

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5732306号
(P5732306)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015.6.10)

(24) 登録日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(51) Int.Cl.

F I

C07C 69/533	(2006.01)	C07C 69/533	CSP
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	503A
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601
C07C 381/12	(2006.01)	C07C 381/12	
C07C 309/12	(2006.01)	C07C 309/12	

請求項の数 6 (全 131 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-94450 (P2011-94450)
 (22) 出願日 平成23年4月20日(2011.4.20)
 (65) 公開番号 特開2012-224586 (P2012-224586A)
 (43) 公開日 平成24年11月15日(2012.11.15)
 審査請求日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100126882
 弁理士 五十嵐 光永
 (72) 発明者 小室 嘉崇
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

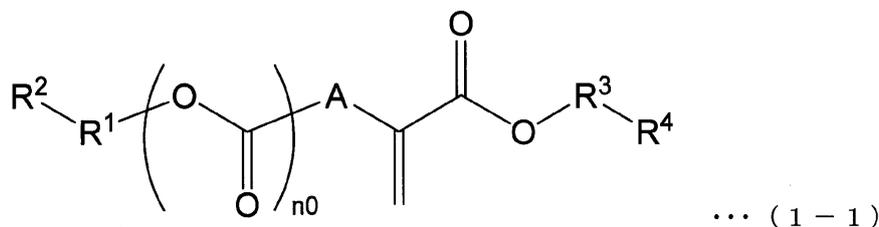
(54) 【発明の名称】 化合物、高分子化合物、酸発生剤、レジスト組成物、レジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1-1)で表される化合物。

【化1】



10

[式中、R¹、R³はそれぞれ独立に、直鎖状、分岐鎖状もしくは環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；芳香族炭化水素基；-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(Hはアルキル基又はアシル基で置換されていてもよい。)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-もしくは「-A^R-O(酸素原子)-B^R-(ただし、A^RおよびB^R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。)」で表されるヘテロ原子を含む2価の連結基；又は、前記ヘテロ原子を含む2価の連結基と、直鎖状、

20

分岐鎖状もしくは環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、又は芳香族炭化水素基と、の組み合わせである。前記炭化水素基における水素原子の一部又は全部は、水素原子以外の基又は原子で置換されていてもよい。

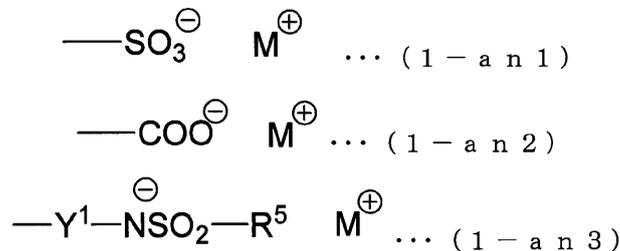
Aは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であり、

R^2 は下記一般式(1-a n 1)、(1-a n 2)若しくは(1-a n 3)で表される基であり、

R^4 は水酸基又は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、

n_0 は、0または1である。]

【化2】



10

[式中、 Y^1 は単結合または $-SO_2-$ であり、 R^5 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。 M^+ は有機カチオンである。]

20

【請求項2】

請求項1に記載の化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物。

【請求項3】

露光により酸を発生し、且つ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A')を含有するレジスト組成物であって、

前記基材成分(A')が、請求項2に記載の高分子化合物(A1')を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項4】

請求項1に記載の化合物からなる酸発生剤。

30

【請求項5】

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、

前記酸発生剤成分(B)が、請求項4に記載の酸発生剤(B1)を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項6】

支持体上に、請求項3又は5に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規化合物、該化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物、該高分子化合物を含有するレジスト組成物、該化合物からなる酸発生剤、該酸発生剤を含有するレジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

【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

50

等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

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

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

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

10

【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、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

たとえば上記現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、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、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が增大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。そして、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。ここで、前記ベース樹脂は、酸の作用により樹脂の極性が高くなるものが用いられ、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する一方で、有機溶剤に対する溶解性は低下する。そのため、アルカリ現像プロセスでなく、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いたプロセス（以下、溶剤現像プロセス、またはネガ型現像プロセスということがある）を適用すると、露光部では、相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、該溶剤現像プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。たとえば特許文献1には、ネガ型現像プロセスが提案されている。

20

30

【0004】

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

また、化学増幅型レジスト組成物において使用される酸発生剤としては、これまで多種多様なものが提案されており、たとえばオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。近年では、酸発生剤機能を有する構成単位を含有するベース樹脂も用いられている（例えば特許文献3）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-292975号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【特許文献3】特開2006-045311号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 6 】

今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、レジスト材料には、解像性、LWR、ELマージン等の種々のリソグラフィー特性及びレジストパターン形状のさらなる向上が望まれる。

しかしながら、特許文献2～3に記載されたような従来の酸発生剤や酸発生能を有する構成単位を用いた場合、解像性、LWR、ELマージン等のリソグラフィー特性やパターン形状には未だ改良の余地があった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジスト組成物における酸発生に有用な新規化合物、該化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物、該高分子化合物を含有するレジスト組成物、該化合物からなる酸発生剤、該酸発生剤を含有するレジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

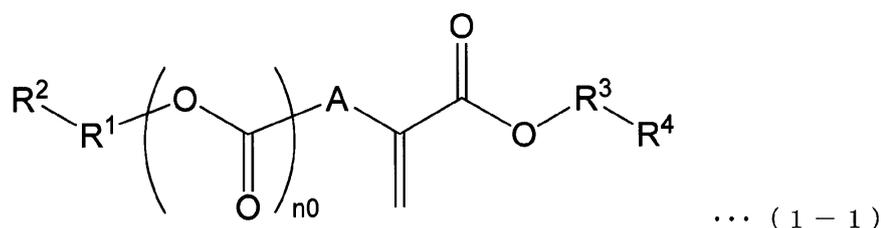
【 0 0 0 7 】

上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、下記一般式(1-1)で表される化合物である。

【 0 0 0 8 】

【化1】



20

[式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に、直鎖状、分岐鎖状もしくは環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；芳香族炭化水素基； $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-$ (Hはアルキル基又はアシル基で置換されていてもよい。)、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-$ もしくは「 $-\text{A}^R-\text{O}$ (酸素原子)- B^R- (ただし、 A^R および B^R 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。)」で表されるヘテロ原子を含む2価の連結基；又は、前記ヘテロ原子を含む2価の連結基と、直鎖状、分岐鎖状もしくは環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、又は芳香族炭化水素基と、の組み合わせである。前記炭化水素基における水素原子の一部又は全部は、水素原子以外の基又は原子で置換されていてもよい。

30

Aは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であり、

R^2 は下記一般式(1-a n 1)、(1-a n 2)若しくは(1-a n 3)で表される基であり、

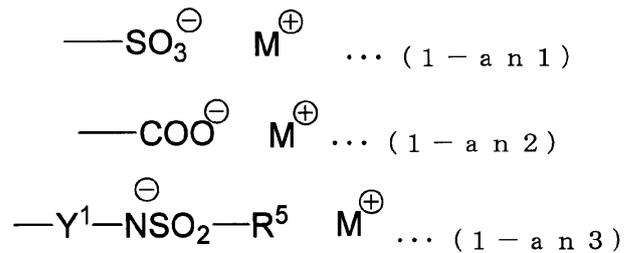
40

R^4 は水酸基又は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、

n_0 は、0または1である。]

【 0 0 0 9 】

【化2】



10

[式中、Y¹は単結合または-SO₂-であり、R⁵はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。M⁺は有機カチオンである。]

【0010】

本発明の第二の態様は、前記第一の態様の化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物である。

本発明の第三の態様は、露光により酸を発生し、且つ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A')を含有するレジスト組成物であって、前記基材成分(A')が、前記第二の態様の高分子化合物(A1')を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

20

本発明の第四の態様は、前記第一の態様の化合物からなる酸発生剤である。

本発明の第五の態様は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、前記酸発生剤成分(B)が、前記第四の態様の酸発生剤(B1)を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

本発明の第六の態様は、支持体上に、前記第三又は第五の態様のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

30

【0011】

本明細書及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、分岐鎖状及び環状の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、分岐鎖状及び環状の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。

40

「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」は、アクリル酸(CH₂=CH-COOH)のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

「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。

「位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステル」における、置換基としてはハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～

50

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から誘導される構成単位の位(位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、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る。

位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、炭素数1~5のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、該置換基における、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1~5のアルキル基」の水素原子の一部又は全部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、特にフッ素原子が好ましい。

また、該置換基におけるヒドロキシアルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1~5のアルキル基」の水素原子の一部又は全部がヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

本発明において、かかる位の炭素原子に結合しているのは、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ことが好ましく、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、レジスト組成物における酸発生に有用な新規化合物、該化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物、該化合物からなる酸発生剤を提供することができる。

また、本発明は、本発明の高分子化合物又は酸発生剤を含有する、解像性、LWR、ELマージン等の種々のリソグラフィ特性及びレジストパターン形状に優れたレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

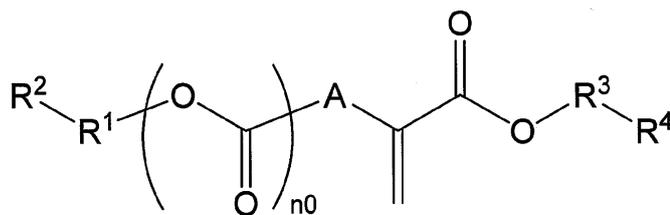
【0013】

化合物

本発明の第一の態様の化合物は、下記一般式(1-1)で表される化合物(以下、「化合物(1-1)」)ということがある。)である。

【0014】

【化3】

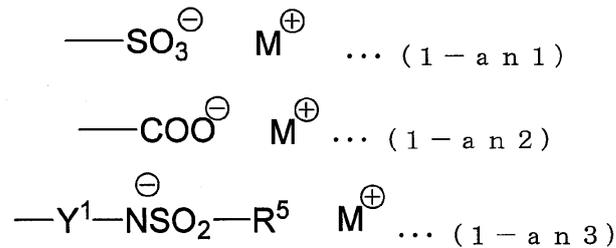


… (1-1)

[式中、R¹、R³はそれぞれ独立に、単結合又は2価の連結基であり、Aは2価の連結基であり、R²、R⁴はそれぞれ独立に、水酸基、置換基を有していてもよい炭化水素基、または下記一般式(1-an1)、(1-an2)若しくは(1-an3)で表される基であって、R²、R⁴の少なくともいずれか一方は下記一般式(1-an1)、(1-an2)または(1-an3)で表される基である。n0は、0または1である。]

【0015】

【化4】



[式中、Y¹は単結合または -SO₂- であり、R⁵ はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 20 の環状の 1 価の炭化水素基、または炭素数 3 ~ 20 の環状の部分構造を有する 1 価の炭化水素基である。M⁺ は有機カチオンまたは金属カチオンである。]

10

【0016】

式 (1 - 1) 中、R¹、R³ はそれぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基である。

R¹、R³ の 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

なかでも、当該 R¹、R³ に結合した R²、R⁴ が水酸基又は置換基を有していてもよい環式基である場合の、R¹、R³ の 2 価の連結基としては、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。また、当該 R¹、R³ に結合した R²、R⁴ が上記式 (1 - a_{n1})、(1 - a_{n2}) 又は (1 - a_{n3}) で表される基である場合の、R¹、R³ の 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が好ましい。R²、R⁴ については後述する。

20

【0017】

ここで、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。

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。

また、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。

30

【0018】

R¹、R³ の炭化水素基における、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、もしくは環状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 4 がさらに好ましく、1 ~ 3 が最も好ましい。

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

40

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂- 等のアルキルメチレン基； -CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂-CH₂- 等のアルキルエチレン基； -CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂- 等のアルキルトリメチレン基； -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

50

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。

なかでも、鎖状の脂肪族炭化水素基としては、上記直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または、上記直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基の水素原子の一部もしくは全部がフッ素原子で置換された基(フッ素化アルキレン基)であることが好ましい。フッ素化アルキレン基として具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)(CF_2CF_3)-$ ； $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CF_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CH_2-$ 等が挙げられる。

【0019】

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

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

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

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

【0020】

R^1 、 R^3 の炭化水素基における、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(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、1 価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の芳香族炭化水素基；当該 2 価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、1 - ナフチルエチル基、2 - ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに 1 つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

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

また、 R^1 、 R^3 の炭化水素基としては、該芳香族炭化水素基が、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も好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

R^1 、 R^3 がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-A^R-O$ (酸素原子) $-B^R-$ (ただし、 A^R および B^R 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。)、または、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基とヘテロ原子を含む2価の連結基との組み合わせ等が挙げられる。置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、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、分岐鎖状、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が好ましい。

10

【0022】

R^1 、 R^3 が $-NH-$ の場合における置換基 (アルキル基、アシル基等) の炭素数としては1~10であることが好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましく、炭素数1~5であることが特に好ましい。

R^1 、 R^3 が $-A^R-O-B^R-$ である場合、 A^R および B^R 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。

【0023】

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

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

20

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

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

【0024】

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

30

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

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

【0025】

なかでも、当該 R^1 、 R^3 に結合した R^2 、 R^4 が水酸基又は置換基を有していてもよい環式基である場合の、 R^1 、 R^3 の2価の連結基としては、上記の通りヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましく、ヘテロ原子として酸素原子を含む2価の連結基がより好ましい。

また、当該 R^1 、 R^3 に結合した R^2 、 R^4 が上記式 (1-a n 1)、(1-a n 2) 又は (1-a n 3) で表される基である場合の、 R^1 、 R^3 の2価の連結基としては、上記の通り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、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、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構造中に環を含む脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基がより好ましい。

40

【0026】

式 (1-1) 中、 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に、水酸基、置換基を有していてもよい炭化水素基、または、上記式 (1-a n 1)、(1-a n 2) 若しくは (1-a n 3) で表される基である。

【0027】

50

R^2 、 R^4 の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、上記 R^1 、 R^3 の炭化水素基と同様であり、置換基を有していてもよい脂環式基が好ましい。

R^2 、 R^4 に炭化水素基を有する場合、当該化合物(1-1)を第四の態様の酸発生剤として用いた場合に(S)成分に対する溶解性が向上するため好ましい。

R^2 、 R^4 に置換基を有する炭化水素基を有する場合、当該化合物(1-1)を第四の態様の酸発生剤として用いた場合に後述の(A)成分や(A')成分における極性部位との相互作用が強くなると考えられるため好ましい。

R^2 、 R^4 の置換基を有していてもよい脂環式基としては、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であって、5~30であることが好ましく、5~20がさらに好ましく、6~15が特に好ましく、6~12が最も好ましい。

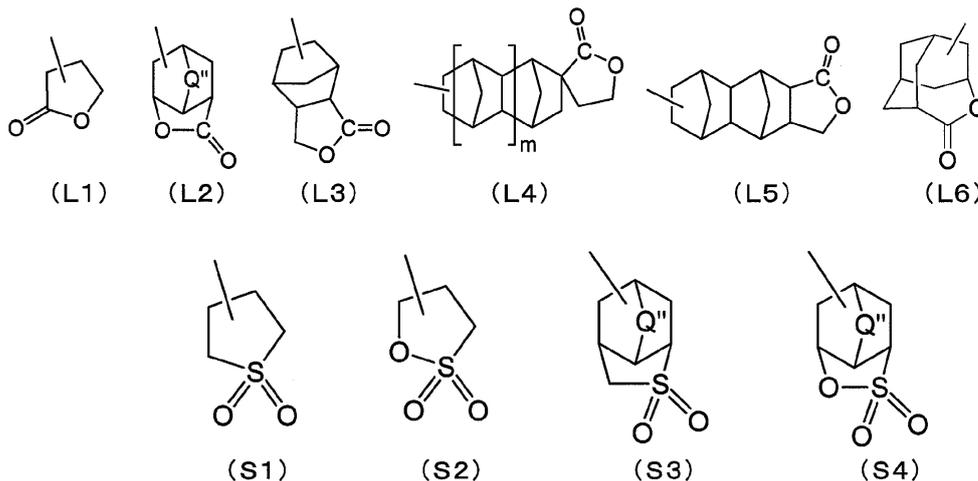
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂族環式基が、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。かかる脂族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)~(L6)、(S1)~(S4)等が挙げられる。

【0028】

【化5】



[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。]

【0029】

式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、たとえば、メチレン基 $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基(n -ブ

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

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。

【 0 0 3 0 】

また、上記炭化水素基は、酸の作用により、解裂し得る酸解離性を有する酸解離性基であってよい。

酸解離性基である R²、R⁴ の具体例としては、たとえば、

(1) 該 R²、R⁴ に結合した R¹ 又は R³ が、単結合、または - C (= O) O - を末端に有し、該 R¹ 又は R³ の末端酸素原子に該 R²、R⁴ により構成される 3 級炭素原子が結合することで、該 R¹ 又は R³ が後述する第 3 級アルキルエステル型酸解離性基となる場合、又は、

(2) 該 R²、R⁴ に結合した R¹ 又は R³ が - C (= O) - O - (C) (R^{0 1}) (R^{0 2}) - O - (式中、R^{0 1}、R^{0 2} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基) または - (C) (R^{0 1}) (R^{0 2}) - O - (式中、R^{0 1}、R^{0 2} は前記と同じ) を末端に有し、該 R¹ 又は R³ の末端酸素原子に該 R²、R⁴ の炭化水素基が結合して、後述するアセタール型酸解離性基となる場合、が挙げられる。第 3 級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性基については、レジスト組成物の説明中にて後述する。

