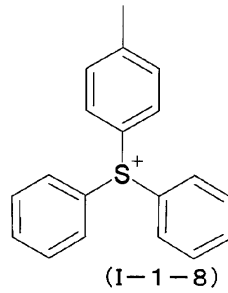
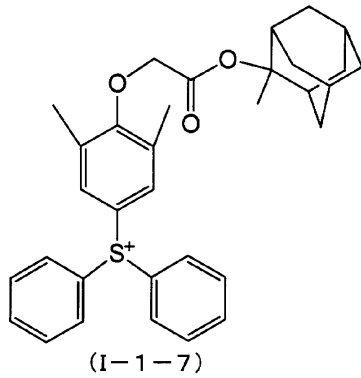
【0131】

10

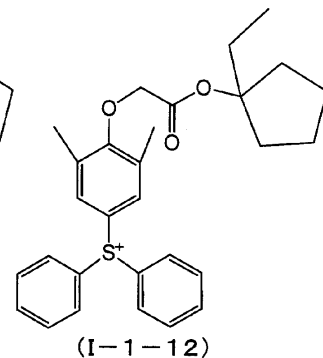
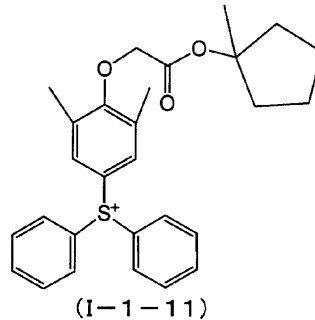
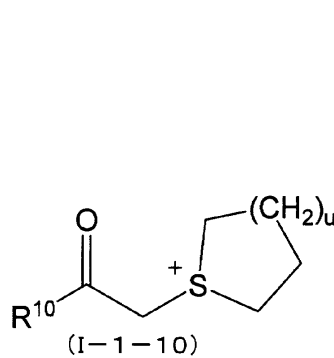
20

30

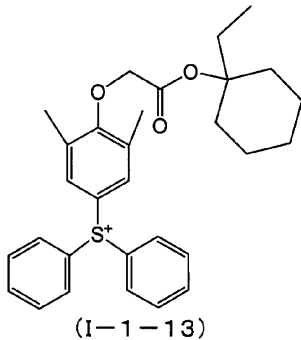
【化47】



10



20



30

【0132】

R⁴ は、置換基を有していても良いアルキル基、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。

R⁴ 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良い。

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

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

40

R⁴ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

前記 R⁴ 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

50

。前記 R⁴ ”におけるアルケニル基は、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基であることが好ましい。

前記 R⁴ ”において、「置換基を有していても良い」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていても良いことを意味する。

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。

【0133】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式：X - Q¹ - [式中、Q¹ は酸素原子を含む 2 価の連結基であり、X は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 30 の炭化水素基である。] で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、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。

【0134】

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} - 、 - 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 (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；エチレン基 [- CH₂ CH₂ -] ； - CH (CH₃) CH₂ - 、 - CH (CH₃) CH (CH₃) - 、 - C (CH₃)₂ CH₂ - 、 - CH (CH₂ CH₃) 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） [- CH₂ CH₂ CH₂ -] ； - CH (CH₃) CH₂ CH₂ - 、 - CH₂ CH (CH₃) CH₂ - 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [- CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -] ； - CH (CH₃) CH₂ CH₂ CH₂ - 、 - CH₂ CH (CH₃) CH₂ CH₂ - 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [- CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ -] 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) - 、 - C (= O) - O - 、 - C (= O) - O - R^{9 3} - または - C (= O) - O - R^{9 3} - O - C (= O) - が好ましい。

【0135】

X - Q¹ - で表される基において、X の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

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

10

20

30

40

50

、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 (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、1 - ナフチルエチル基、2 - ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。

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

10

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、t e r t - ブチル基であることが最も好ましい。

20

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

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

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

【 0 1 3 6 】

30

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

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

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。

40

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) - N H - 、 - N H - (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

50

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

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

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

【0137】

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

【0138】

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。

30

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。

【0139】

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。

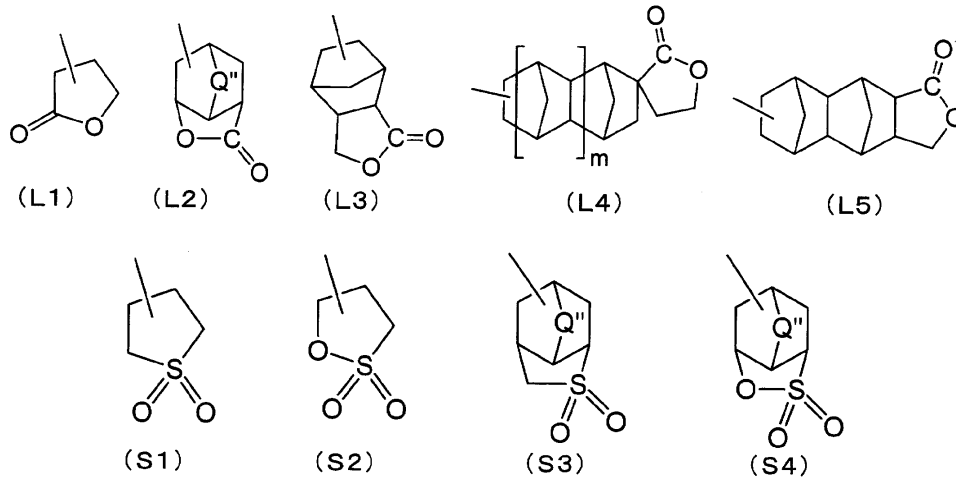
40

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)~(L5)、(S1)~(S4)等が挙げられる。

【0140】

【化 4 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。】

【0141】

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^9 20
 $1 \sim R^9$ におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

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

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

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

【0142】

本発明において、 X 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。 30

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) 等が好ましい。

【0143】

本発明において、 R^4 は、置換基として $X-Q^1-$ を有することが好ましい。この場合、 R^4 としては、 $X-Q^1-Y^1-$ [式中、 Q^1 および X は前記と同じであり、 Y^1 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。 40

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

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

Y^1 として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2$ 50

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

【0144】

Y^1 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、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等を挙げる事ができる。

これらの中でも、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

【0145】

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。

【0146】

式 (b - 2) 中、 R^5 ~ R^6 はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 R^5 ~ R^6 のうち、少なくとも 1 つはアリール基を表す。 R^5 ~ R^6 のすべてがアリール基であることが好ましい。

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

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

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

式 (b - 2) 中の R^4 としては上記式 (b - 1) の R^4 と同様のものが挙げられる。

【0147】

式 (b - 1)、(b - 2) で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタン

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

10

20

30

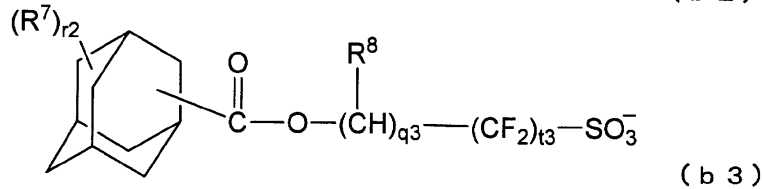
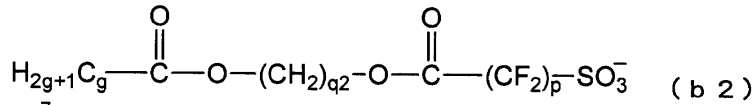
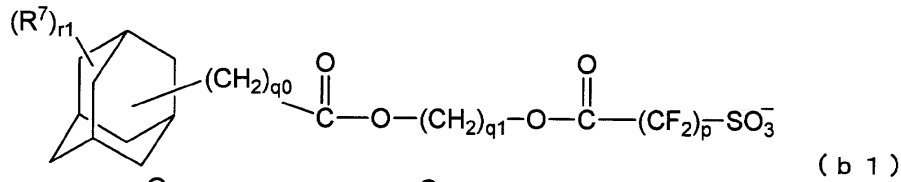
また、これらのオニウム塩のアニオン部をメタンスルホネート、n-プロパンスルホネ
 ート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネート、1-アダマンタンスルホネ
 ート、2-ノルボルナンスルホネート、d-カンファー-10-スルホネート、ベンゼン
 スルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート等のアル
 キルスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

40

また、これらのオニウム塩のアニオン部を下記式(b1)~(b8)のいずれかで表さ
 れるアニオン部に置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0148】

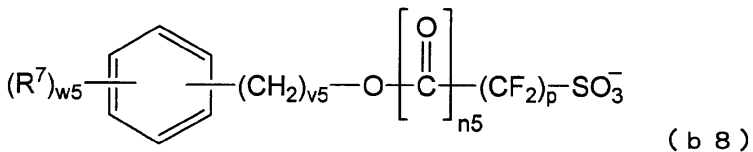
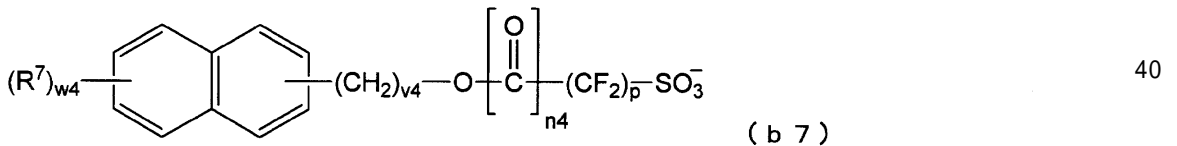
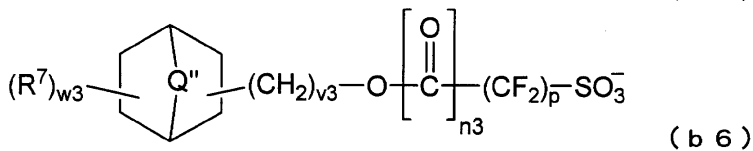
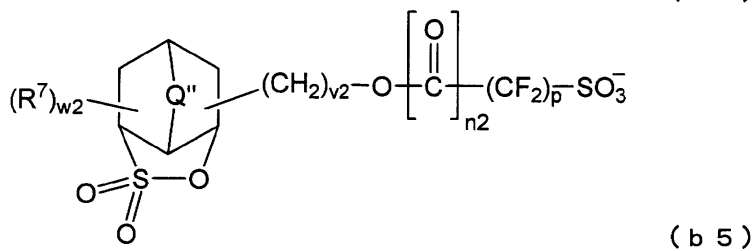
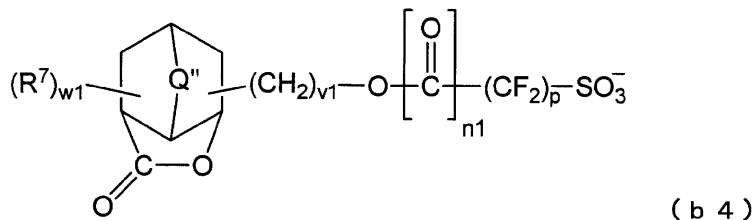
【化49】



[式中、p は 1 ~ 3 の整数であり、q₀ ~ q₂ はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、q₃ は 1 ~ 12 の整数であり、r₁ ~ r₂ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、g は 1 ~ 20 の整数であり、t₃ は 1 ~ 3 の整数であり、R⁷ は置換基であり、R⁸ 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る。]

【0149】

【化50】



[式中、p、R⁷、Q'' はそれぞれ前記と同じであり、n₁ ~ n₅ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、v₁ ~ v₅ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、w₁ ~ w₅ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数である。]

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

R⁷の置換基としては、前記Xにおいて、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R⁷に付された符号(r₁ ~ r₂、w₁ ~ w₅)が2以上の整数である場合、当該化合物中の複数のR⁷はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

R⁸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る。該アルキル基、ハロゲン化アルキル基としては、上記Rのアルキル基、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

q₀ ~ q₂、r₁ ~ r₂、w₁ ~ w₅は、それぞれ、0 ~ 2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。

t₃は、1または2が好ましく、1であることが最も好ましい。

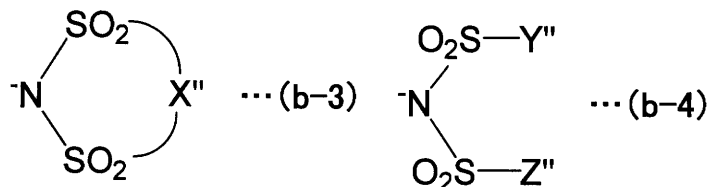
q₃は、1 ~ 5であることが好ましく、1 ~ 3であることがさらに好ましく、1であることが最も好ましい。

【 0 1 5 1 】

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、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

【 0 1 5 2 】

【 化 5 1 】



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

【 0 1 5 3 】

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200nm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。

【 0 1 5 4 】

また、前記一般式(b-1)または(b-2)において、アニオン部(R⁴''SO₃⁻

)を、 $R^{7''} - COO^-$ [式中、 $R^{7''}$ はアルキル基また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(b-1)または(b-2)と同様)。

$R^{7''}$ としては、前記 $R^{4''}$ と同様のものが挙げられる。

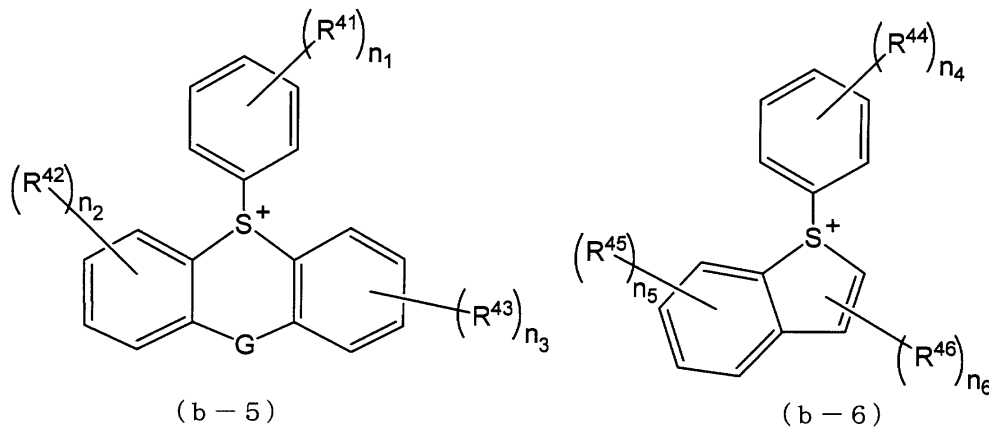
上記「 $R^{7''} - COO^-$ 」の具体的としては、トリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1-アダマンタンカルボン酸イオンなどが挙げられる。

【0155】

また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

【0156】

【化52】



[式中、 $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数であり、Gは単結合、メチレン基、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (R_N は炭素数1～5のアルキル基である。)である。]

【0157】

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

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

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

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

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

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

n_4 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

n_5 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_6 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

【0158】

式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオ

10

20

30

40

50

ン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 (b - 1) または (b - 2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 ($R^4 \text{ } ^+ \text{SO}_3^-$) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式 (b - 3) 又は (b - 4) で表されるアニオン部等が挙げられる。