R²、R⁴ が酸解離性基であることにより、当該化合物 (1 - 1) をレジスト組成物に用いた場合に、当該化合物 (1 - 1) が酸発生能を有するのみならず、酸によって当該化合物 (1 - 1) 自身の現像液に対する溶解性が変化するため、好ましい。

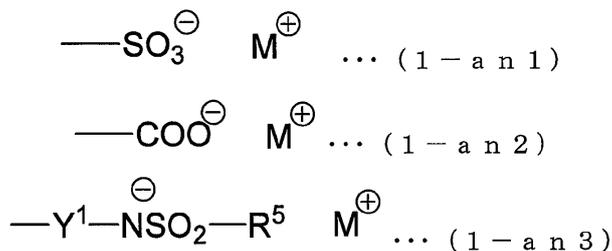
また、R²、R⁴ が酸解離性基であることにより、当該化合物 (1 - 1) を第四の態様の酸発生剤として用いた場合、当該酸解離性基の分解前後でアニオン部の分子量が変動し、酸の拡散長を変化させることができるため好ましい。

【 0 0 3 1 】

R²、R⁴ の少なくともいずれか一方は下記式 (1 - a n 1)、(1 - a n 2) または (1 - a n 3) で表される基である。以下、式 (1 - a n 1) ~ (1 - a n 3) で表される基について具体的に説明する。

【 0 0 3 2 】

【 化 6 】



[式中、Y¹ は単結合または - S O₂ - であり、R⁵ はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖状若しくは分岐鎖状の 1 価の炭化水素基、炭素数 3 ~ 2 0 の環

10

20

30

40

50

状の1価の炭化水素基、または炭素数3～20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。M⁺は有機カチオンまたは金属カチオンである。]

【0033】

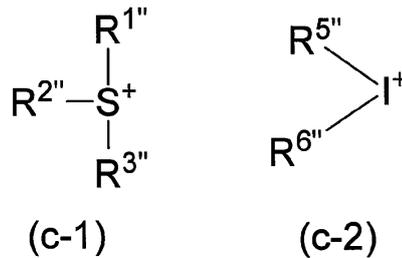
式(1-a_{n1})～(1-a_{n3})中、M⁺は有機カチオンまたは金属カチオンである。

M⁺の有機カチオンとしては特に限定されるものではなく、例えば、従来、レジスト組成物のオニウム系酸発生剤等のカチオン部として知られている有機カチオンを用いることができる。

M⁺の有機カチオンとして例えば、下記一般式(c-1)や(c-2)で表されるカチオン部を用いることができる。

【0034】

【化7】



[式中、R^{1''}～R^{3''}、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し；式(c-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。]

【0035】

式(c-1)中、R^{1''}～R^{3''}はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式(c-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ことが好ましい。R^{1''}～R^{3''}のうち、2以上がアリール基であることがより好ましく、R^{1''}～R^{3''}のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

【0036】

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のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

アリール基としては、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。

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。

【0037】

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、イソブ

10

20

30

40

50

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。

【0038】

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

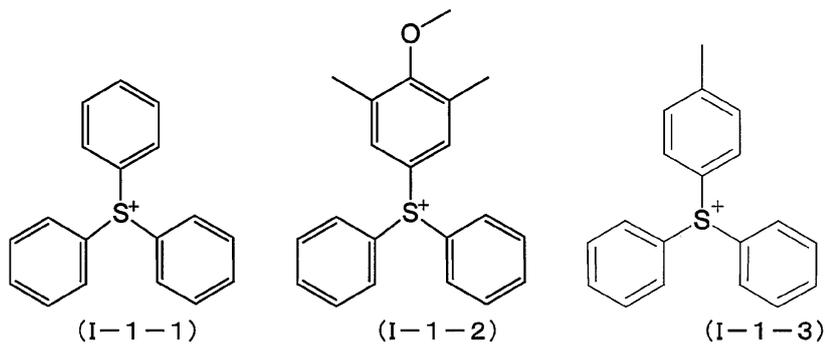
10

【0039】

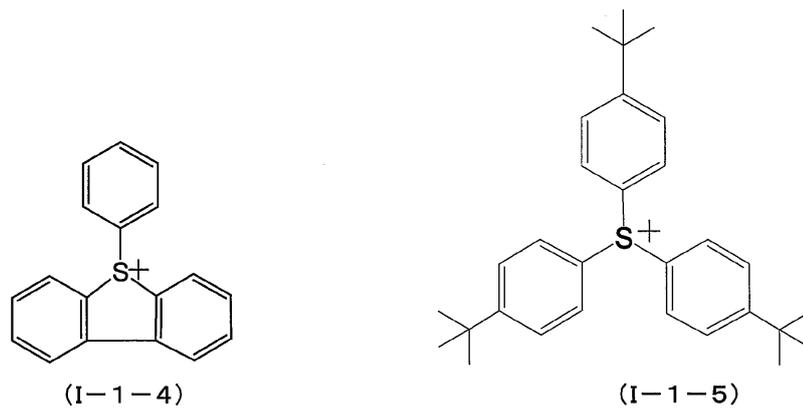
式(c-1)で表されるカチオン部の好ましいものとしては、下記式(I-1-1)~(I-1-32)で表されるカチオン部が挙げられる。

【0040】

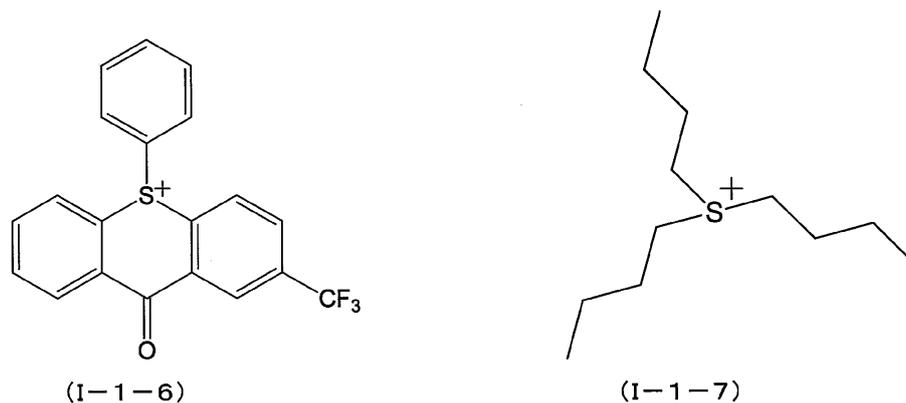
【化8】



20



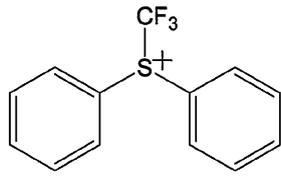
30



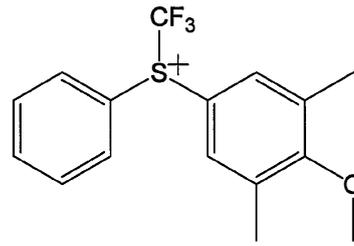
40

50

【 0 0 4 1 】
【 化 9 】

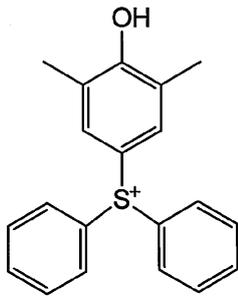


(I-1-8)

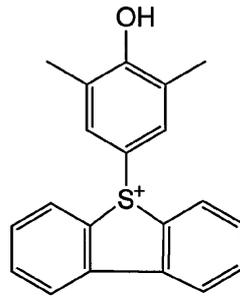


(I-1-9)

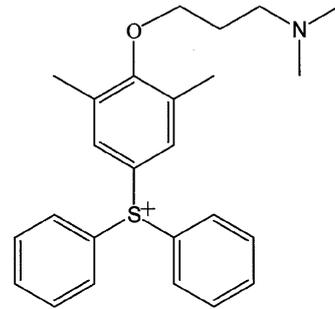
10



(I-1-10)

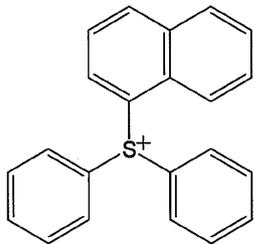


(I-1-11)

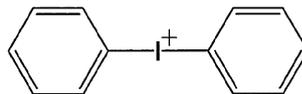


(I-1-12)

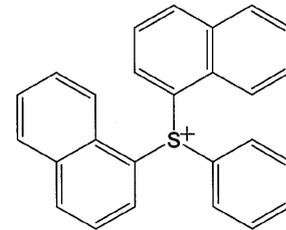
20



(I-1-13)



(I-1-14)

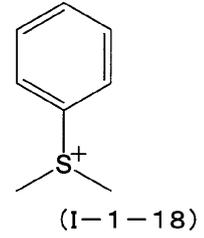
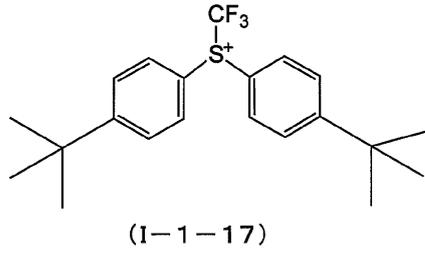
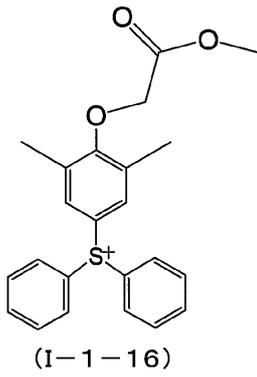


(I-1-15)

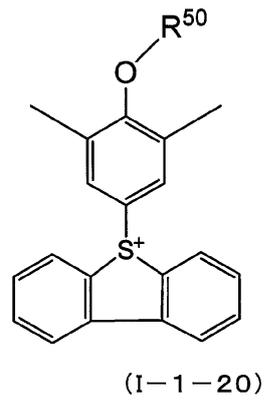
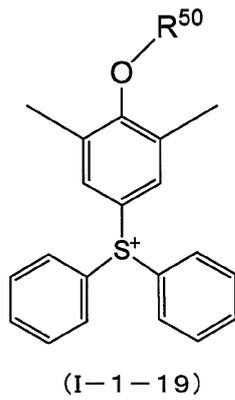
30

【 0 0 4 2 】

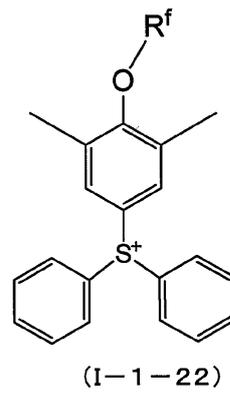
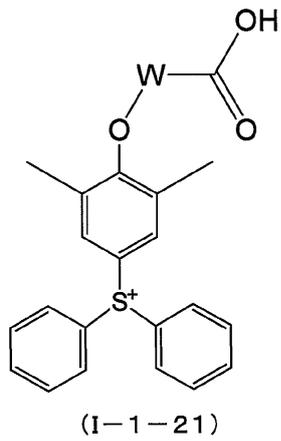
【化10】



10



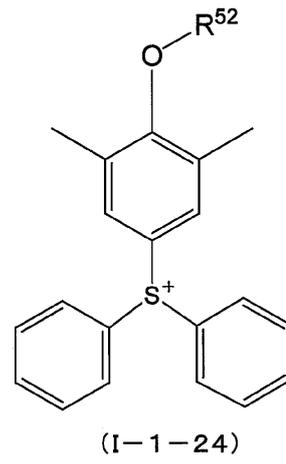
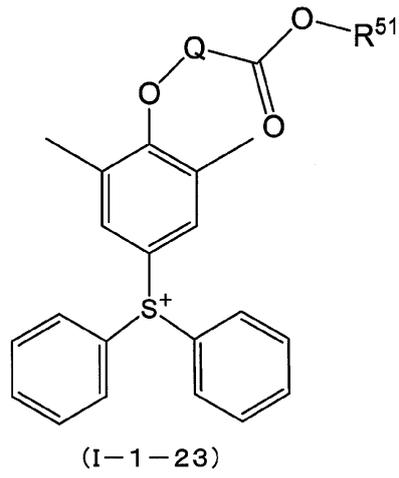
20



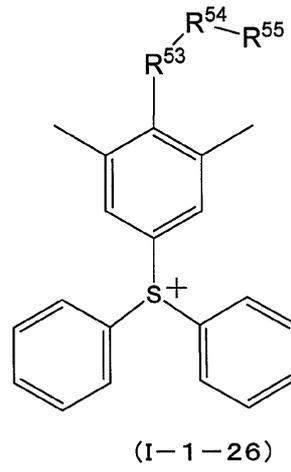
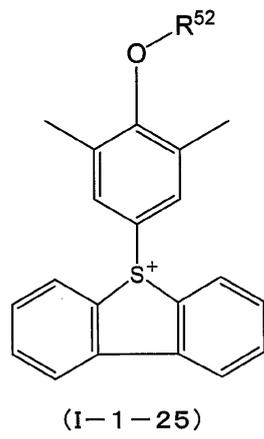
30

【0043】

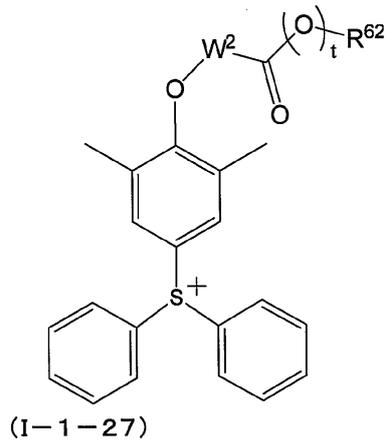
【化 1 1】



10



20

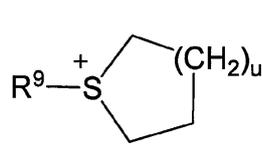


30

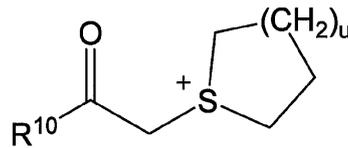
【 0 0 4 4 】

40

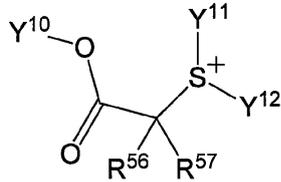
【化 1 2】



(I-1-28)

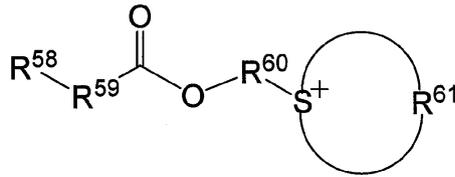


(I-1-29)



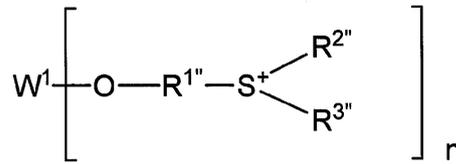
(I-1-30)

10



(I-1-31)

20



(I-1-32)

30

【0045】

式(I-1-19)、(I-1-20)中、R⁵⁰は、酸解離性溶解抑制基を含む基であり、後述するレジスト組成物の説明中の式(p1)、(p1-1)若しくは(p2)で表される基、又は、-R⁹¹-C(=O)-O-の酸素原子に、前記式(1-1)~(1-9)若しくは(2-1)~(2-6)が結合した基であることが好ましい。ここで、R⁹¹は、単結合又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基としては、炭素数1~5であることが好ましい。

【0046】

式(I-1-21)中、Wは、2価の連結基であり、前記R¹、R³の2価の連結基と同様のものが挙げられ、なかでも、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂肪族環式基、又はヘテロ原子を含む基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、直鎖状のアルキレン基であることがさらに好ましい。

40

【0047】

式(I-1-22)中、R^fはフッ素化アルキル基であり、無置換のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基である。該無置換のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

【0048】

式(I-1-23)中、Qは2価の連結基であり、R⁵¹はカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基である。

Qの2価の連結基としては、前記R¹、R³の2価の連結基と同様のものが挙げられ、

50

アルキレン基、またはエステル結合 ($-C(=O)-O-$) を含む 2 価の連結基であることが好ましく、なかでも、アルキレン基、または $-R^{92}-C(=O)-O-R^{93}-[R^{92}, R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。] であることがより好ましい。

R^{51} のカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基としては、芳香族炭化水素基であっても脂肪族炭化水素基であってもよい。芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基としては、 R^1, R^3 において上述したものと同様のものが挙げられる。なかでも、 R^{51} のカルボニル基、エステル結合、又はスルホニル基を有する有機基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、その中でも嵩高い脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、環状の飽和炭化水素基であることがさらに好ましい。 R^{51} の好ましいものとしては、前記式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) で表される基、単環式基又は多環式基に結合した水素原子が酸素原子 ($=O$) で置換された基等が挙げられる。

10

【0049】

式 (I-1-24)、(I-1-25) 中、 R^{52} は、酸解離性基ではない炭素数 4 ~ 10 のアルキル基である。 R^{52} としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

【0050】

式 (I-1-26) 中、 R^{53} は塩基解離性部位を有する 2 価の基であり、 R^{54} は 2 価の連結基であり、 R^{55} は酸解離性基を有する基である。

ここで、 R^{53} の塩基解離性部位とは、アルカリ現像液 (具体的には、23 において、2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) の作用により解離する部位のことを指す。該塩基解離性部位が解離することにより、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する。アルカリ現像液としては、一般的にリソグラフィー分野において用いられているものであってよい。塩基解離性部位は、23 で、2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の作用により解離することが好ましい。

20

また、 R^{53} は、塩基解離性部位だけで構成された基であってもよく、塩基解離性部位と、塩基で解離しない基または原子とが結合して構成された基であってもよい。

R^{53} が有する塩基解離性部位としては、エステル結合 ($-C(=O)-O-$) が最も好ましい。

R^{53} が有する、塩基で解離しない基または原子としては、たとえば、前記 R^1, R^3 の 2 価の連結基と同様のものや、これら連結基の組み合わせ (ただし、塩基で解離するものを除く) が挙げられる。ここで「連結基の組み合わせ」とは、連結基同士が結合して構成された 2 価の基のことを指す。なかでも、アルキレン基と、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基との組み合わせが好ましい。ただし、ヘテロ原子は、塩基解離性部位のうち塩基の作用で結合が切断される原子には隣接しないことが好ましい。

30

前記アルキレン基は、前記 R^1, R^3 における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基と同様である。

また、前記ヘテロ原子は、酸素原子であることが特に好ましい。

上記の中でも、 R^{53} は、塩基解離性部位と、塩基で解離しない基または原子とが結合して構成された基であることが好ましい。

【0051】

R^{54} は 2 価の連結基であり、前記 R^1, R^3 の 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。なかでもアルキレン基または 2 価の脂肪族環式基が好ましく、アルキレン基が特に好ましい。

40

R^{55} は酸解離性基を有する基である。

ここで、酸解離性基とは、酸の作用により解離しうる有機基であり、このようなものであれば特に限定されないが、例えば、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が挙げられる。具体的には、前記構成単位 (a1) において挙げた酸解離性溶解抑制基と同様であり、環状または鎖状の第 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。

50

また、酸解離性基を有する基は、酸解離性基そのものであってもよく、酸解離性基と、酸で解離しない基または原子（酸解離性基が解離した後も酸発生剤に結合したままの基または原子）とが結合して構成された基であってもよい。ここで、酸で解離しない基または原子としては、前記 Y^2 の 2 価の連結基と同様のものが挙げられる

【0052】

式 (I-1-27) 中、 W^2 は単結合または 2 価の連結基であり、 t は 0 又は 1 であり、 $R^{6,2}$ は酸によって解離しない基（以下、「酸非解離性基」という。）である。

W^2 の 2 価の連結基としては、前記 R^1 、 R^3 の 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。なかでも W^2 としては、単結合であることが好ましい。

t は、0 であることが好ましい。

$R^{6,2}$ の酸非解離性基としては、酸の作用により解離しない基であれば特に限定されないが、酸によって解離しない、置換基を有していてもよい炭化水素基であることが好ましく、置換基を有していてもよい環式炭化水素基であることがより好ましく、アダマンタンから 1 個の水素原子を除いた基であることがさらに好ましい。

【0053】

式 (I-1-28)、(I-1-29) 中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、水酸基であり、 u は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

【0054】

式 (I-1-30) 中、 Y^{10} は置換基を有していてもよい炭素数 5 以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基を表し； $R^{5,6}$ および $R^{5,7}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 $R^{5,6}$ と $R^{5,7}$ とは互いに結合して環を形成してもよく； Y^{11} および Y^{12} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 Y^{11} と Y^{12} とは互いに結合して環を形成してもよい。

Y^{10} は、置換基を有していてもよい炭素数 5 以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基を表す。 Y^{10} が炭素数 5 以上の環状の炭化水素基であって酸の作用により解離し得る酸解離性基であることにより、解像性、LWR、露光余裕度 (EL マージン)、レジストパターン形状などのリソグラフィ特性が良好なものとなる。

Y^{10} としては、 $-C(R^{5,6})(R^{5,7})-C(=O)-O-$ と環状の第 3 級アルキルエステルを形成する基が挙げられる。

ここでいう「第 3 級アルキルエステル」とは、 $-C(R^{5,6})(R^{5,7})-C(=O)-O-$ の末端の酸素原子に、炭素数 5 以上の環状の炭化水素基における第 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、当該酸素原子と当該第 3 級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記環状の炭化水素基は置換基を有していてもよく、この置換基中の炭素原子は

「炭素数 5 以上」の炭素数には含まない。

【0055】

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基又は多環式基が挙げられ、多環式基であることが好ましい。

かかる「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。

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等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。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、

10

20

30

40

50

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。

【0056】

R^{56} および R^{57} は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリアル基を表す。

R^{56} および R^{57} のアルキル基又はアリアル基は、それぞれ、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基又はアリアル基と同様のものが挙げられる。また、 R^{56} と R^{57} とは、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同様に、互いに結合して環を形成してもよい。

上記の中でも、 R^{56} および R^{57} は、いずれも水素原子であることが特に好ましい。

【0057】

Y^{11} および Y^{12} は、それぞれ独立してアルキル基又はアリアル基を表す。

Y^{11} および Y^{12} におけるアルキル基又はアリアル基は、それぞれ、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ におけるアルキル基又はアリアル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 Y^{11} および Y^{12} は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが特に好ましい。また、 Y^{11} と Y^{12} とは、前記 $R^{1''} \sim R^{3''}$ と同様に、互いに結合して環を形成してもよい。

【0058】

式(I-1-31)中、 R^{58} は、脂肪族環式基であり； R^{59} は、単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基であり； R^{60} は、置換基を有していてもよいアリーレン基であり； R^{61} は、置換基を有していてもよい炭素数4または5のアルキレン基である。

R^{58} の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が、多環式基であることが好ましく、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。

R^{59} の置換基を有していてもよい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、なかでも、単結合、または炭素数1~3のアルキレン基が好ましい。

R^{60} のアリーレン基としては、炭素数6~20が好ましく、6~14がより好ましく、炭素数6~10がさらに好ましい。このようなアリーレン基としては、たとえば、フェニレン基、ピフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が挙げられ、安価に合成可能なことから、フェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

【0059】

式(I-1-32)中、 $R^{1''}$ はアリーレン基またはアルキレン基であり、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ はそれぞれ独立にアリアル基またはアルキル基であり、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つは、アリーレン基またはアリアル基であり、 W^1 はn個の連結基であり、nは2または3である。

$R^{1''}$ のアリーレン基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20のアリーレン基であって、該アリーレン基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよいものが挙げられ、 $R^{1''}$ のアルキレン基としては、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レン基等が挙げられる。

$R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ のアリアル基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20のアリアル基であって、該アリアル基は、その水素原子の一部または全部が、置換されていてもよいものが挙げられ、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ 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。

W^1 の2個の連結基としては、上記 Y^2 の2個の連結基と同様のものが挙げられ、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に2個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。

W^1 の3個の連結基としては、アリーレン基に3個のカルボニル基が組み合わさった基

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0060】

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

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

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

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

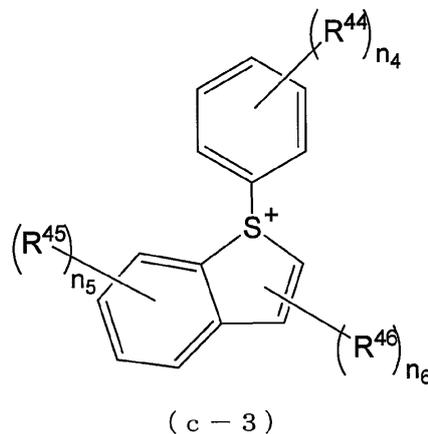
10

【0061】

また、 M^+ の有機カチオンとしては、下記一般式(c-3)で表される有機カチオンも挙げられる。

【0062】

【化13】



20

[式中、 $R^{44} \sim R^{46}$ 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； $n_4 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数である。]

30

【0063】

$R^{44} \sim R^{46}$ 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。

40

$R^{44} \sim R^{46}$ 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_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。

【0064】

本発明において、 M^+ の有機カチオンとしては、前記式(c-1)又は(c-3)で表される有機カチオンが好ましい。

【0065】

50

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

【0066】

式(1-an3)中、Y¹は、単結合または-SO₂-である。Y¹が単結合の場合、第三、又は第五の態様のレジスト組成物とした場合にレジストパターン形状が良好になり、-SO₂-の場合、解像性が向上すると考えられるため好ましい。

【0067】

式(1-an3)中、R⁵は、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。

R⁵の炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基として具体的には、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、デシル基等の直鎖状のアルキル基、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-メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。直鎖状又は分岐鎖状の1価の炭化水素基は、フッ素原子で置換されていてもよく、置換されていなくてもよいが、フッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換された基(パーフルオロアルキル基)であることが好ましく、トリフルオロメチル基であることが特に好ましい。

R⁵の炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、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シクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。

環状の1価の炭化水素基は、フッ素原子で置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。

R⁵の炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基としては、上記「環状の1価の炭化水素基」が、上記「直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基」からさらに水素原子を1つ除いた基と結合した基等が挙げられる。

【0068】

R²、R⁴としては、両方が上記式(1-an1)、(1-an2)又は(1-an3)で表される基であってもよい。両方に(1-an1)、(1-an2)又は(1-an3)で表される基を有することで、たとえば、第二の態様の高分子化合物や、第四の態様の酸発生剤において、構成単位(a0)の酸発生能を相対的に増加させることができる。

本発明においてR²、R⁴としては、いずれか一方のみが上記式(1-an1)、(1-an2)又は(1-an3)で表される基であることが好ましく、いずれか一方のみが上記式(1-an1)、(1-an2)又は(1-an3)で表される基であり、且つ、他方が置換基を有していてもよい炭化水素基(特に好ましくは、置換基を有していてもよい脂環式基)であることがより好ましい。同一構成単位内または同一分子内に、異なる特性を付与することで、レジスト組成物として好適な特性の向上を図ることができる。

【0069】

式(1-1)中、Aは2価の連結基である。

Aの2価の連結基としては、上記R¹、R³の2価の連結基と同様のものが挙げられ、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、又はトリメチレン基が特に好ましい。

【0070】

式(1-1)中、n0は、0または1である。n0が0とは、その()内が単結合であることを意味する。なかでもn0は1であることが好ましい。

10

20

30

40

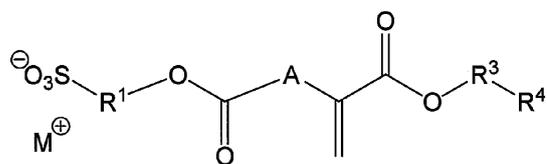
50

【0071】

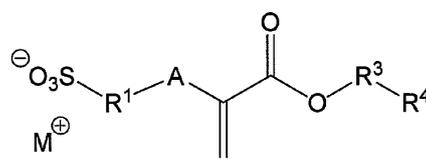
本発明の化合物としては、下記一般式(1-1-1)～(1-1-18)に示す化合物が好ましく、下記一般式(1-1-1)～(1-1-6)に示す化合物がより好ましい。以下の各式中、 M^+ は前記同様である。

【0072】

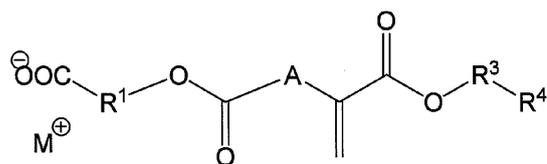
【化14】



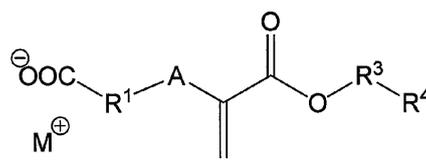
(1-1-1)



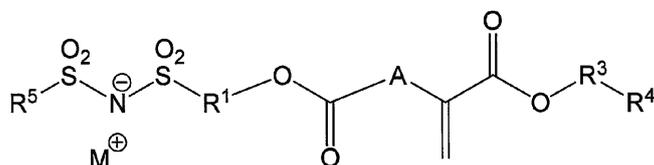
(1-1-2)



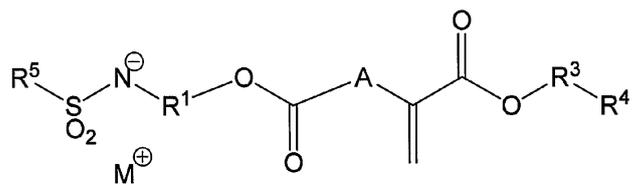
(1-1-3)



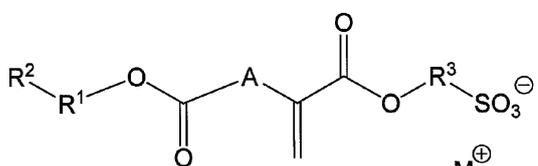
(1-1-4)



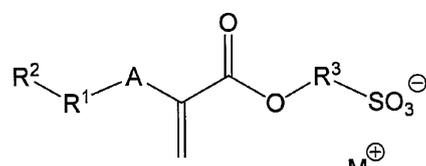
(1-1-5)



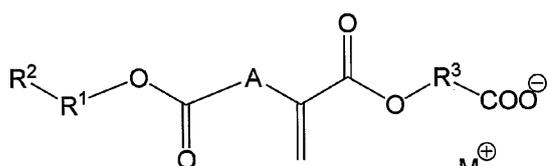
(1-1-6)



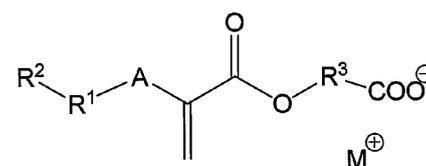
(1-1-7)



(1-1-8)



(1-1-9)



(1-1-10)

【0073】

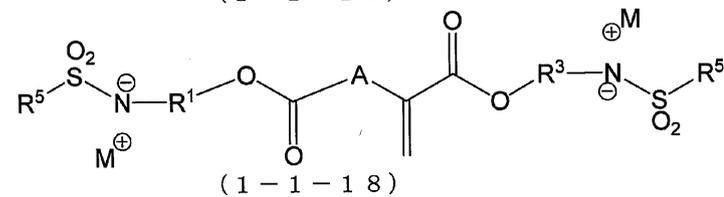
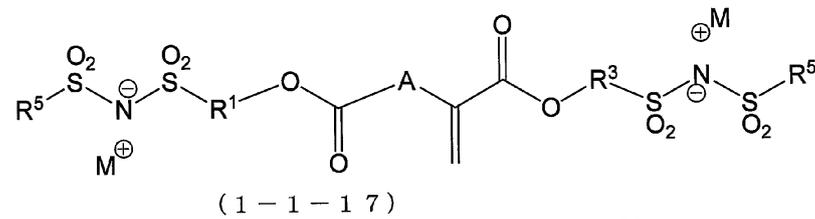
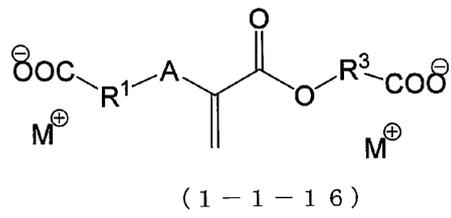
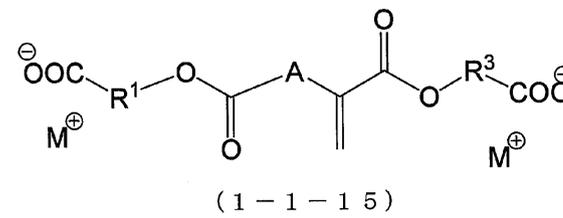
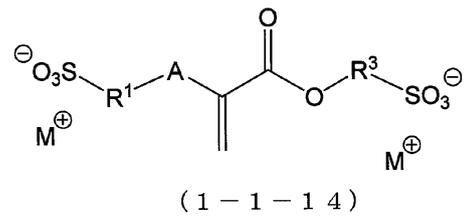
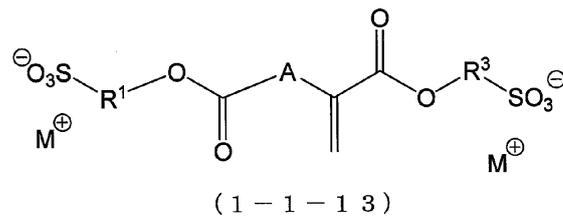
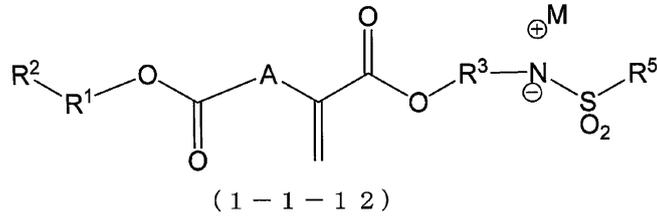
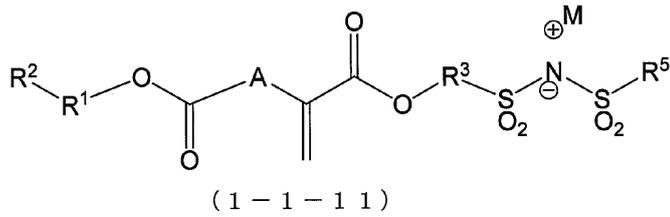
10

20

30

40

【化 1 5】



【0074】

以下に、上記一般式(1-1-1)~(1-1-18)で表される化合物の具体例を例示する。以下の各式中、M⁺は前記同様である。

【0075】

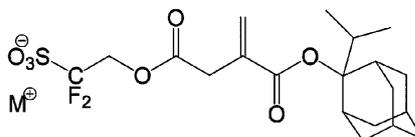
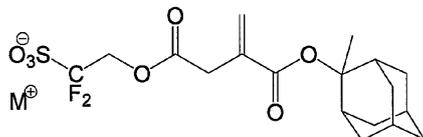
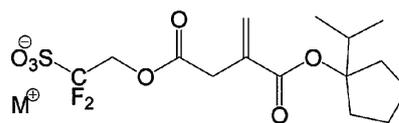
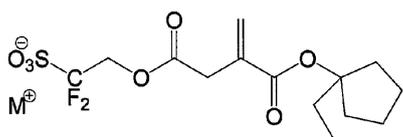
10