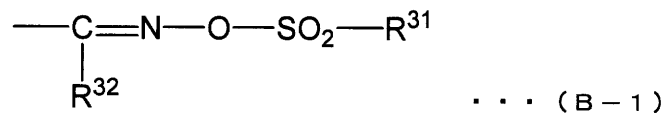
【 0 1 5 9 】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B - 1) で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

10

【 0 1 6 0 】

【 化 5 3 】



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

【 0 1 6 1 】

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。

20

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

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

30

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

40

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

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

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

【 0 1 6 2 】

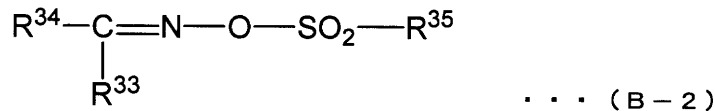
オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式 (

50

B - 2) または (B - 3) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 6 3 】

【 化 5 4 】

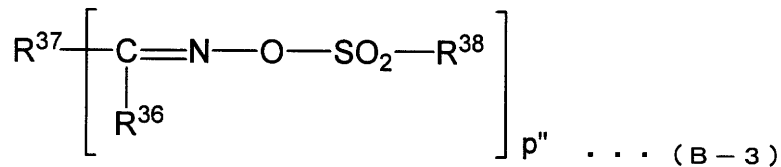


[式 (B - 2) 中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

10

【 0 1 6 4 】

【 化 5 5 】



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

20

【 0 1 6 5 】

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

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

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

30

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

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

40

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

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

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

50

【0166】

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

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

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

p"は好ましくは2である。

10

【0167】

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

20

30

40

また、特開平9-208554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、WO2004/07

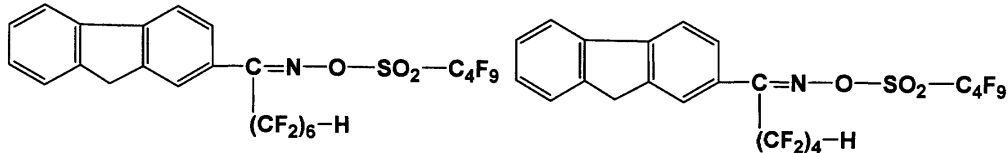
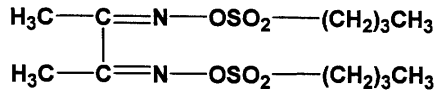
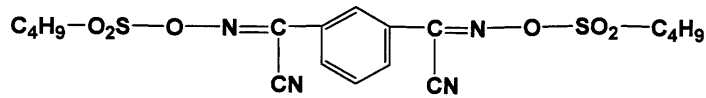
50

4 2 4 2 A 2 (6 5 ~ 8 5 頁目の E x a m p l e 1 ~ 4 0) 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。

【 0 1 6 8 】

【 化 5 6 】



10

【 0 1 6 9 】

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

20

また、特開平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。

30

【 0 1 7 0 】

(B)成分としては、これらの酸発生剤を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。

本発明においては、(B)成分として、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

40

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

【 0 1 7 1 】

<任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物(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前記(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

50

様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良い。たとえば脂肪族アミン、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。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が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ル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

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

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

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

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

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

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、2,6-ジイソプロピルアニリン、2,2'-ジビリジル、4,4'-ジビリジルなどが挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。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。

【0172】

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

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

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

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

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

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

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

(E) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対して、通常、0.01 ~ 5.0 質量部の範囲で用いられる。

【 0 1 7 3 】

本発明のポジ型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。

【 0 1 7 4 】

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

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

例えば、
 - ブチロラクトン等のラクトン類；
 アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル - n - ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2 - ヘプタノンなどのケトン類；
 エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；
 エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体 [これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) 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 (E L)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；

アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

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

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、E L が好ましい。

また、P G M E A 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、P G M E A 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。

10

20

30

40

50

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

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

(S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が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。

10

【0175】

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、前記本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80 ~ 150 の温度条件下、プレベーク（ポストアプライベーク（P A B））を40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施し、これに例えばA r F露光装置、電子線描画装置、E U V露光装置等の露光装置を用いて、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り選択的に露光した後、80 ~ 150 の温度条件下、P E B（露光後加熱）を40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1 ~ 10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T M A H）水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。

20

このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

【0176】

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、シリコンウエーハ、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。

30

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および/または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機B A R C）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機B A R C）が挙げられる。

露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V（極紫外線）、V U V（真空紫外線）、E B（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、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、E BまたはE U V、特にA r Fエキシマレーザーに対して有効である。

40

【0177】

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（L i q u i d I m m e r s i o n L i t h o g r a p h y）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

50

圈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、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものがより好ましい。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。

【0178】

上記本発明のポジ型レジスト組成物によれば、基板等の支持体上に良好な密着性でレジスト膜を形成できる。また、本発明のポジ型レジスト組成物は、種々のリソグラフィー特性、たとえば形成されるレジストパターンの形状(たとえばホールパターンを形成した際の該ホールの真円性)や、CDU(面内均一性)、LWR(ラインワイズラフネス)、マスク再現性(たとえばMEF(マスクエラーファクター))等が良好である。LWRは、レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成した際に、ラインパターンの線幅が不均一になる現象で、パターンが微細化するほどその改善が重要となる。MEFとは、同じ露光量で、ピッチを固定した状態でマスクサイズを変化させた際に、サイズの異なるマスクパターンをどれだけ忠実に再現できるか(マスク再現性)を示すパラメーターである。

かかる効果が得られる理由は明らかではないが、その要因の1つとして、構成単位(a0)において、比較的長い側鎖の末端に、極性基である $-SO_2-$ を含む環式基を有することにより、(B)成分の分布が均一になることにより、リソグラフィー特性が向上していると考えられる。

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、耐熱性にも優れている。

上記(A1)成分中の構成単位(a3)の割合が所定の割合に満たない場合、当該ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、耐熱性が低く、レジストパターン形成時のベーク条件の自由度に制限が大きい。すなわち、耐熱性が低いと、ベーク温度を十分に高くすることができず、所望のリソグラフィー特性が得られなかったり、形成したレジストパターンの寸法変化が生じる等の問題を生じやすい。たとえばポストベーク時にレジストが軟化すると、該レジストがパターンの隙間方向にフローすることによりレジストパターンの寸法変化が生じ、たとえば、レジストが除去されている部分のサイズ(ホールパターンの口径やスペースパターンのスペース幅など)が小さくなる。この耐熱性の低さは、構成単位(a0)が比較的長い側鎖を有することに起因すると推測される。