20

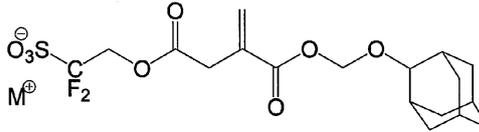
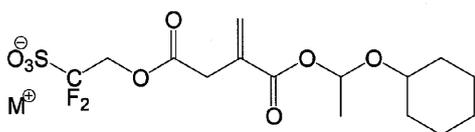
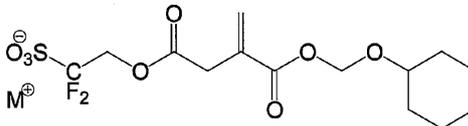
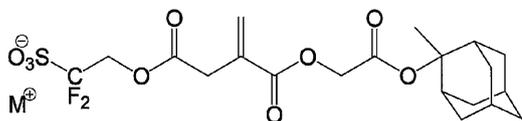
30

40

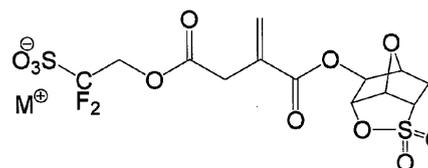
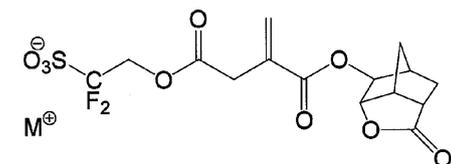
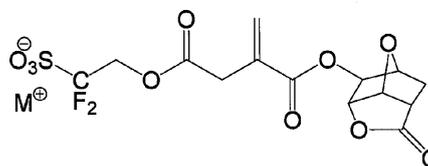
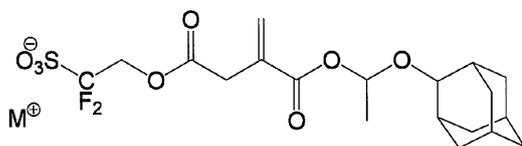
【化 1 6】



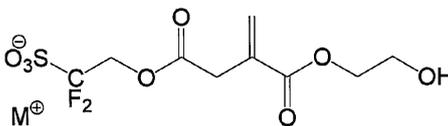
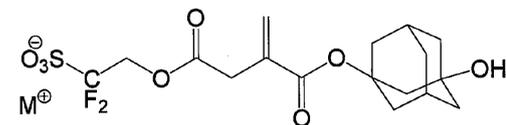
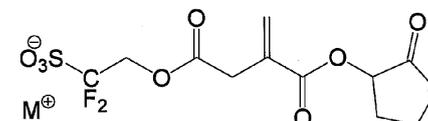
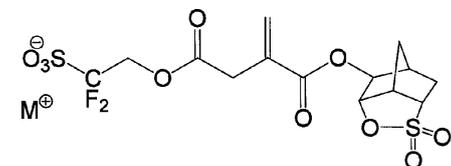
10



20



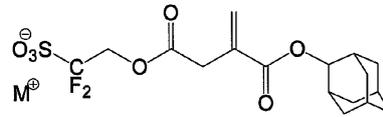
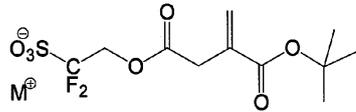
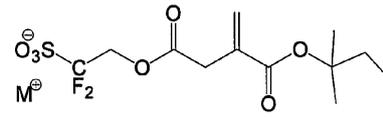
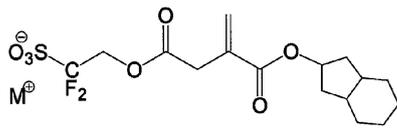
30



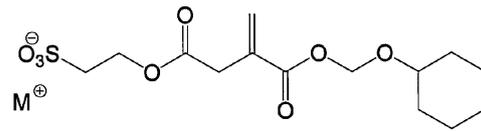
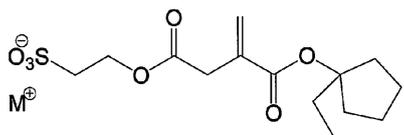
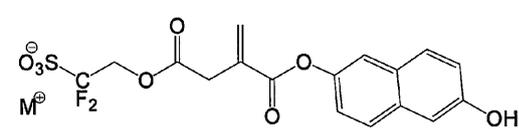
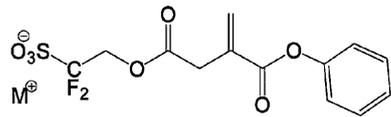
40

【 0 0 7 6 】

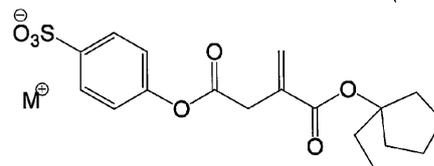
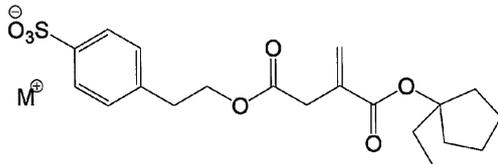
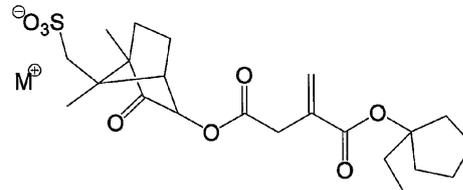
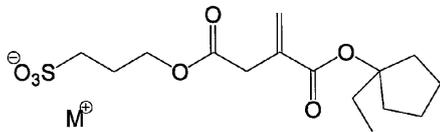
【化 1 7】



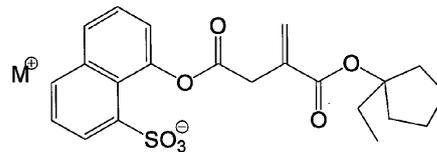
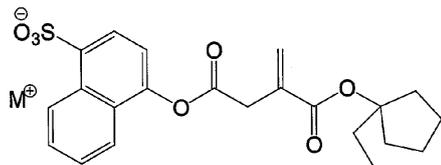
10



20

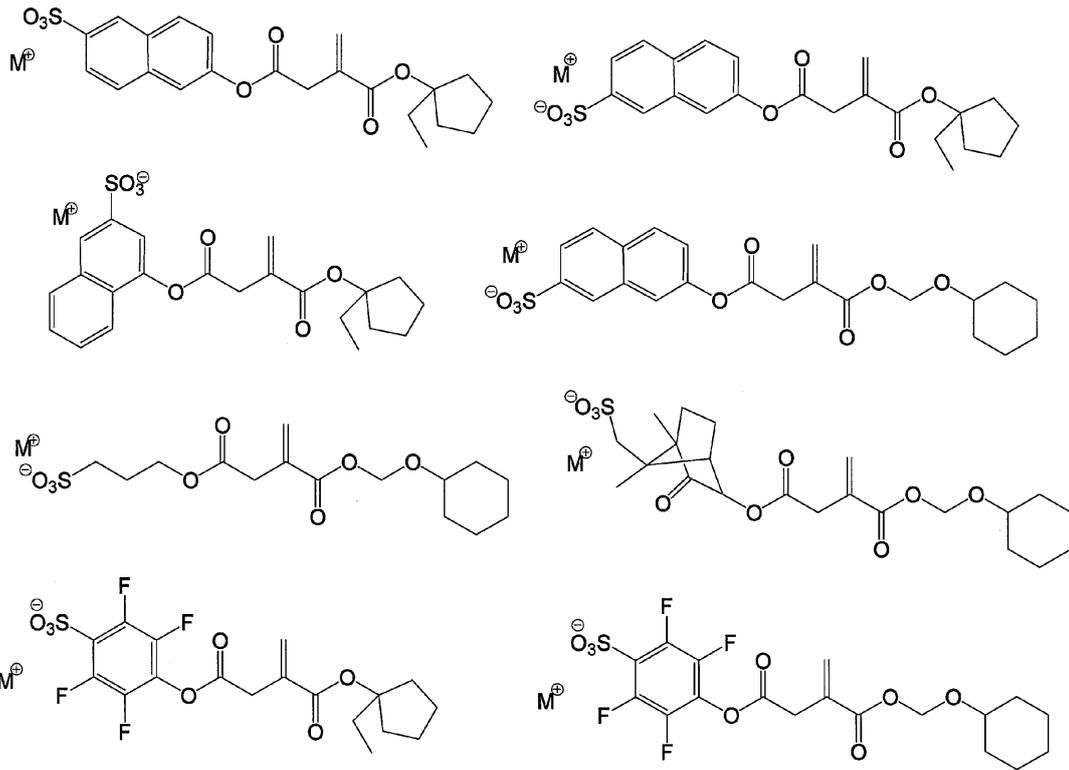


30



【 0 0 7 7 】

【化 1 8】

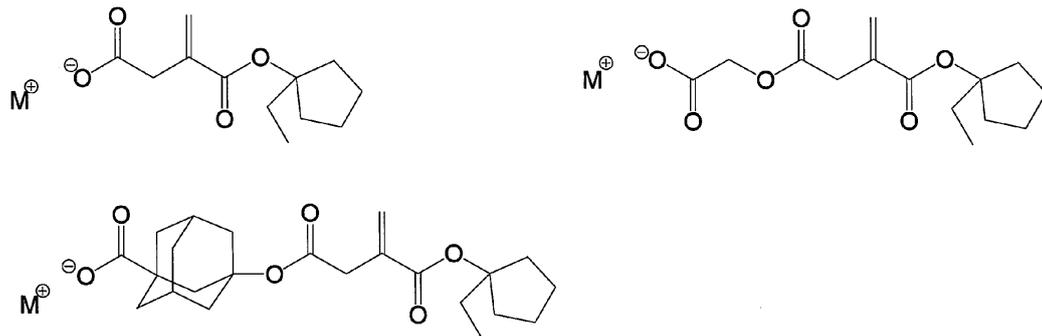


10

20

【 0 0 7 8】

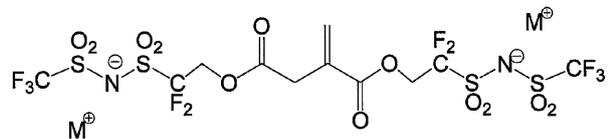
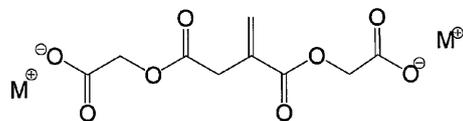
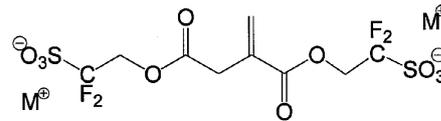
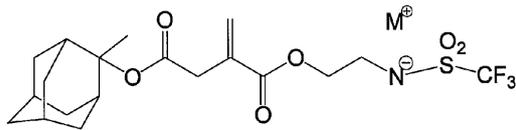
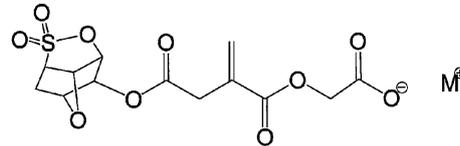
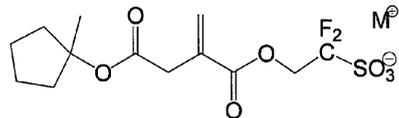
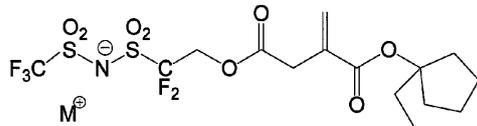
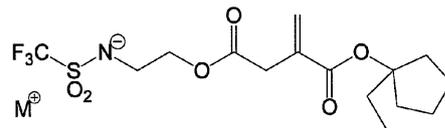
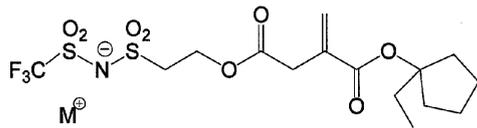
【化 1 9】



30

【 0 0 7 9】

【化20】



10

20

【0080】

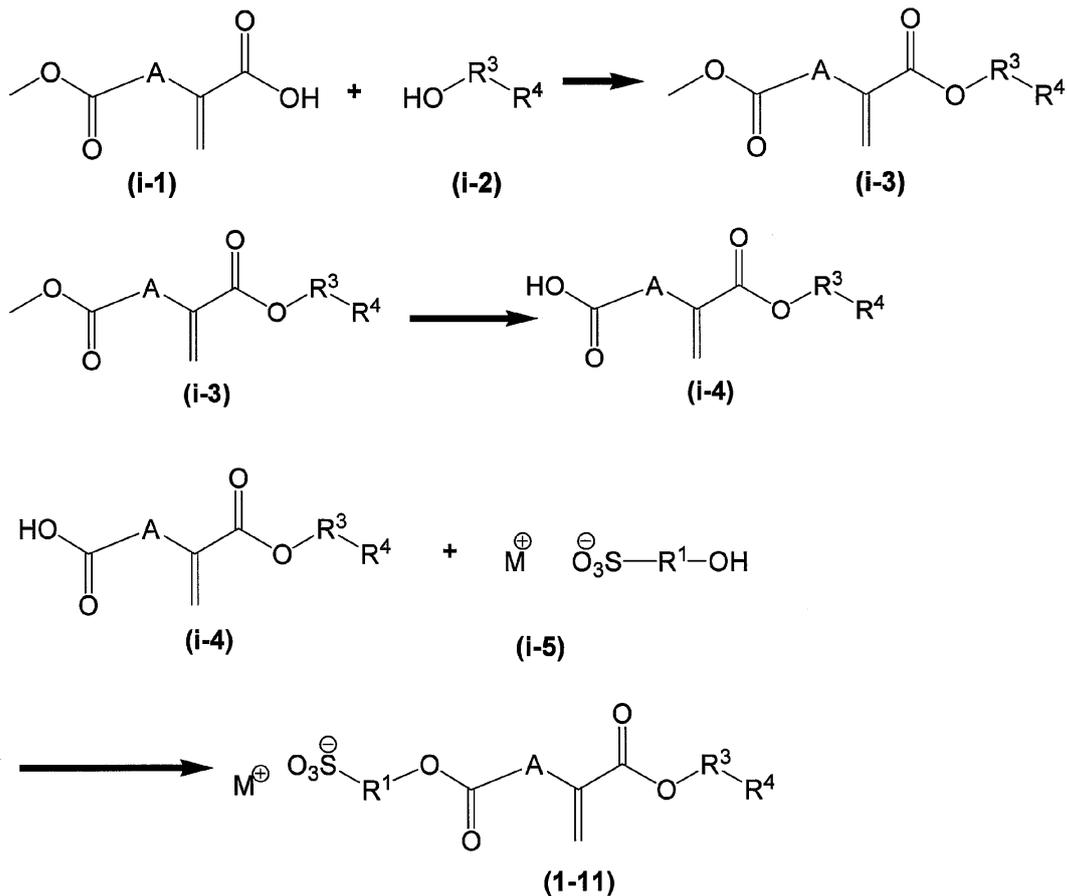
(化合物(1-1)の製造方法)

本発明の化合物(1-1)の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、 R^2 に上記式(1-an1)で表される基を有し、且つ、 n が1である化合物(1-11)を製造する場合であれば、下記一般式(i-1)で表される化合物(i-1)と、下記一般式(i-2)で表される化合物(i-2)とを反応させることにより、下記一般式(i-3)で表される化合物(i-3)を得、化合物(i-3)を加水分解して、下記一般式(i-4)で表される化合物(i-4)を得、化合物(i-4)と、化合物(i-5)とを反応させることにより、一般式(1-11)で表される化合物(1-11)が製造される。

30

【0081】

【化 2 1】



10

20

[式中、R¹、R³、R⁴、A、M⁺ は上記同様である。]

【 0 0 8 2 】

まず、化合物 (i - 1) と化合物 (i - 2) とを反応させ、化合物 (i - 3) を得る。
式 (i - 1) 中、A は前記同様である。式 (i - 2) 中、R³、R⁴ は前記同様である

30

化合物 (i - 1)、化合物 (i - 2) としては、それぞれ、市販のものを用いてもよく、合成してもよい。

化合物 (i - 1) と化合物 (i - 2) とを反応させ、化合物 (i - 3) を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当なハロゲン化剤、縮合剤、または酸触媒の存在下で、化合物 (i - 2) と化合物 (i - 1) とを有機溶媒中で反応させた後に、反応混合物を洗浄、回収することにより実施できる。

【 0 0 8 3 】

上記反応におけるハロゲン化剤、縮合剤、または酸触媒は、特に限定されるものではなく、例えば塩化チオニルまたはカルボジイミド (R^d - N = C = N - R^d、R^d はアルキル基) 等が挙げられ、その使用量は化合物 (i - 2) 1 モルに対して 0 . 0 5 ~ 5 モル程度が好ましい。

40

上記反応における有機溶媒としては、原料である化合物 (i - 1) 及び化合物 (i - 2) を溶解できるものであればよく、具体的にはジクロロメタン等が挙げられ、その使用量は化合物 (i - 1) に対して 0 . 5 ~ 1 0 0 質量部であることが好ましく、0 . 5 ~ 2 0 質量部であることがより好ましい。溶媒は 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を併用してもよい。

上記反応における化合物 (i - 2) の使用量は、通常、化合物 (i - 1) 1 モルに対して 0 . 5 ~ 5 モル程度が好ましく、0 . 8 ~ 4 モル程度がより好ましい。

50

【0084】

上記反応における反応時間は、化合物(i-1)と化合物(i-2)との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1~80時間が好ましく、3~60時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は20~200が好ましく、20~150程度がより好ましい。