本発明においては、該構成単位(a0)に、所定の割合の構成単位(a3)を組み合わせることで、何らかの相互作用が生じ、耐熱性が向上しているものと推測される。

【実施例】

【0179】

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

本実施例では、化学式(01)で表される単位を「化合物(01)」と記載し、他の式

10

20

30

40

50

で表される化合物についても同様に記載する。

本実施例において、基材成分として用いた高分子化合物 1 ~ 25 は、それぞれ、後述するポリマー合成例 2、3、1、4 ~ 25 において合成した。

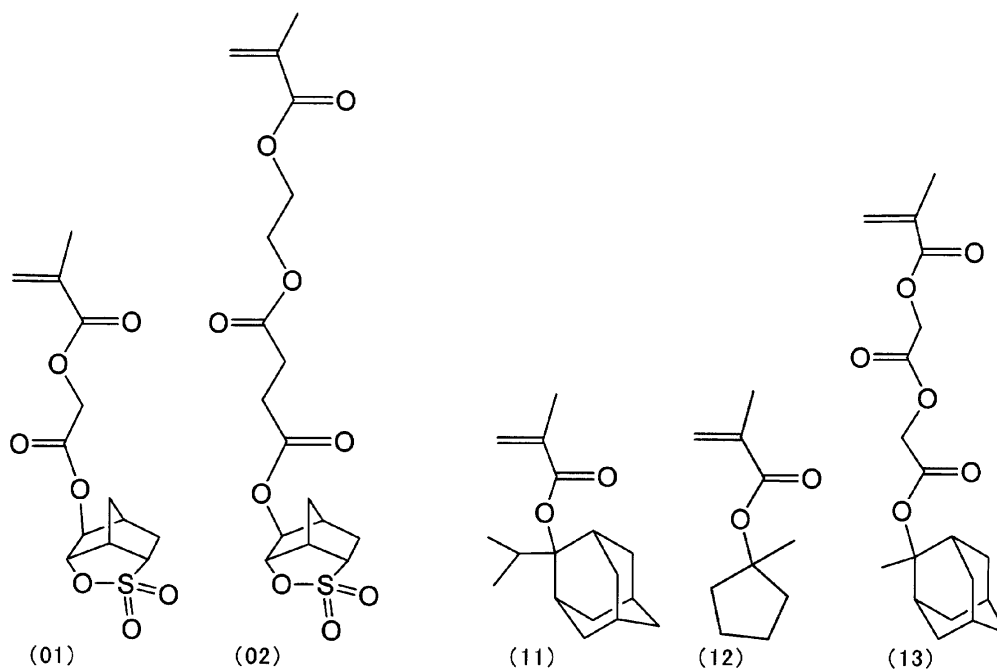
本実施例において、酸発生剤成分として用いた化合物 (B) - 1 ~ (B) - 2 は、それぞれ、後述する酸発生剤合成例 1 ~ 2 により合成した。

後述するポリマー合成例で用いたモノマーを以下に示す。これらのうち、化合物 (01)、(02) および (13) は、それぞれ、後述するモノマー合成例 1 ~ 3 にて合成した。

【0180】

【化57】

10

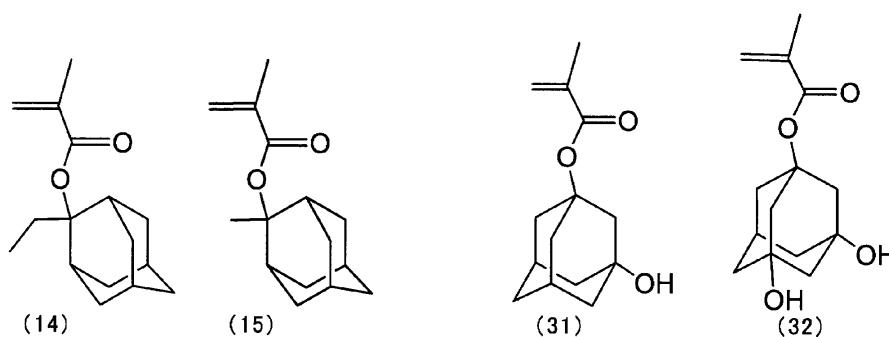


20

【0181】

【化58】

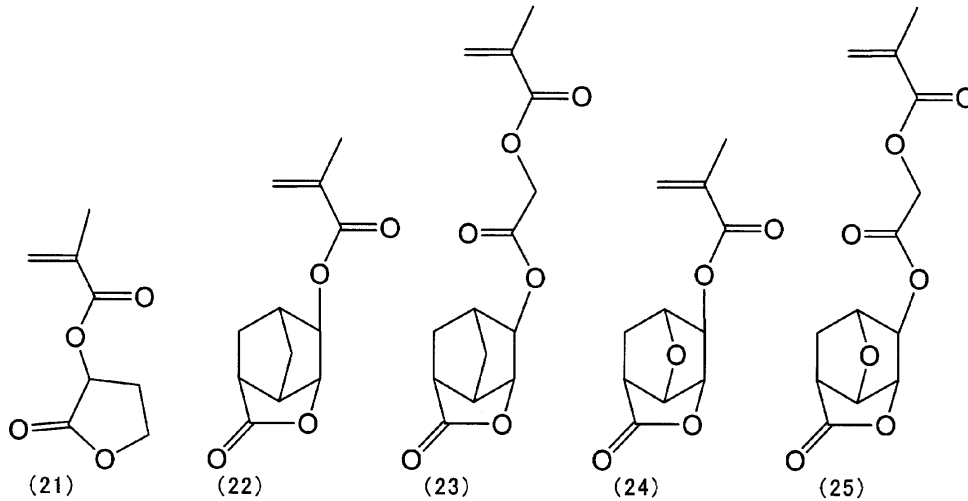
30



40

【0182】

【化59】



10

【0183】

[モノマー合成例1(化合物(01)の合成)]

後述するポリマー合成例で使用した化合物(01)を以下の手順で合成した。

500mlの三口フラスコに、窒素雰囲気下、アルコール(1)20g(105.14mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド(EDCI)塩酸塩30.23g(157.71mmol)およびジメチルアミノピリジン(DMAP)0.6g(5mmol)のTHF溶液300mlを入れ、そこに、氷冷下(0℃)で前駆体(1)16.67g(115.66mmol)を加えた後、室温で12時間撹拌した。

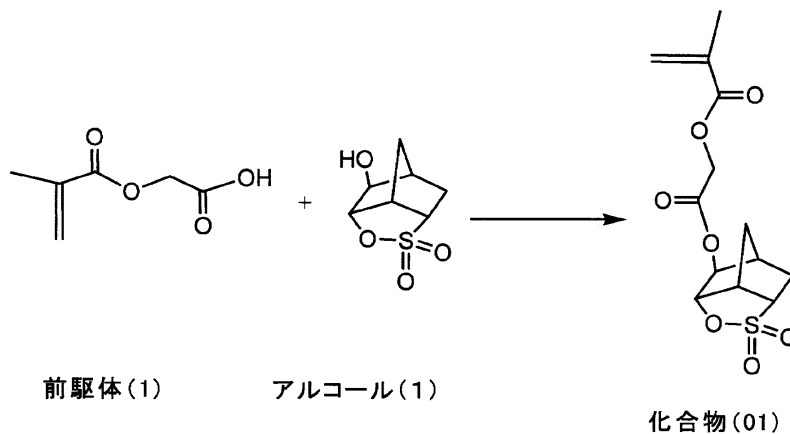
20

薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、50mlの水を加えて反応を停止した。反応溶媒を減圧濃縮し、酢酸エチルで3回抽出して得られた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム、1N HCl aqの順で洗浄した。減圧下、溶媒留去して得られた生成物を乾燥させ、化合物(01)を得た。

【0184】

【化60】

30



40

【0185】

得られた化合物(01)の機器分析結果は以下の通りである。この結果から、化合物(01)が下記に示す構造を有することが確認できた。

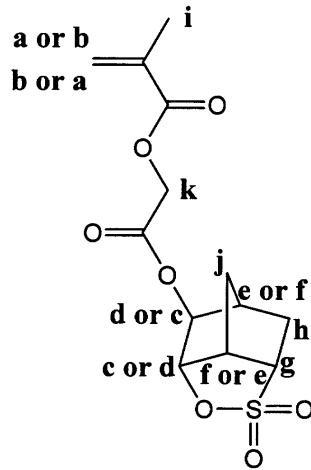
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400MHz): (ppm) = 6.22 (s, 1H, H^a), 5.70 (s, 1H, H^b), 4.71 - 4.85 (m, 2H, H^{c, d}), 4.67 (s, 2H, H^k), 3.40 - 3.60 (m, 2H, H^{e, f}), 2.58 - 2.70 (m, 1H, H^g), 2.11 - 2.21 (m, 2H, H^h), 2.00 (s, 3H

50

, Hⁱ), 1.76 - 2.09 (m, 2H, H^j).

【0186】

【化61】



10

【0187】

[モノマー合成例2(化合物(02)の合成)]

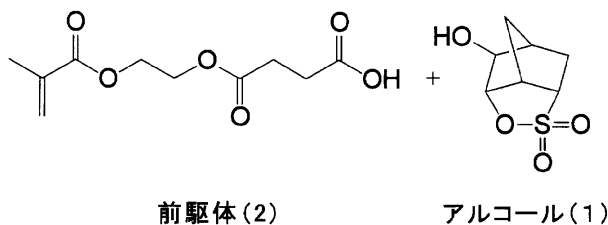
20

3つ口フラスコに、窒素雰囲気下、50gの前駆体(2)と、37.18gのアルコール(1)を、500mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解した。次いで、56.07gのエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩(EDCI·HCl)を加え、0℃に冷やしてからジメチルアミノピリジン(DMAP)を加え、そのまま10分間反応させた。その後、室温で12時間反応した。反応終了後、100mlの水を加え、減圧濃縮した。その後、酢酸エチルで抽出して得られた有機層を水で洗浄した。次いで、酢酸エチルで抽出して得られた有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する操作を3回繰り返した。次いで、酢酸エチルで抽出して得られた有機層を水で洗浄した。次に、酢酸エチルで抽出して得られた有機層を塩酸水溶液で洗浄する操作を2回繰り返した。次に、酢酸エチルで抽出して得られた有機層を水で洗浄する操作を3回繰り返した。その後、減圧濃縮し、ヘプタンで2回洗浄した後、乾燥し、目的の化合物(02)58.10gを得た。

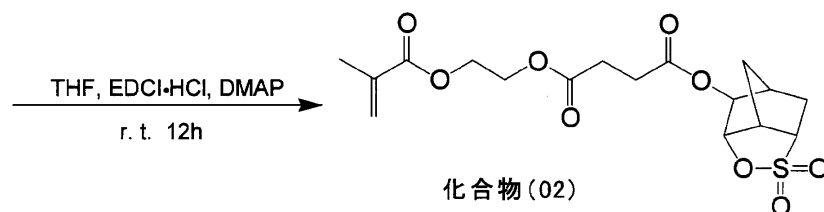
30

【0188】

【化62】



40



【0189】

50

終了後、ジエチルエーテル2000 mLを加える過し、得られた溶液を蒸留水500 mLで3回洗浄した。トルエン(300 mL)・ヘプタン(200 mL)の混合溶液を用いて晶析を行い、生成物を無色固体として78 g(収率67%、GC純度99%)得た。

得られた生成物の機器分析結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (ppm) = : 1.59 (d, 2H, $J = 12.5 \text{ Hz}$), 1.64 (s, 3H), 1.71 ~ 1.99 (m, 10H), 2.29 (m, 2H), 2.63 (t, 1H, $J = 5.2 \text{ Hz}$), 4.29 (d, 2H, $J = 5.2 \text{ Hz}$), 4.67 (s, 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$: 22.35, 26.56, 27.26, 32.97, 34.54, 36.29, 38.05, 60.54, 61.50, 89.87, 165.97, 172.81。

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

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

【0193】

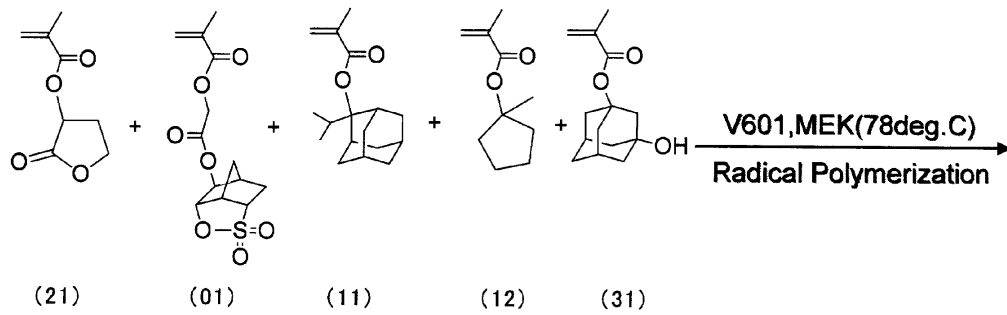
[ポリマー合成例1(高分子化合物3の合成)]

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、11.77 g(69.23 mmol)の化合物(21)、15.00 g(47.47 mmol)の化合物(01)、16.58 g(63.29 mmol)の化合物(11)、4.65 g(27.69 mmol)の化合物(12)、3.27 g(13.85 mmol)の化合物(31)を、76.91 g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)を22.1 mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、78℃に加熱したMEK 42.72 gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のノルマル(n-)ヘプタンに滴下し、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、n-ヘプタン/イソプロピルアルコール混合溶媒にて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物3を41 g得た。

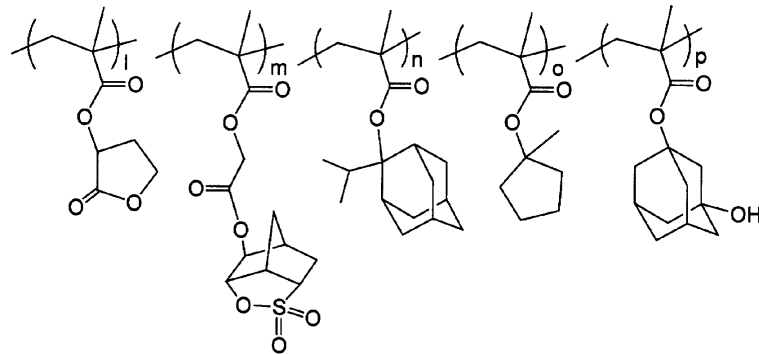
この高分子化合物3について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は7,200であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.62であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz $^{13}\text{C-NMR}$)により求められた共重合組成比(下記構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、l/m/n/o/p = 36/26/17/14/8であった。

【0194】

【化 6 4】



10



20

高分子化合物3

【 0 1 9 5】

[ポリマー合成例 2 ~ 4 (高分子化合物 1 ~ 2、 4 の合成)]

上記合成例 1 において、モノマーの仕込み比を調節したこと以外は同様にして、高分子化合物 1 ~ 2 を合成した。

また、合成例 1 において、モノマー (3 1) を使用しなかったこと以外は同様にして高分子化合物 4 を合成した。

【 0 1 9 6】

高分子化合物 1 ~ 4 の共重合組成比 (下記構造式中の各構成単位の割合 (モル比)、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) により測定) はそれぞれ以下のとおりである。

30

高分子化合物 1 : $l / m / n / o / p = 3 0 / 1 9 / 1 8 / 1 3 / 1 9$ 、分子量 7 3 0 0、分散度 1 . 4 7

高分子化合物 2 : $l / m / n / o / p = 3 7 / 2 2 / 1 5 / 1 4 / 1 2$ 、分子量 7 3 0 0、分散度 1 . 3 9