【0085】

次いで、得られた化合物(i-3)のエステル結合を加水分解し、化合物(i-4)を得る。

化合物(i-3)のエステル結合を加水分解させ化合物(i-4)を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当な塩基や適当な酸の存在下で化合物(i-3)を有機溶媒中で反応させた後に、反応物を洗浄、回収することにより実施できる。

10

【0086】

上記反応における塩基、酸としては特に限定されるものではなく、例えば塩基としては水酸化ナトリウム等、酸としては塩酸等が挙げられ、その使用量は化合物(i-3)1モルに対して0.3~3モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、ジクロロメタン、メタノール、テトラヒドロフラン等の溶媒が挙げられ、その使用量は化合物(i-3)に対して、0.5~100質量部であることが好ましく、0.5~20質量部であることがより好ましい。溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。

20

上記反応における反応時間は化合物(i-3)の種類等によっても異なるが、通常、1~80時間が好ましく、3~60時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は20~200が好ましく、20~150程度がより好ましい。

【0087】

次いで、得られた化合物(i-4)と、化合物(i-5)とを反応させ、化合物(1-11)を得る。

式(i-5)中、R¹、M⁺は前記同様である。

化合物(i-5)としては、市販のものを用いてもよく、合成してもよい。

化合物(i-4)と化合物(i-5)とを反応させ、化合物(1-11)を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当な塩基の存在下で、化合物(i-4)と化合物(i-5)とを有機溶媒中で反応させた後に、反応混合物を洗浄、回収することにより、実施できる。

30

【0088】

上記反応における塩基は、特に限定されるものではなく、例えばN,N-ジメチルアミノピリジン等が挙げられ、その使用量は化合物(i-4)1モルに対して0.05~5モル程度が好ましい。

上記反応における有機溶媒としては、原料である化合物(i-4)及び化合物(i-5)を溶解できるものであればよく、具体的には、ジクロロメタン等が挙げられ、その使用量は、化合物(i-4)に対して、0.5~100質量部であることが好ましく、0.5~20質量部であることがより好ましい。溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。

40

上記反応における化合物(i-5)の使用量は、通常、化合物(i-4)1モルに対して0.5~5モル程度が好ましく、0.8~4モル程度がより好ましい。

【0089】

上記反応における反応時間は、化合物(i-4)と化合物(i-5)との反応性や、反応温度等によっても異なるが、通常、1~80時間が好ましく、3~60時間がより好ましい。

上記反応における反応温度は、20~200が好ましく、20~150程度がより好ましい。

50

反応終了後、反応液中の化合物(1-11)を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0090】

上記のようにして得られる化合物(1-11)の構造は、 ^1H -核磁気共鳴(NMR)スペクトル法、 ^{13}C -NMRスペクトル法、 ^{19}F -NMRスペクトル法、赤外線吸収(IR)スペクトル法、質量分析(MS)法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

【0091】

上記本発明の第一の態様の化合物は、 R^2 、 R^4 の少なくともいずれか一方に上記式(1-an1)~(1-an3)で表される基を有するため、前記 M^+ が有機カチオンである場合、酸発生能を有する。なお、前記 M^+ が金属カチオンである場合は、所望の有機カチオンを有するオニウム塩と塩交換することにより、容易に酸発生能を有する化合物を得ることができる。

そのため、前記 M^+ が有機カチオンである第一の態様の化合物は、後述する第四の態様のように酸発生剤として用いることができ、該酸発生剤は、後述する第五の態様のようにレジスト組成物に好適に用いることができる。

また、第一の態様の化合物は、その構造中に重合性基を有するため、該重合性基を開裂させて該化合物を構成単位とし、該構成単位を重合又は他の構成単位と共に共重合することにより、後述する第二の態様のように高分子化合物を形成することができる。該高分子化合物は、後述する第三の態様のようにレジスト組成物のベース樹脂として好適に用いることができる。該高分子化合物及び該ベース樹脂は、前記 M^+ が有機カチオンであることにより、酸発生能を有する。

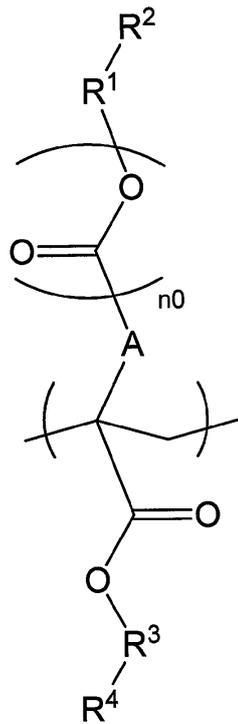
【0092】

高分子化合物

本発明の第二の態様の高分子化合物は、前記 M^+ が有機カチオンである上記第一の態様の化合物から誘導される構成単位を有する高分子化合物である。前記 M^+ が有機カチオンである上記第一の態様の化合物から誘導される構成単位は、下記式(a0)で表される。

【0093】

【化22】



10

20

[式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に、単結合または2価の連結基であり、 A は2価の連結基であり、 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に、水酸基、置換基を有していてもよい脂環式基、または下記一般式(1-an1)、(1-an2)若しくは(1-an3)で表される基であって、 R^2 、 R^4 の少なくともいずれか一方は下記一般式(1-an1)、(1-an2)または(1-an3)で表される基である。 n_0 は、0または1である。]

【0094】

【化23】



30

[式中、 Y^1 は単結合または $-\text{SO}_2-$ であり、 R^5 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。 M'^+ は有機カチオンである。]

40

【0095】

式(a0)中、 $R^1 \sim R^4$ 、 A 、 n_0 はそれぞれ前記同様である。

式(1-an1)、(1-an2)、(1-an3)中、 R^5 、 Y^1 はそれぞれ前記同様である。 M'^+ は有機カチオンであって、前記 M^+ の有機カチオンと同様のものが挙げられる。

本発明の第二の態様の高分子化合物についての説明は、後述する第三の態様のレジスト組成物の(A1')成分についての説明と同じである。

【0096】

50

本発明の第二の態様の高分子化合物は、酸発生能を有するため、レジスト組成物のベース樹脂として好適に用いることができる。

【0097】

レジスト組成物 1

本発明の第三の態様のレジスト組成物（以下、「レジスト組成物 1」ということがある。）は、露光により酸を発生し、且つ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A'）（以下「（A'）成分」という。）を含有し、（A'）成分が前記第二の態様の高分子化合物（A1'）、すなわち、M⁺が有機カチオンである前記第一の態様の化合物から誘導される、式（a0）で表される構成単位（a0）を有する高分子化合物（A1'）を含有する。

10

【0098】

<（A'）成分>

[高分子化合物（A1'）]

本発明のレジスト組成物 1 における（A'）成分は、露光により酸を発生し、且つ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である。

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、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。

20

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1000以上のものが用いられる。以下、分子量が1000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。

【0099】

本発明のレジスト組成物 1 において（A'）成分は、前記一般式（a0）で表される構成単位（a0）を有する高分子化合物（A1'）（以下、「（A1'）成分」という。）を含有する。

30

本発明のレジスト組成物 1 は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型パターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物であることが好ましい。このような要求を満たすレジスト組成物及び（A1'）成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

【0100】

具体的には、アルカリ現像プロセスを適用する場合、該（A1'）成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により（A'）成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型パターンが形成できる。

40

また、溶剤現像プロセスを適用する場合は、該（A1'）成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光により（A1'）成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大して有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光

50

部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、ネガ型パターンが形成できる。

【0101】

本発明のレジスト組成物1において、(A1')成分は上記の様に、前記一般式(a0)で表される構成単位(a0)を有する。

本発明のレジスト組成物1における(A1')成分は、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)を有することが好ましい。

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

また、本発明のレジスト組成物1における(A1')成分は、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)を有することが好ましい。

【0102】

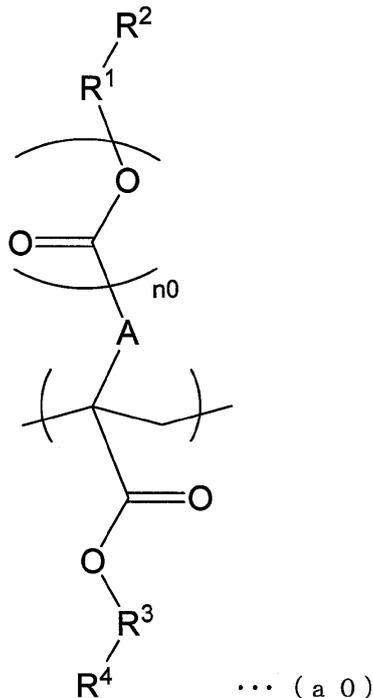
(構成単位(a0))

構成単位(a0)は、下記一般式(a0)で表される構成単位である。

構成単位(a0)は、R²、R⁴の少なくともいずれか一方に上記式(1-an1)~(1-an3)で表される基を有するため、露光により酸を発生する。

【0103】

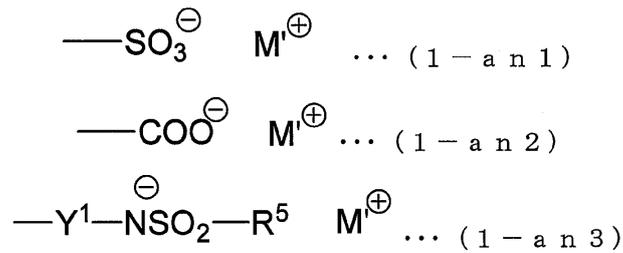
【化24】



[式中、R¹、R³はそれぞれ独立に、単結合または2価の連結基であり、Aは2価の連結基であり、R²、R⁴はそれぞれ独立に、水酸基、置換基を有していてもよい炭化水素基、または下記一般式(1-an1)、(1-an2)若しくは(1-an3)で表される基であって、R²、R⁴の少なくともいずれか一方は下記一般式(1-an1)、(1-an2)または(1-an3)で表される基である。n0は、0または1である。]

【 0 1 0 4 】

【 化 2 5 】



10

[式中、 Y^1 は単結合または $-SO_2-$ であり、 R^5 はフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状の1価の炭化水素基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3~20の環状の部分構造を有する1価の炭化水素基である。 M'^+ は有機カチオンである。]

【 0 1 0 5 】

式(a0)中、 $R^1 \sim R^4$ 、 A 、 n_0 はそれぞれ前記同様である。

式(1 - a_{n1})、(1 - a_{n2})、(1 - a_{n3})中、 R^5 、 Y^1 、 M'^+ はそれぞれ前記同様である。

構成単位(a0)の具体例としては、前記第一の態様の化合物で挙げた具体例において、重合性基が開裂して得られる構成単位が挙げられる。

20

なかでも、構成単位(a0)中の R^2 、 R^4 が脂環式基を有し、且つ該脂環式基が上述した酸解離性基となることが好ましい。構成単位(a0)は酸発生能を有する構成単位であるため、該構成単位(a0)中に併せて酸解離性基を有することで、異なる構成単位に酸発生能と酸解離性基をそれぞれ有する場合よりも、解像性・ラフネス等のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好になる。

【 0 1 0 6 】

($A1'$)成分において、構成単位(a0)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

($A1'$)成分中、構成単位(a0)の割合は、当該($A1'$)成分を構成する全構成単位の合計に対し、0.1~80モル%であることが好ましく、0.5~60モル%であることがより好ましく、1~50モル%であることがさらに好ましく、1.5~40モル%が特に好ましい。下限値以上とすることによりLWR、解像性等のリソグラフィ特性や、レジストパターン形状が良好となり、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 1 0 7 】

(構成単位(a1))

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

40

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

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

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基($-SO_3H$)等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に $-OH$ を含有する極性基(以下、 OH 含有極性基ということがある。)が好ましく、カルボキシ基または水酸基がより好ましい。

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

「酸解離性基」は、露光により(A')成分から発生する酸の作用により、少なくともも

50

、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基である。酸解離性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。結果、(A1')成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、アルカリ現像プロセスを適用する場合であれば、相対的に、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する。他方、溶剤現像プロセスを適用する場合であれば、有機溶剤を含有する有機系現像液に対する溶解性が減少する。

【0108】

構成単位(a1)における酸解離性基としては、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基などが広く知られている。

10

【0109】

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、カルボキシ基が形成されることによって、(A1')成分の極性が増大する。

20

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基」という。

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

【0110】

ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

「脂肪族分岐鎖状酸解離性基」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。

30

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

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

【0111】

「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。

40

「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、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン

50

、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。

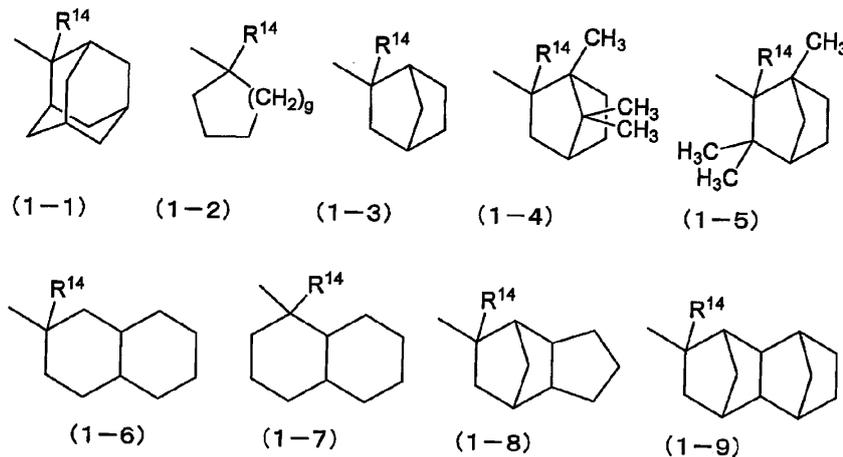
【0112】

脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には、下記一般式(1-1)~(1-9)で示す基の様な、2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

また、脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、下記一般式(2-1)~(2-6)で示す基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第3級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

【0113】

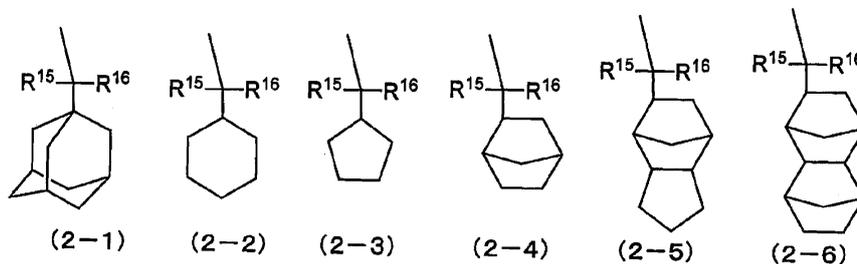
【化26】



[式中、 R^{14} はアルキル基であり、 g は0~8の整数である。]

【0114】

【化27】



[式中、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ独立してアルキル基(直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1~5である)を示す。]

【0115】

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

10

20

30

40

50

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、イソプロピル基又はtert-ブチル基であることが最も好ましい。

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

R¹⁵～R¹⁶のアルキル基としては、R¹⁴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のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基が挙げられる。

10

【0116】

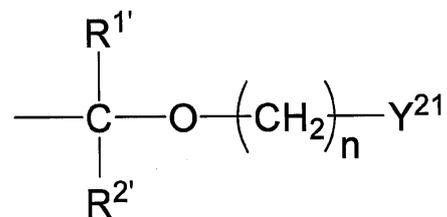
「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基が形成されることによって(A1')成分の極性が増大する。

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

20

【0117】

【化28】



... (p1)

30

[式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Y²¹は炭素数1～5のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0118】

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

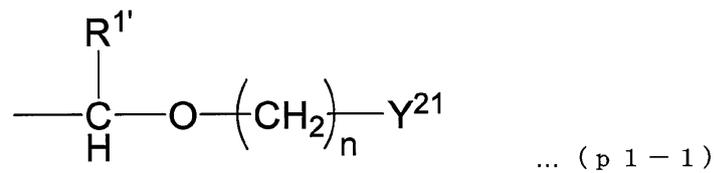
R^{1'}、R^{2'}の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

40

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。

【0119】

【化29】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y^{21} は上記と同様である。]

【0120】

Y^{21} の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられる。

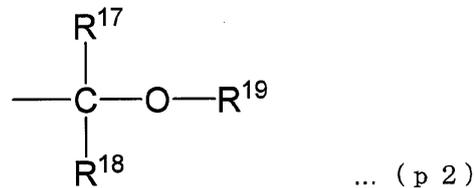
Y^{21} の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環または多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

【0121】

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

【0122】

【化30】



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

【0123】

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

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

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

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

また、上記式においては、 R^{17} 及び R^{19} が、それぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状

10

20

30

40

50

のアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基）であって R¹⁹ の末端と R¹⁷ の末端とが結合していてもよい。

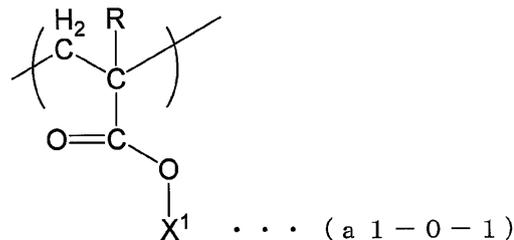
この場合、R¹⁷ と R¹⁹ と、R¹⁹ が結合した酸素原子と、該酸素原子および R¹⁷ が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4 ~ 7 員環が好ましく、4 ~ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0124】