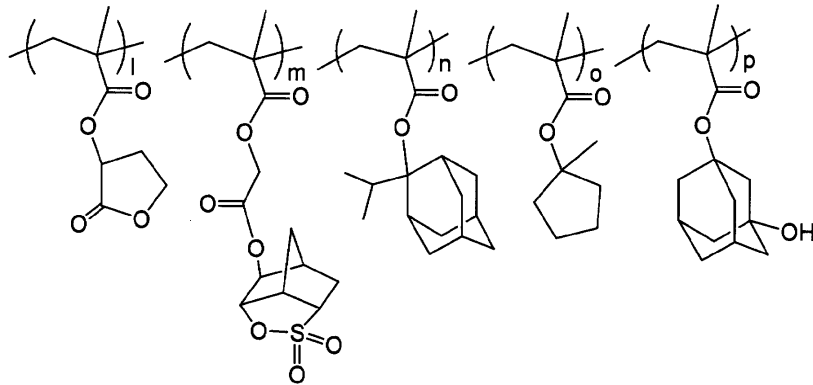
高分子化合物 3 : $l / m / n / o / p = 3 6 / 2 6 / 1 7 / 1 4 / 8$ 、分子量 7 2 0 0、分散度 1 . 6 2

高分子化合物 4 : $l / m / n / o / p = 3 6 / 3 4 / 1 7 / 1 3 / 0$ 、分子量 7 1 0 0、分散度 1 . 7 4

40

【 0 1 9 7】

【化 6 5】



10

【0198】

[ポリマー合成例 5 (高分子化合物 5 の合成)]

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、25.00 g (79.1 mmol) の化合物(01)、9.69 g (27.7 mmol) の化合物(13)、6.62 g (26.3 mmol) の化合物(32)を、95.70 g 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)を14.4 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、80 に加熱したMEK 59.36 g (該MEKには、59.36 g (266.6 mmol) の化合物(11)をあらかじめ溶解させた。)に滴下した。滴下終了後、反応液を2時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

20

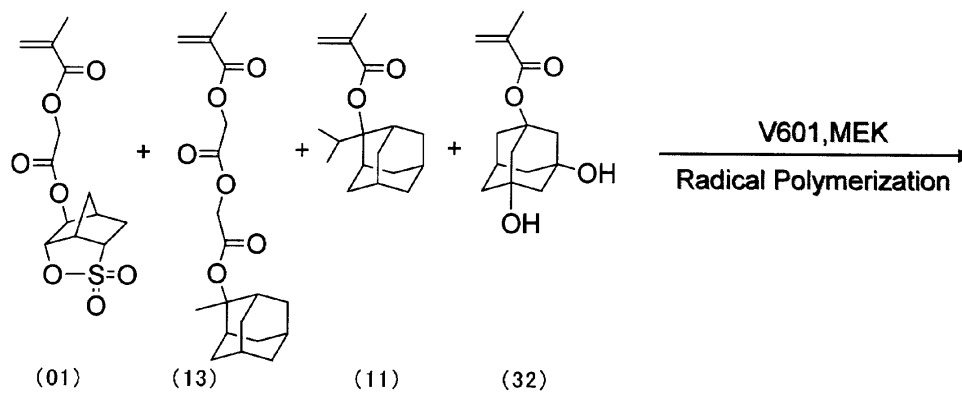
得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、n-ヘプタン/2-プロパノール混合溶媒、およびメタノールにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物5を44 g 得た。

この高分子化合物について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8,300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(600 MHz ^{13}C -NMR)により求められた共重合組成比(下記構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m/n/o = 33.0/10.9/44.4/11.7であった。

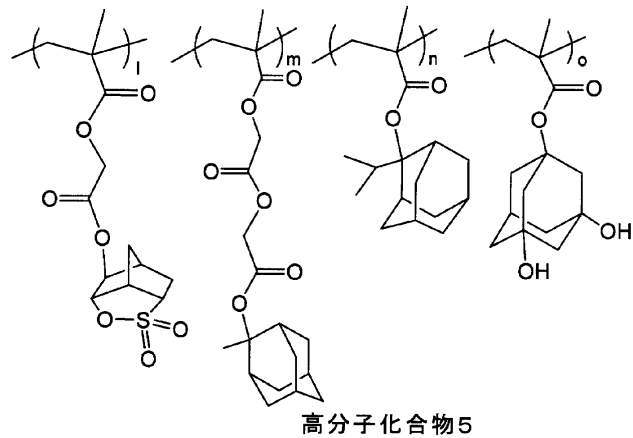
30

【0199】

【化 6 6】



10



20

【 0 2 0 0 】

[ポリマー合成例 6 ~ 2 5 (高分子化合物 6 ~ 2 5 の合成)]

上記合成例 5 において、使用するモノマーおよび各モノマーの仕込み比を調節したこと以外は同様にして、高分子化合物 6 ~ 2 5 を合成した。

30

高分子化合物 5 ~ 2 5 の合成に用いたモノマーを表 1 ~ 4 に示す。また、得られた高分子化合物 5 ~ 2 5 について、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) により測定した共重合体組成比 (各モノマーから誘導された構成単位の割合 (モル比)) 、 G P C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の M w および M w / M n を表 1 ~ 4 に示す。

【 0 2 0 1 】

【表 1】

		高分子化合物					
		5	6	7	8	9	10
モノマー	(21)			35.0			
	(01)	33.0	31.9	26.5	39.5	39.3	38.3
	(11)	44.4	25.8	17.9			
	(12)			13.2		41.1	40.0
	(13)	10.9	10.3				
	(14)		21.6				
	(15)				41.4		
	(32)	11.7	10.4	7.4	19.1	19.6	21.7
Mw		8300	8200	7900	9200	9300	8100
Mw/Mn		1.68	1.74	1.78	1.52	1.51	1.58

10

【 0 2 0 2 】

【表 2】

		高分子化合物					
		11	12	13	14	15	16
モノマー	(21)	33.2					33.0
	(22)		35.2				
	(23)			35.2			
	(24)					35.5	
	(25)				35.5		
	(01)	25.1	26.6	26.5	26.4	26.4	25.3
	(11)	31.6	18.1	18.1	18.0	18.0	
	(12)		13.5	13.6	13.7	13.7	32.1
	(32)	10.1	5.6	6.6	6.4	6.4	9.6
Mw		7700	7600	7600	7800	7800	7800
Mw/Mn		1.69	1.70	1.66	1.69	1.69	1.65

20

30

【 0 2 0 3 】

【表 3】

		高分子化合物						
		17	18	19	20	21	22	23
モノマー	(21)	39.2	26.8	28.4				
	(01)		20.0	20.9		34.4	35.1	15.2
	(02)	21.3			30.2			17.8
	(11)	19.8	22.1	18.9	43.7		23.1	45.7
	(12)			18.0				
	(13)	12.1	11.5	5.3	6.3	11.3	8.9	10.9
	(14)					40.7	23.2	
	(32)	7.6	19.6	8.5	19.8	13.6	9.7	10.4
Mw		7800	6200	7000	6700	7700	7400	7800
Mw/Mn		1.66	1.60	1.57	1.50	1.54	1.68	1.67

40

【 0 2 0 4 】

50

【表 4】

		高分子化合物	
		24	25
モノマー	(01)	30	35
	(13)	10	10
	(11)	50	23
	(14)		22
	(31)	10	10
Mw		10000	8000
Mw/Mn		1.8	1.7

10

【0205】

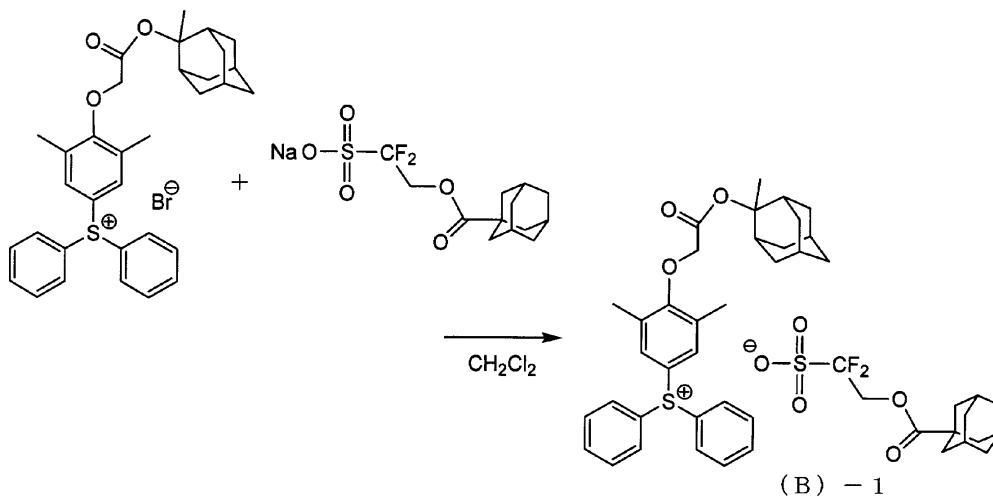
[酸発生剤合成例1((B)-1の合成)]

3,5-ジメチル-4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチレンオキシ)フェニルジフェニルスルホニウムプロマイド5.87g、ジクロロメタン41.85g及び純水20.93gをビーカーに添加し、そこへ2-(1'-アダマンタン)カルボニルオキシ-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸ナトリウム4.16gを添加し、室温で1時間攪拌した。その後、反応液を分液し、さらに有機相に対して希塩酸洗浄、水洗を行った。得られた有機相を、n-ヘキサン249.0gに滴下することにより白色粉体として目的の化合物(B)-1(6.70g)を得た。

20

【0206】

【化67】



30

40

【0207】

[酸発生剤合成例2((B)-2の合成)]

窒素雰囲気下、三口フラスコに前駆体(3)(8.2g)及びジクロロメタン(82g)を添加し5以下に冷却した。そこへN,N-ジメチルアミノピリジン(DMAP)(0.46g)を添加し5以下で5分間攪拌した後、エチル-N,N-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(3.9g)を添加した。その後10分間攪拌した後、1-エチル-1-シクロペンタノール(4.3g)を添加し、添加終了後室温まで昇温し、室温にて15時間攪拌した後、希塩酸洗浄、純水にて水洗を繰り返した。その有機相をn-ヘキサン(1000g)へ滴下し、再沈することによって前駆体(4)(5.0g)を得た。

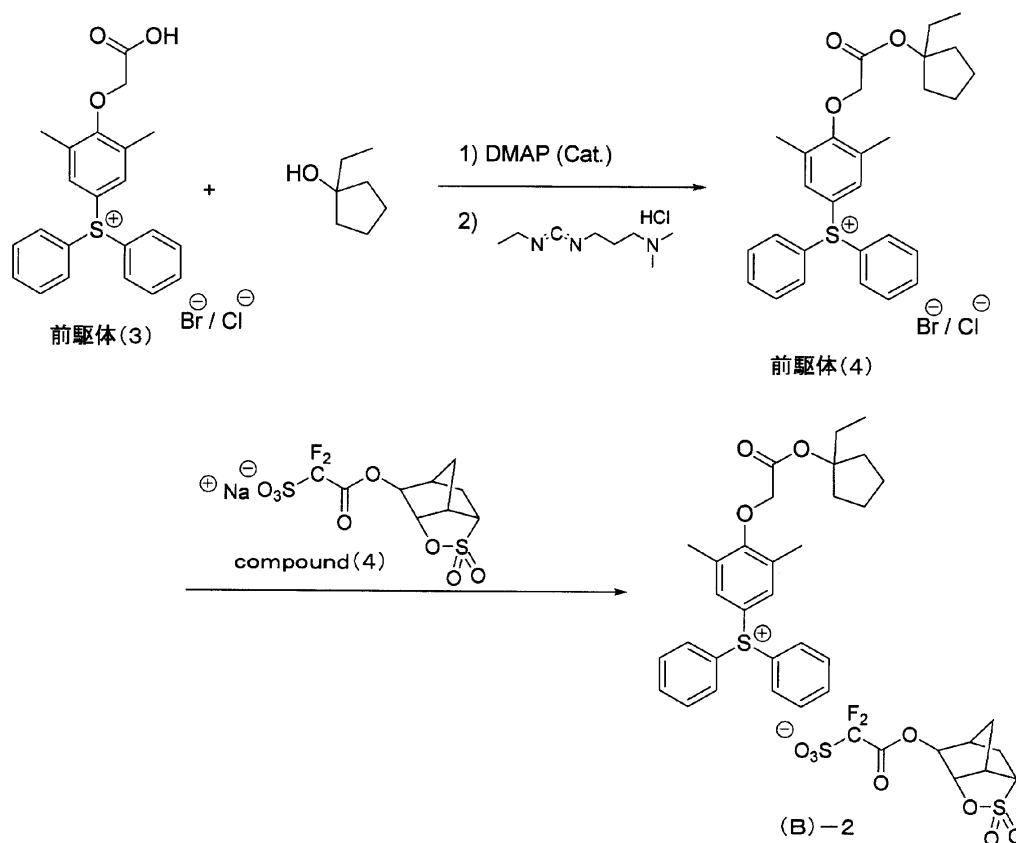
次に得られた前駆体(4)を用いて、米国公開公報US2009-0130597号の

50

【0487】の記載に基づき合成した compound (4) と塩交換反応を行うことにより、化合物 (B) - 2 を得た。

【0208】

【化68】



10

20

【0209】

< ポジ型レジスト組成物の調製 >

(例 1 ~ 12)

表 5 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型レジスト組成物を調製した。例 1 ~ 12 のうち、例 1 ~ 3、5 ~ 12 が本発明の実施例に相当し、例 4 は比較例である。

【0210】

30

【表5】

	(A)成分		(B)成分	(D)成分	(S)成分	
例1	(A)-1 [100]		(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
例2	(A)-2 [100]		(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
例3	(A)-3 [100]		(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
例4	(A)-4 [100]		(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
例5	(A)-5 [100]		(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2000]	(S)-2 [10]
例6	(A)-5 [100]		(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]
例7	(A)-6 [100]		(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]
例8	(A)-7 [100]		(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]
例9	(A)-8 [100]		(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]
例10	(A)-9 [100]		(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]
例11	(A)-6 [50]	(A)-7 [50]	(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]
例12	(A)-8 [50]	(A)-9 [50]	(B)-2 [10.5]	(D)-1 [0.21]	(S)-1 [2400]	(S)-2 [10]

10

20

【0211】

表5中、各略号はそれぞれ以下のものを示し、[]内の数値は配合量(質量部)である。

- (A)-1: 前記高分子化合物1(構成単位(a3)の割合: 19モル%)。
- (A)-2: 前記高分子化合物2(構成単位(a3)の割合: 12モル%)。
- (A)-3: 前記高分子化合物3(構成単位(a3)の割合: 8モル%)。
- (A)-4: 前記高分子化合物4(構成単位(a3)の割合: 0モル%)。
- (A)-5: 前記高分子化合物7(構成単位(a3)の割合: 7.8モル%)。
- (A)-6: 前記高分子化合物5(構成単位(a3)の割合: 10モル%)。
- (A)-7: 前記高分子化合物6(構成単位(a3)の割合: 10.4モル%)。
- (A)-8: 前記高分子化合物24(構成単位(a3)の割合: 10モル%)。
- (A)-9: 前記高分子化合物25(構成単位(a3)の割合: 10モル%)。
- (B)-1: 前記化合物(B)-1。
- (B)-2: 前記化合物(B)-2。
- (D)-1: トリ-n-ペンチルアミン。
- (S)-1: PGMEA/PGME=6/4(質量比)の混合溶剤。
- (S)-2: -ブチロラクトン。