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

【0125】

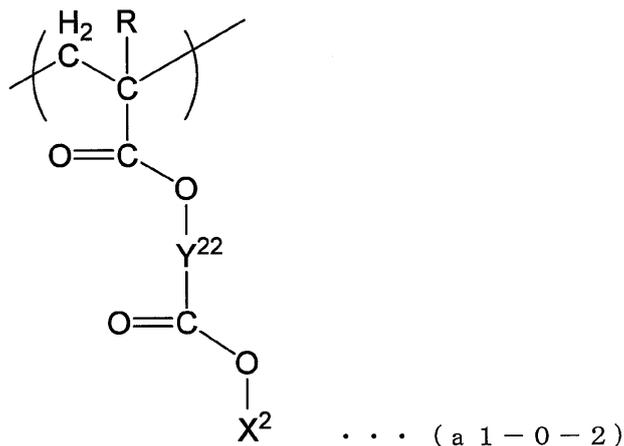
【化31】



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

【0126】

【化32】



[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を示し、X² は酸解離性基を示し、Y²² は 2 価の連結基を示す。]

【0127】

一般式 (a1-0-1) において、R の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記同様である。

X¹ は、酸解離性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基、アセタール型酸解離性基などを挙げることができ、第 3 級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

【0128】

一般式 (a1-0-2) において、R の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、上記 位の炭素原子に結合していてもよい置換基の炭素数 1

10

20

30

40

50

～ 5 のアルキル基または炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基と同様である。。

X^2 は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X^1 と同様である。

【 0 1 2 9 】

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

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

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。

10

【 0 1 3 0 】

$Y^{2,2}$ の炭化水素基における、前記脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

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

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

20

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、- C H (C H ₃) -、- C H (C H ₂ C H ₃) -、- C (C H ₃) ₂ -、- C (C H ₃) (C H ₂ C H ₃) -、- C (C H ₃) (C H ₂ C H ₂ C H ₃) -、- C (C H ₂ C H ₃) ₂ - 等のアルキルメチレン基；- C H (C H ₃) C H ₂ -、- C H (C H ₃) C H (C H ₃) -、- C (C H ₃) ₂ C H ₂ -、- C H (C H ₂ C H ₃) C H ₂ -、- C (C H ₂ C H ₃) ₂ - C H ₂ - 等のアルキルエチレン基；- C H (C H ₃) C H ₂ C H ₂ -、- C H ₂ C H (C H ₃) C H ₂ - 等のアルキルトリメチレン基；- C H (C H ₃) C H ₂ C H ₂ C H ₂ -、- C H ₂ C H (C H ₃) C H ₂ C H 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。

30

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。

【 0 1 3 1 】

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。

40

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

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

50

【0132】

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

10

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。

【0133】

$Y^{2,2}$ がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-A^R-O$ (酸素原子) $-B^R-$ (ただし、 A^R および B^R 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。)、または、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基とヘテロ原子を含む2価の連結基との組み合わせ等が挙げられる。置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、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、分岐鎖状、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が好ましい。

20

【0134】

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

$Y^{2,2}$ が $-A^R-O-B^R-$ である場合、 A^R および B^R 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。

【0135】

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

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

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

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

40

【0136】

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

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

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

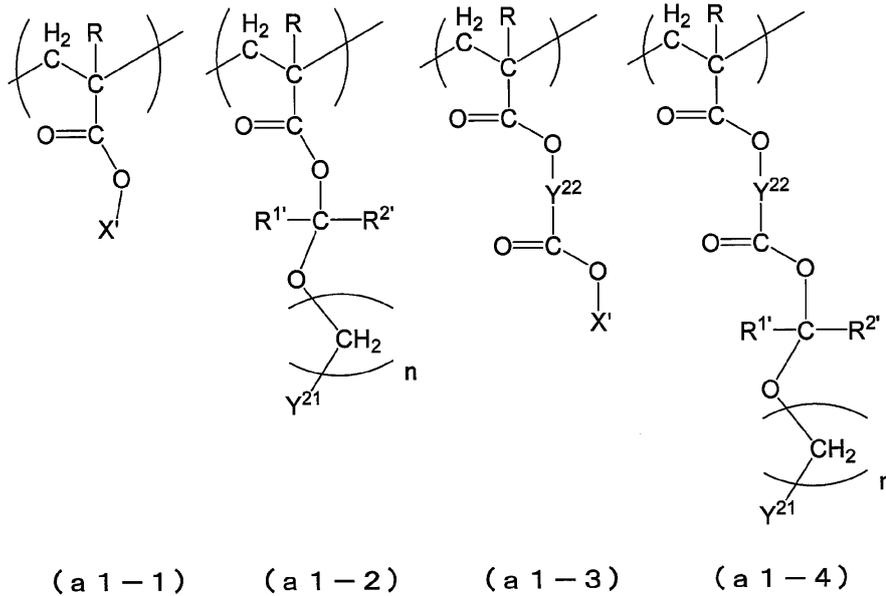
【0137】

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

50

【 0 1 3 8 】

【 化 3 3 】



10

[式中、 X' は第 3 級アルキルエステル型酸解離性基を表し、 Y^{21} 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； Y^{22} 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 1 3 9 】

前記式中、 X' は、前記 X^1 において例示した第 3 級アルキルエステル型酸解離性基と同様のものが挙げられる。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y^{21} としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性基」の説明において挙げた一般式 (p 1) における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y^{21} と同様のものが挙げられる。

30

Y^{22} としては、上述の一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y^{22} と同様のものが挙げられる。

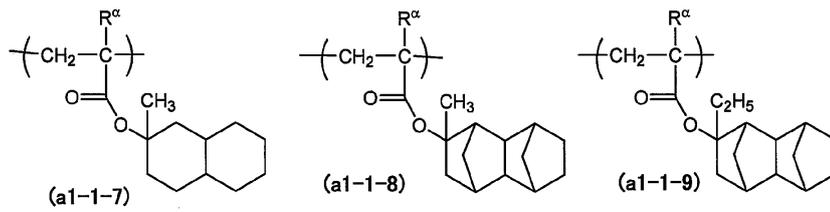
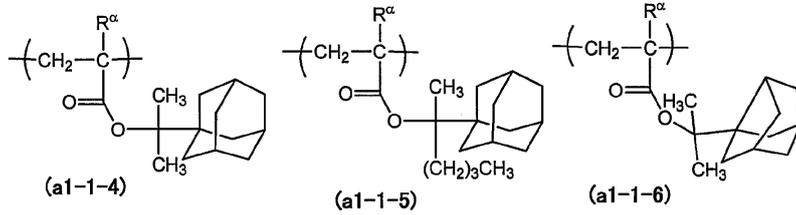
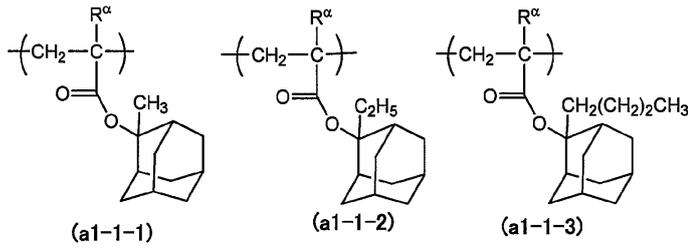
【 0 1 4 0 】

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 1 4 1 】

【化 3 4】

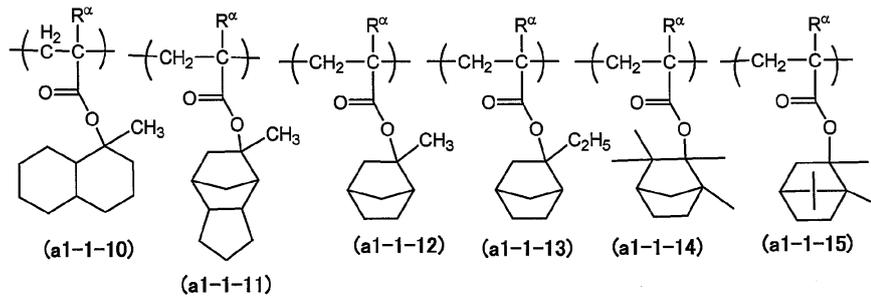


10

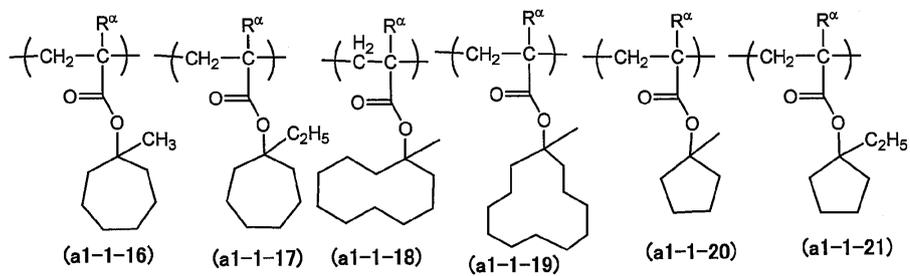
20

【 0 1 4 2 】

【化 3 5】



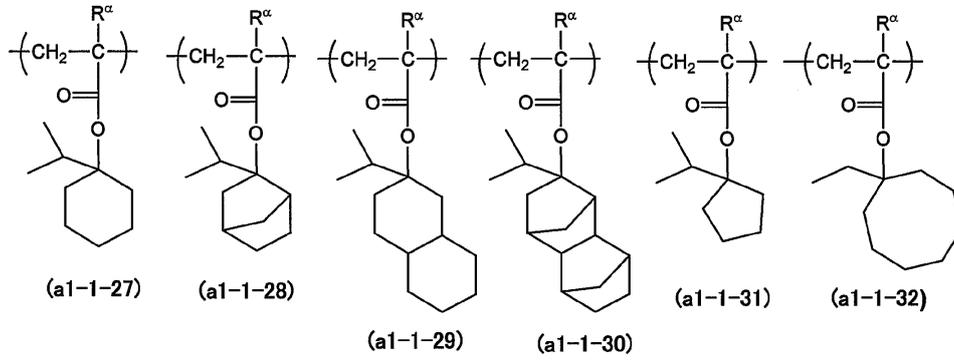
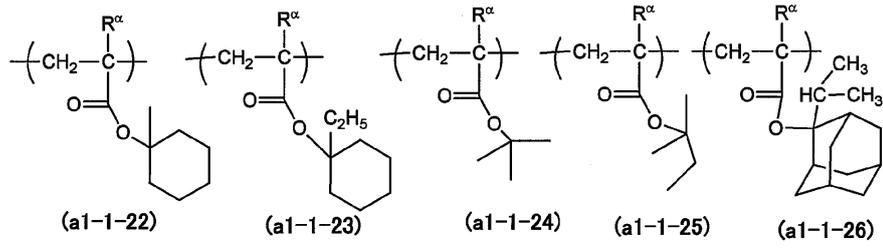
30