30

40

【0212】

得られたポジ型レジスト組成物を用い、以下の手順で耐熱性の評価を行った。

<耐熱性の評価1: トレンチパターン>

ヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理(90℃、36秒間)を施した8インチシリコン基板上に、上記例1~5で得られたポジ型レジスト組成物を、それぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上にて90℃で60秒間のバーク(PAB)を行い、乾燥することにより、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。該レジスト膜に対し、Ar

50

F露光装置NSR-S302(ニコン社製; NA(開口数)=0.60, $\sigma=0.75$)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的に照射した。そして、85℃で60秒間の露光後加熱(PEB)を行い、さらに、23nmにて、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキッド(TMAH)水溶液で30秒間の現像を行った後、純水を用いて15秒間水リンスした。これにより、各レジスト膜に、スペース幅300nmのトレンチパターンが形成された。

【0213】

上記のようにして形成されたトレンチパターンに対し、さらに、所定の温度(140℃、160℃または180℃)で60秒間のポストベークを行い、ポストベーク後の各トレンチパターンを、上方から走査型電子顕微鏡により観察し、そのスペース幅(nm)をそれぞれ測定した。

10

その結果、140℃のポストベーク後は、例1~3、5については、ポストベークの影響はほとんど見られなかった。例4は、若干スペース幅が狭くなっていた。

160℃のポストベーク後は、例1~2については、ポストベークの影響はほとんど見られず、例3は、若干スペース幅が狭くなっていた。例4は、パターンが完全に埋まっていた。

180℃のポストベーク後は、例1~5すべての例でスペース幅が狭くなっていたが、その寸法変化は、構成単位(a3)の割合が高いものほど少なかった。各例の180℃のポストベーク後のスペース幅を表6に示す。

【0214】

20

【表6】

	トレンチパターンのスペース幅	
	ポストベーク前	ポストベーク後 (180℃)
例1	300nm	289nm
例2	300nm	244nm
例3	300nm	197nm
例4	300nm	0nm
例5	300nm	159nm

30

【0215】

<耐熱性の評価2:ホールパターン>

マスクパターンを変更した以外は上記耐熱性の評価1と同様にしてホールの直径300nmの孤立パターンを形成した。

このようにして形成されたホールパターンに対し、さらに、所定の温度(100℃~170℃、10秒毎に)で60秒間のポストベークを行い、ポストベーク後の各ホールパターンを、上方から走査型電子顕微鏡により観察し、各ホールパターンのサイズ(直径)(nm)をそれぞれ測定した。

40

その結果、100℃~140℃のポストベーク後は、例1~5については、ポストベークの影響はほとんど見られなかった。

150℃~160℃のポストベーク後は、例1~2については、ポストベークの影響はほとんど見られず、例3、5はホールパターンのサイズが若干狭くなっていた。例4は、ホールパターンのサイズが例1~3、5よりも小さくなっていた。

170℃のポストベーク後は、例1~5のすべての例でホールパターンのサイズが狭くなっていたが、その寸法変化は、構成単位(a3)の割合が高いものほど少なかった。各例の170℃のポストベーク後のホールパターンのサイズを表7に示す。

【0216】

【表 7】

	ホールパターンのサイズ	
	ポストベーク前	ポストベーク後 (170℃)
例 1	300nm	292nm
例 2	300nm	261nm
例 3	300nm	205nm
例 4	300nm	0nm
例 5	300nm	185nm

10

【 0 2 1 7 】

上記結果から、(A1)成分中の構成単位(a3)の割合が高いほど、当該高分子化合物を配合したポジ型レジスト組成物の耐熱性が高く、ベークによるレジストパターンの寸法変化が生じにくいことが確認できた。

【 0 2 1 8 】

<リソグラフィー特性の評価 1>

上記例 1 ~ 4 で得られたレジスト組成物を用い、以下の手順でレジストパターンを形成し、リソグラフィー特性を評価した。

20

[レジストパターンの形成：コンタクトホールパターン]

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。該反射防止膜上に、上記レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、100で60秒間の条件でプレベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TILC-035」（商品名、東京応化工業株式会社製）を、スピナーを用いて塗布し、90で60秒間加熱することにより、膜厚35nmのトップコートを形成した。

30

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07, 0.97）により、ホールパターンのマスクを介して、トップコートが形成された前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。その後、9560秒間のPEB処理を行い、さらに23にて2.38質量%のTMAH水溶液NMD-W（商品名、東京応化工業株式会社製）で30秒間の条件でアルカリ現像し、その後25秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、ホール直径70nmのホールが等間隔（ピッチ122.5nm）に配置されたコンタクトホールパターン（以下、密CHパターンという。）が形成できた。

【 0 2 1 9 】

40

[面内均一性の評価]

上記で形成した密CHパターンについて、測長SEM（日立製作所社製、製品名：S-9220）により観測した結果、例4については、パターンの一部がふさがっている箇所が見受けられ、面内のパターンサイズのばらつきが見受けられた。それに対して例1~3そのようなバラツキがなかった。これは、構成単位(a3)を導入することにより、(B)成分から発生する酸の拡散を適度に制御することができるため、ELマージンが向上し、面内のバラツキを抑制したと考えられる。

【 0 2 2 0 】

<リソグラフィー特性の評価 2>

上記例 6 ~ 12 で得られたレジスト組成物を用い、以下の手順でレジストパターンを形

50

成し、リソグラフィー特性を評価した。

【レジストパターンの形成】

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。該反射防止膜上に、上記レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、90で60秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TILC-057」（商品名、東京応化工業株式会社製）を、スピナーを用いて塗布し、90で60秒間加熱することにより、膜厚35nmのトップコートを形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07, 0.97）により、ホールパターンのマスクを介して、トップコートが形成された前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。その後、8060秒間のPEB処理を行い、さらに23にて2.38質量%のTMAH水溶液NMD-3（商品名、東京応化工業株式会社製）で30秒間の条件でアルカリ現像し、その後25秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行ったのち、100で45秒間ポストバークを行った。

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、ホール直径85nmのホールが等間隔（ピッチ140nm）に配置されたコンタクトホールパターン（以下、CHパターンという。）が形成できた。

【0221】

【マスク再現性の評価】

上記CHパターンが形成される最適露光量にて、ホールの直径のターゲットサイズがそれぞれ81~88nm（1nm刻み、計8点）のマスクパターン（ピッチは140nmで固定）をそれぞれ用いてCHパターンを形成した。このとき、ターゲットサイズ（nm）を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたホールパターンの口径（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEFとして算出し、下記判定基準によりマスク再現性を評価した。その結果を表8に示す。なお、MEF（直線の傾き）の値が1に近いほどマスク再現性が良好であることを意味する。

（判定基準）

：MEFが4以上4.5未満。

：MEFが4.5以上5.0未満。

【0222】

【表8】

	マスク再現性
例6	◎
例7	◎
例8	◎
例9	○
例10	○
例11	◎
例12	○

【0223】

上記結果から、（A1）成分中の構成単位（a3）の割合を用いることにより、MEFが向上することが分かった。

フロントページの続き

- (72)発明者 塩野 大寿
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 平野 智之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 太宰 尚宏
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 遠藤 浩太郎
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 国際公開第2010/001913(WO, A1)
特開2010-134417(JP, A)
特開2007-093910(JP, A)
特表2008-521039(JP, A)
特開2007-119696(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/039
G03F 7/004