40

【 0 1 4 3 】

【化 3 6】

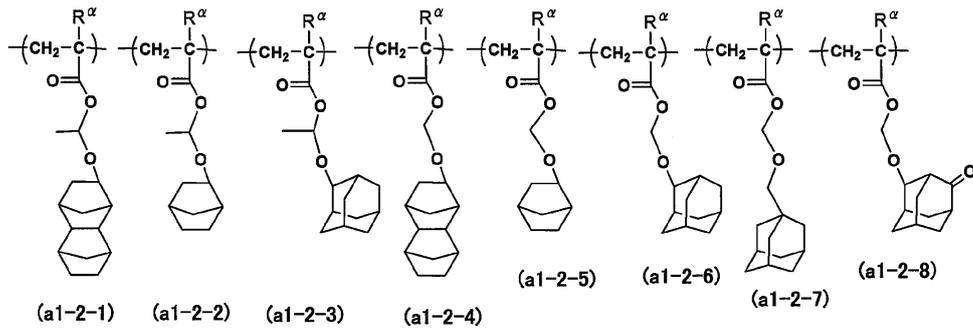


10

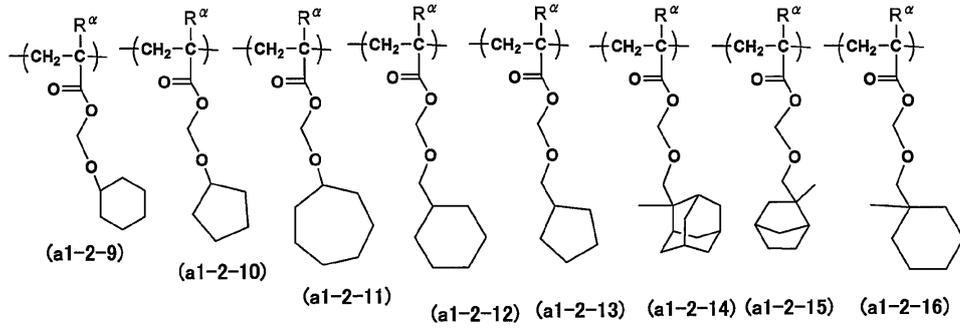
【 0 1 4 4 】

20

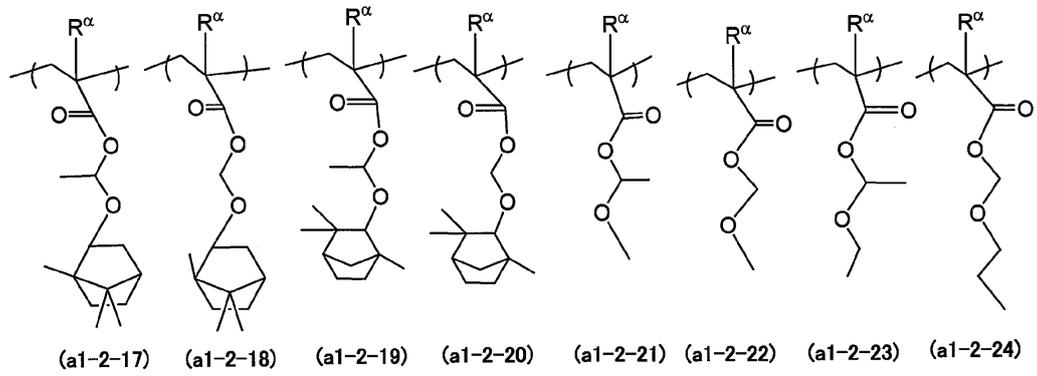
【化 3 7】



10



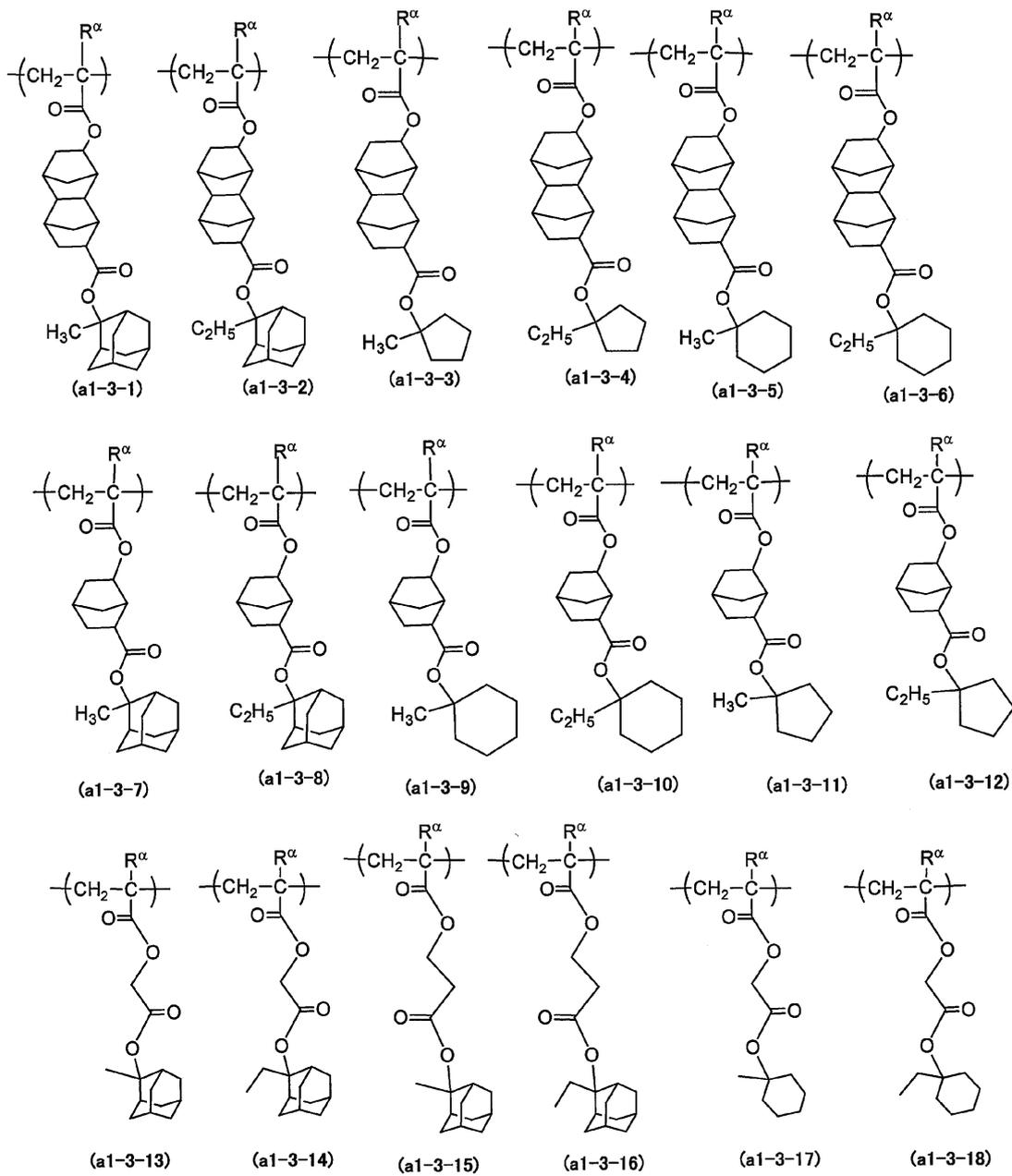
20



30

【 0 1 4 5 】

【化 3 8】



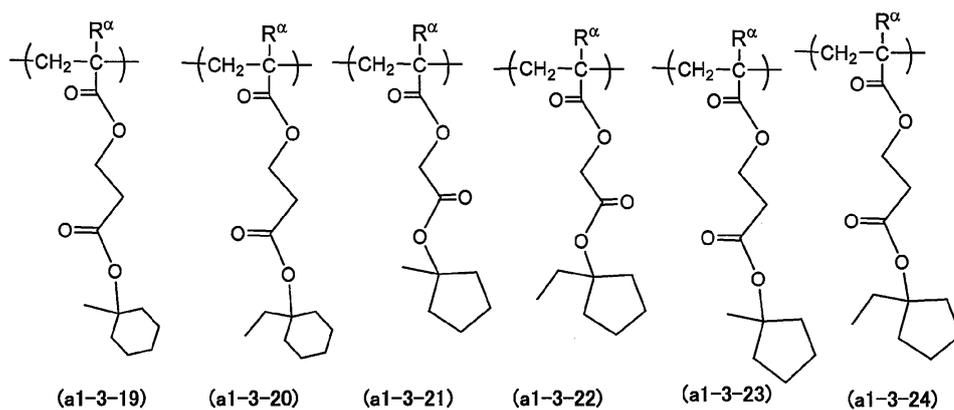
10

20

30

【 0 1 4 6 】

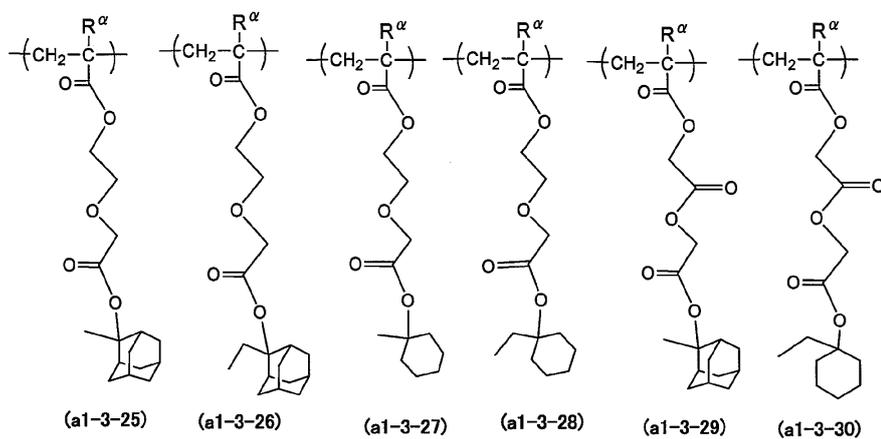
【化39】



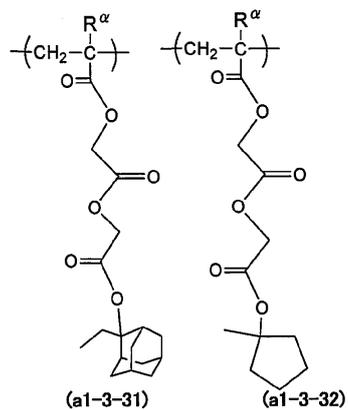
10

【0147】

【化40】



20

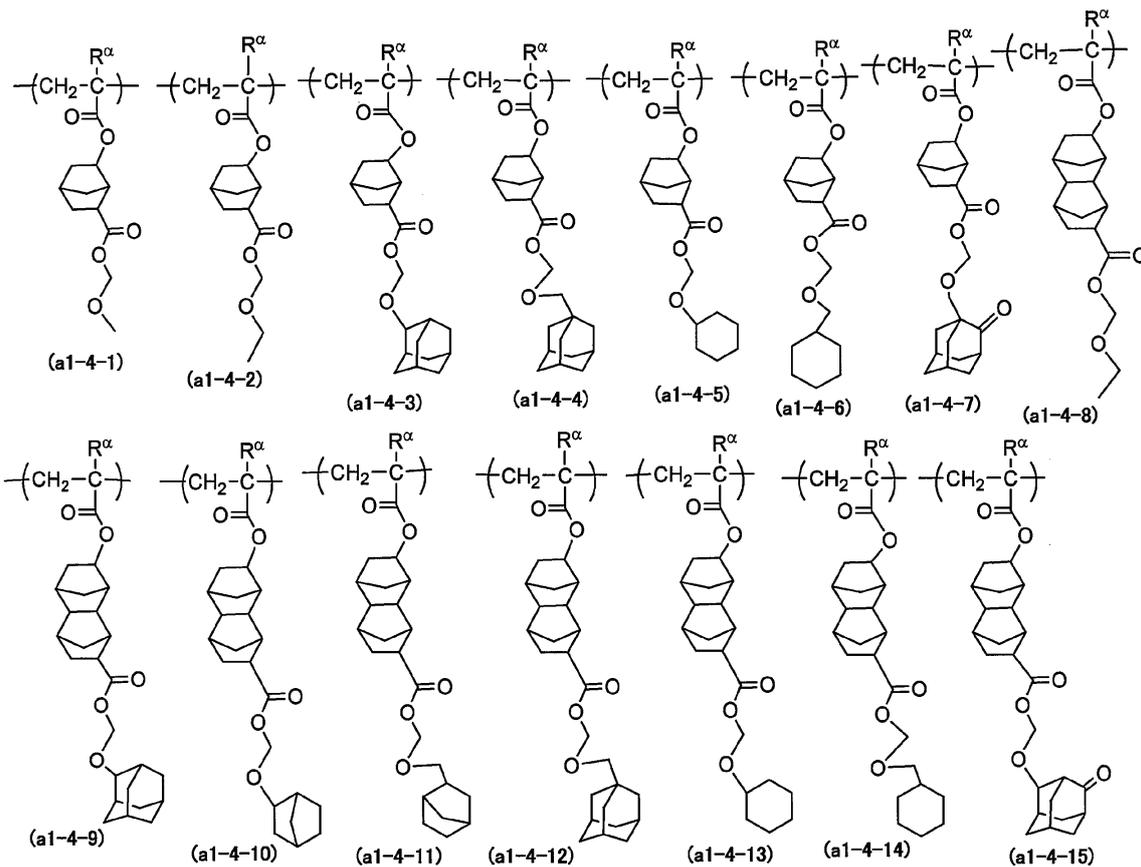


30

【0148】

40

【化 4 1】



10

20

【 0 1 4 9 】

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

その中でも、一般式 (a 1 - 1)、(a 1 - 2) または (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 4)、(a 1 - 1 - 2 0) ~ (a 1 - 1 - 2 3)、(a 1 - 2 - 1) ~ (a 1 - 2 - 2 4) および (a 1 - 3 - 2 5) ~ (a 1 - 3 - 2 8) からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

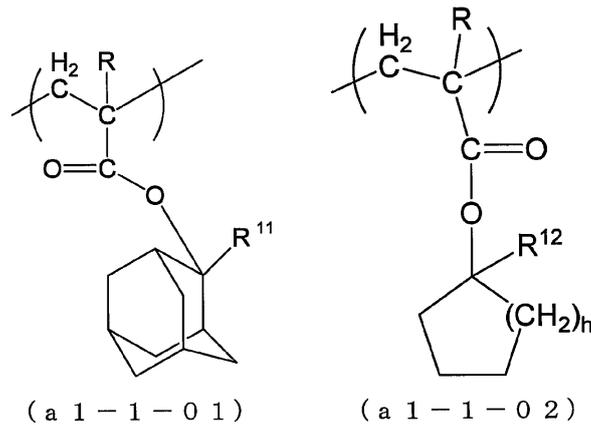
30

さらに、構成単位 (a 1) としては、特に式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 3) および (a 1 - 1 - 2 6) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 1) で表されるもの、式 (a 1 - 1 - 1 6) ~ (a 1 - 1 - 1 7)、式 (a 1 - 1 - 2 0) ~ (a 1 - 1 - 2 3) 及び (a 1 - 1 - 3 2) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 2) で表されるもの、式 (a 1 - 3 - 2 5) ~ (a 1 - 3 - 2 6) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 1) で表されるもの、式 (a 1 - 3 - 2 7) ~ (a 1 - 3 - 2 8) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 2)、又は式 (a 1 - 3 - 2 9) ~ (a 1 - 3 - 3 0) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 3) で表されるものも好ましい。

40

【 0 1 5 0 】

【化 4 2】



10

[式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し、 R^{11} は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R^{12} は炭素数1～7のアルキル基を示す。hは1～6の整数を表す。]

【0151】

一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。 R^{11} の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。

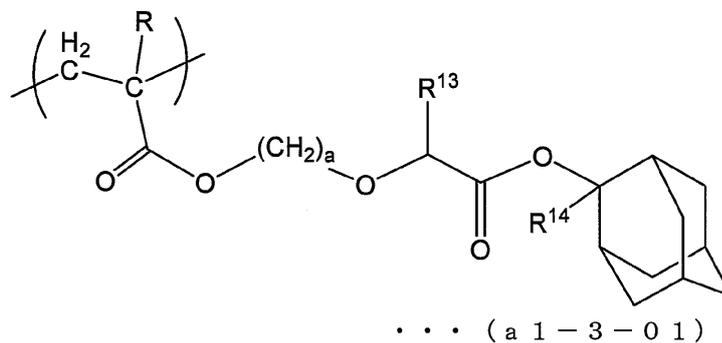
20

【0152】

一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。 R^{12} の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。hは、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

【0153】

【化 4 3】



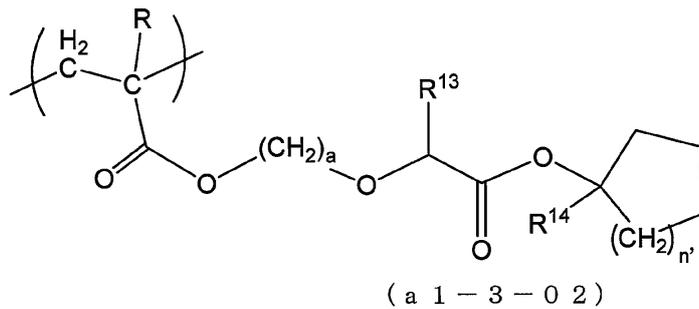
30

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

40

【0154】

【化44】

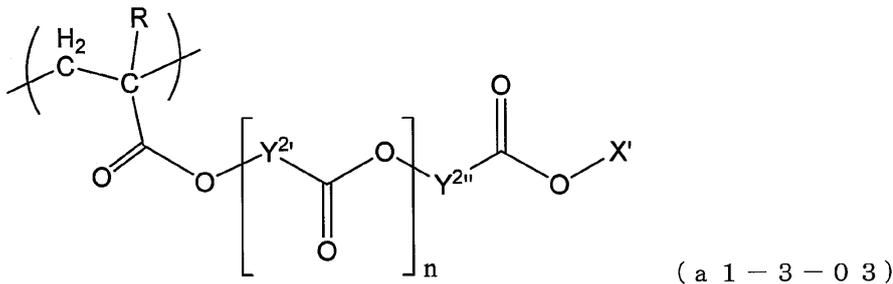


10

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；R¹⁴は前記同様であり、R¹³は水素原子またはメチル基であり、aは1～10の整数であり、n'は1～6の整数である。]

【0155】

【化45】



20

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

30

【0156】

前記一般式(a1-3-01)～(a1-3-03)において、Rについては上記と同様である。

R¹³は、水素原子が好ましい。

n'は、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

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

Y^{2'}、Y^{2''}における2価の連結基としては、前記一般式(a1-3)におけるY²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。

40

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

X'における酸解離性基は、前記と同様のものが挙げられ、第3級アルキルエステル型酸解離性基であることが好ましく、上述した環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基であることがより好ましく、中でも前記一般式(1-1)～(1-9)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。

50

【 0 1 5 7 】

(A 1 ') 成分において、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て用いてもよい。

【 0 1 5 8 】

(A 1 ') 成分中、構成単位 (a 1) の割合は、(A 1 ') 成分を構成する全構成単位に対し、5 ~ 9 0 モル % が好ましく、1 0 ~ 8 5 モル % がより好ましく、1 5 ~ 8 0 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【 0 1 5 9 】

(構成単位 (a 2))

構成単位 (a 2) は、 n 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、 $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位 (以下、構成単位 (a 2^S) という。)、及び、 m 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位 (以下、構成単位 (a 2^L) という。) からなる群から選択される少なくとも 1 種の構成単位である。

構成単位 (a 2) は、 $-SO_2-$ 含有環式基又はラクトン環式基を含むことにより、当該 (A 1 ') 成分を含有するレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液 (特にアルカリ現像プロセスの場合) との親和性を高める等により、リソグラフィ特性の向上に寄与する。

【 0 1 6 0 】

・ 構成単位 (a 2^S) :

構成単位 (a 2^S) は、 $-SO_2-$ 含有環式基を含み、 n 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

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

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

$-SO_2-$ 含有環式基は、炭素数が 3 ~ 3 0 であることが好ましく、4 ~ 2 0 であることが好ましく、4 ~ 1 5 であることがより好ましく、4 ~ 1 2 であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

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

該脂環式炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 2 0 であることが好ましく、3 ~ 1 2 であることがより好ましい。

該脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環

10

20

30

40

50

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

【 0 1 6 1 】

- S O₂ - 含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (= O)、- C O O R^{''}、- O C (= O) R^{''}、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

10

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。

20

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

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

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

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

30

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や、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン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。

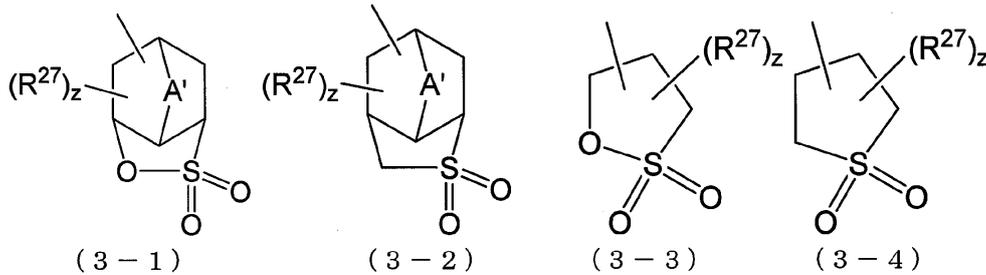
40

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

- S O₂ - 含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (3 - 1) ~ (3 - 4) で表される基が挙げられる。

【 0 1 6 2 】

【化46】



10

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

【0163】

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

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

20

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

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

z は 0 ~ 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

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

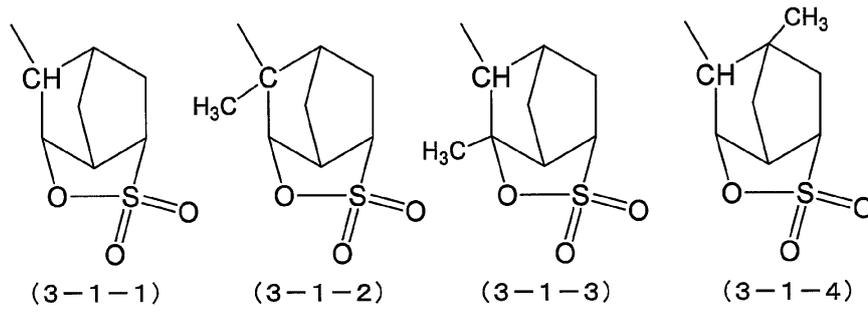
30

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

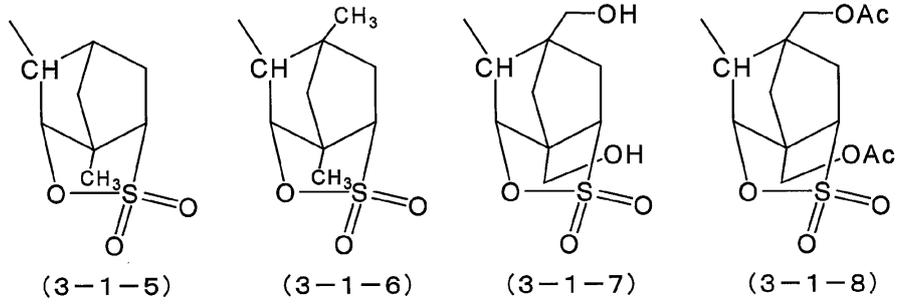
以下に、前記一般式(3-1)~(3-4)で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

【0164】

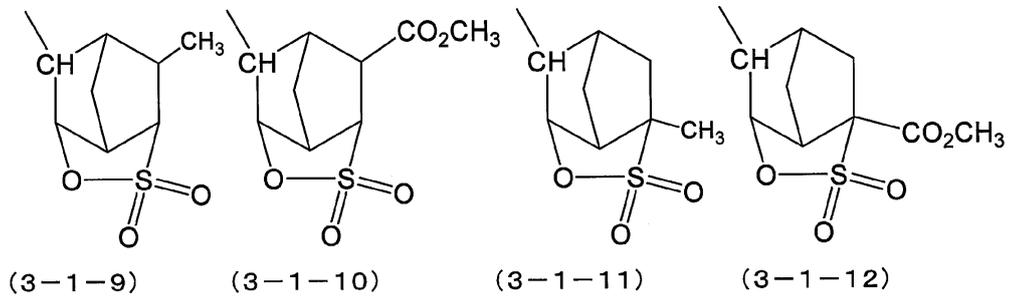
【化 4 7】



10



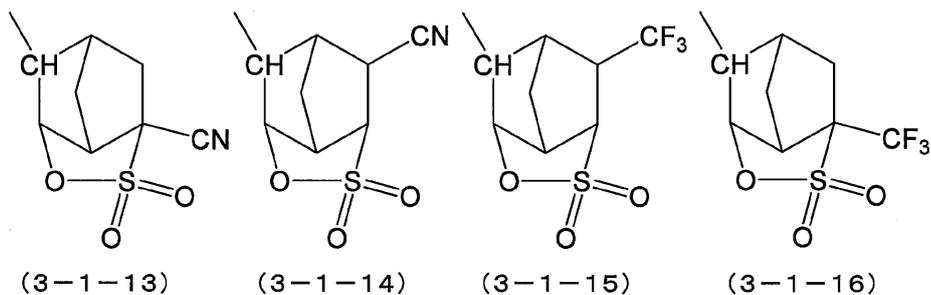
20



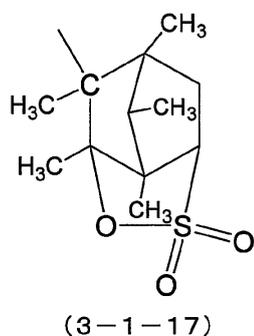
【 0 1 6 5 】

30

【化48】



10

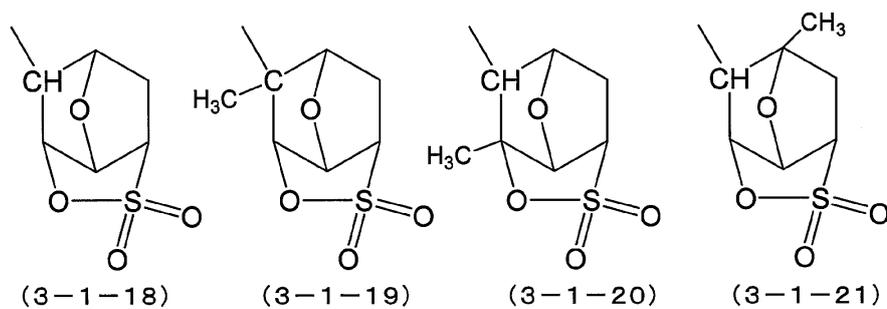


(3-1-17)

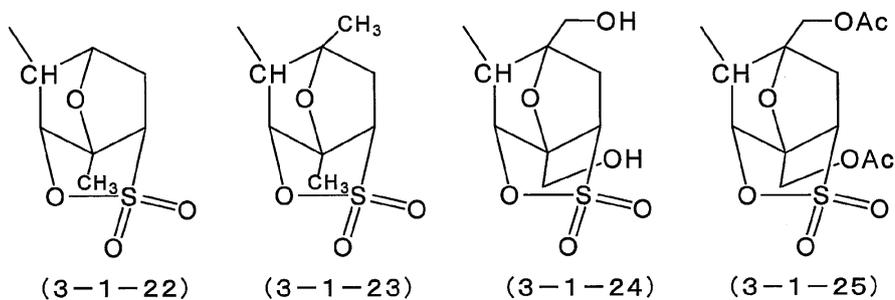
20

【0166】

【化49】



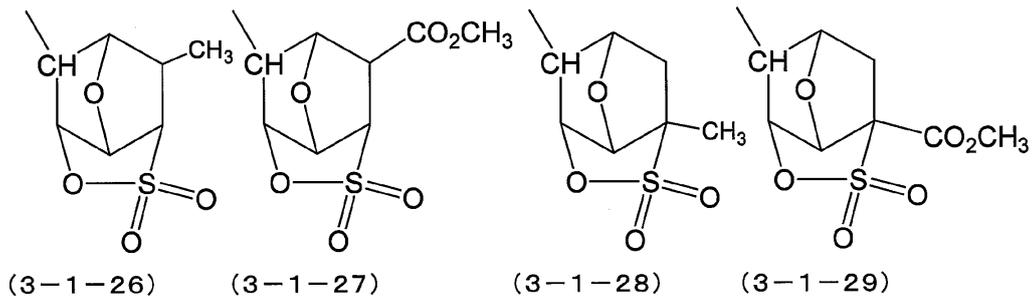
30



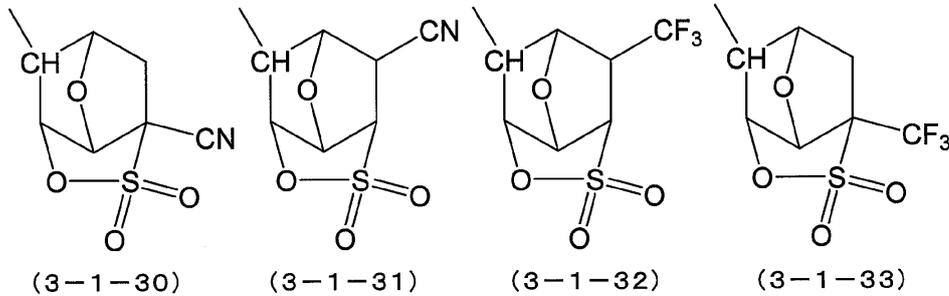
40

【0167】

【化50】



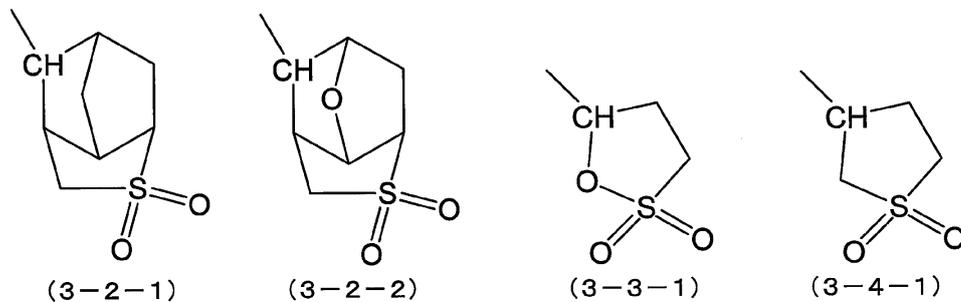
10



20

【0168】

【化51】



30

【0169】

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

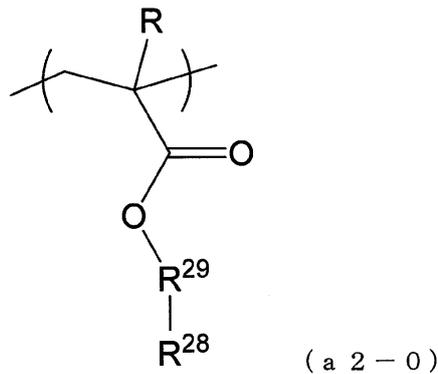
【0170】

構成単位(a²₅)の例として、より具体的には、下記一般式(a₂₋₀)で表される構成単位が挙げられる。

40

【0171】

【化52】



10

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

【0172】

式(a2-0)中、Rは前記と同様である。

R^{28} は、前記で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様である。

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

20

R^{29} における2価の連結基としては、特に限定されず、たとえば、前記式(a1-0-2)中の Y^{22} の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、またはエステル結合($-C(=O)-O-$)を含むものが好ましい。

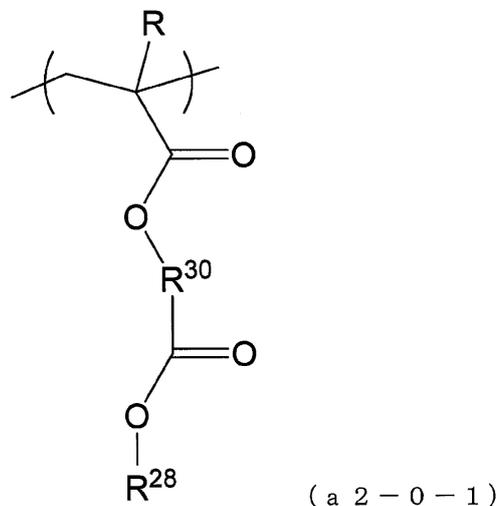
該アルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、前記 Y^{22} における脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

エステル結合を含む2価の連結基としては、特に、一般式： $-R^{30}-C(=O)-O-$ [式中、 R^{30} は2価の連結基である。] で表される基が好ましい。すなわち、構成単位(a2⁵)は、下記一般式(a2-0-1)で表される構成単位であることが好ましい。

30

【0173】

【化53】



40

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

【0174】

R^{30} としては、特に限定されず、たとえば、前記式(a1-0-2)中の Y^{22} の2

50

価の連結基と同様のものが挙げられる。

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

該直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、前記 Y^{22} の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、環状の脂肪族炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

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

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

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

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

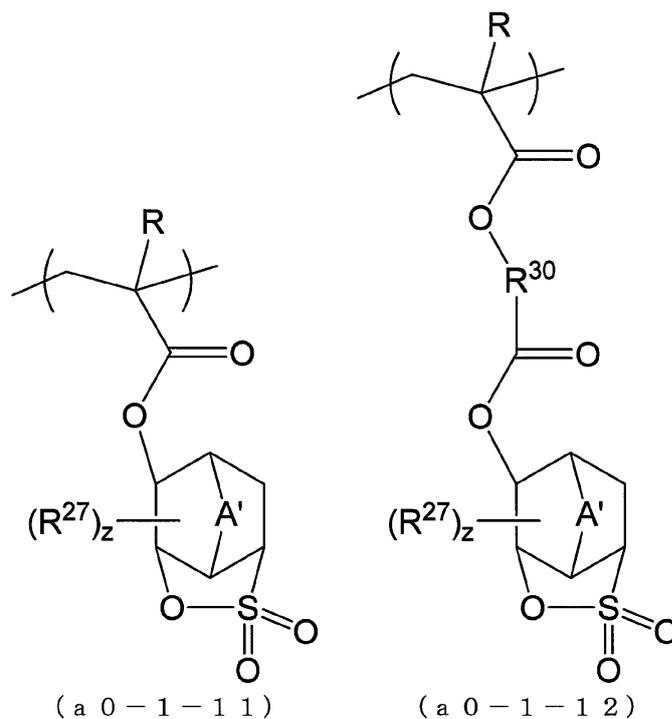
なかでも、式 $-A^R-O-C(=O)-B^R-$ で表される基が好ましく、 $-(CH_2)_{c1}-C(=O)-O-(CH_2)_{d1}-$ で表される基が特に好ましい。c1 は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。d1 は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。

【0175】

構成単位 ($a2^5$) としては、特に、下記一般式 ($a0-1-11$) または ($a0-1-12$) で表される構成単位が好ましく、式 ($a0-1-12$) で表される構成単位がより好ましい。

【0176】

【化54】



[式中、R、A'、 R^{27} 、z および R^{30} はそれぞれ前記と同じである。]

【0177】

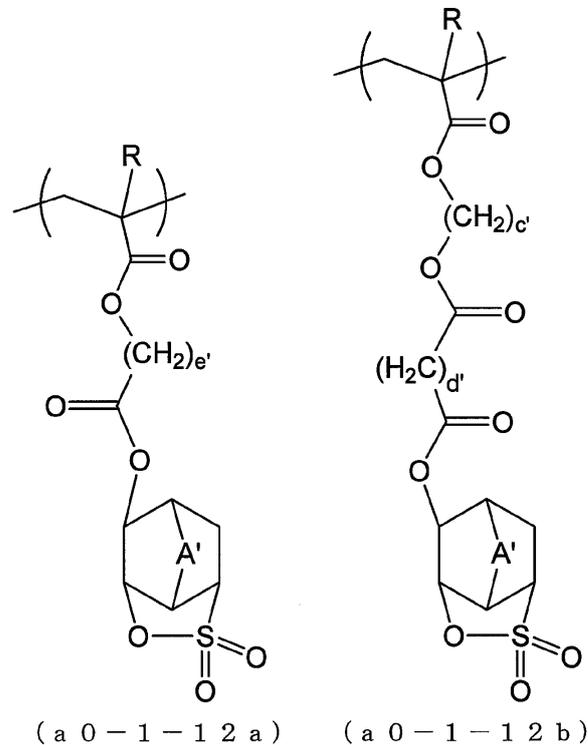
式 ($a0-1-11$) 中、A' はメチレン基、酸素原子 ($-O-$) または硫黄原子 ($-S-$) であることが好ましい。

R^{30} としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。 R^{30} における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。

式(a0-1-12)で表される構成単位としては、特に、下記一般式(a0-1-12a)または(a0-1-12b)で表される構成単位が好ましい。

【0178】

【化55】



10

20

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

30

【0179】

・構成単位(a2^L):

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

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

40

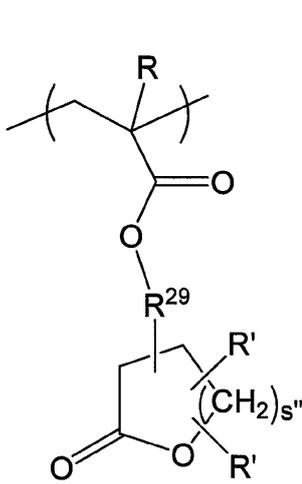
構成単位(a2^L)におけるラクトン環式基としては特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4~6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば-プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、-ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、-バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

構成単位(a2^L)の例としては、たとえば前記一般式(a2-0)中の R^{28} をラクトン含有環式基で置換したものが挙げられ、より具体的には、下記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

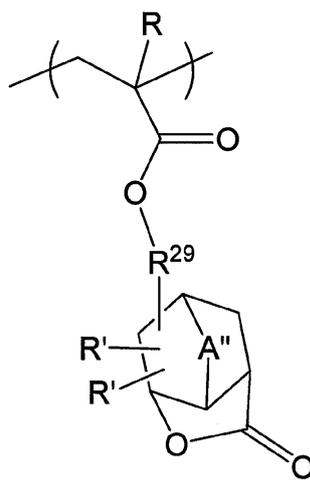
50

【 0 1 8 0 】

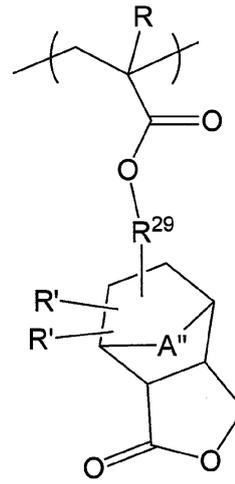
【 化 5 6 】



(a2-1)

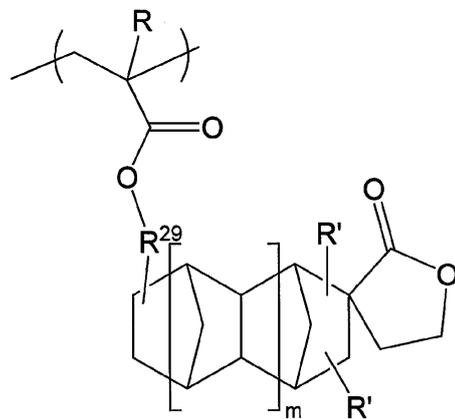


(a2-2)

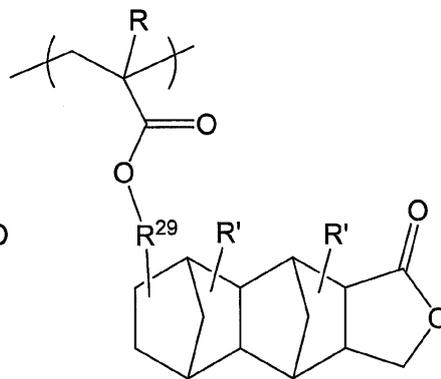


(a2-3)

10



(a2-4)



(a2-5)

20

30

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

【 0 1 8 1 】

一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは、前記同様である。

40

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

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

R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R''におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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

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

50

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

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

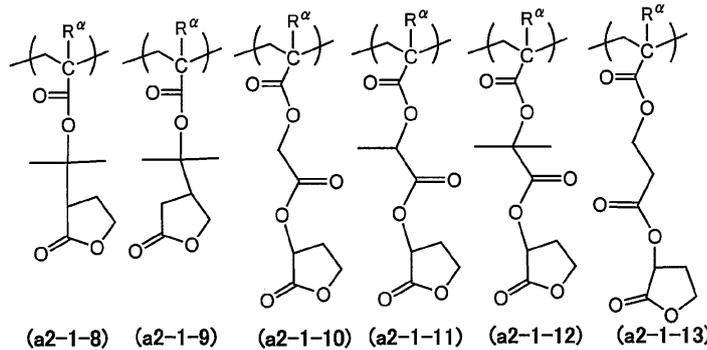
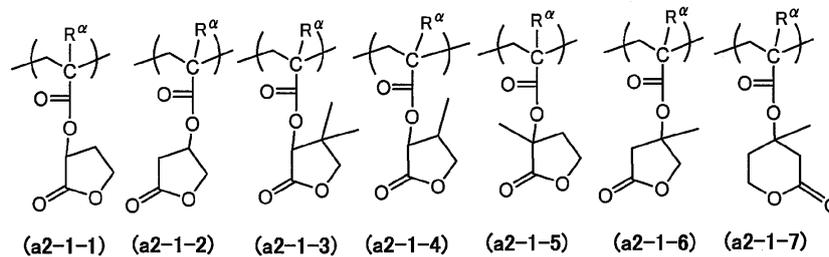
R²⁹は、前記一般式(a2-0)中のR²⁹と同様である。

式(a2-1)中、s''は1～2であることが好ましい。

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

【0182】

【化57】



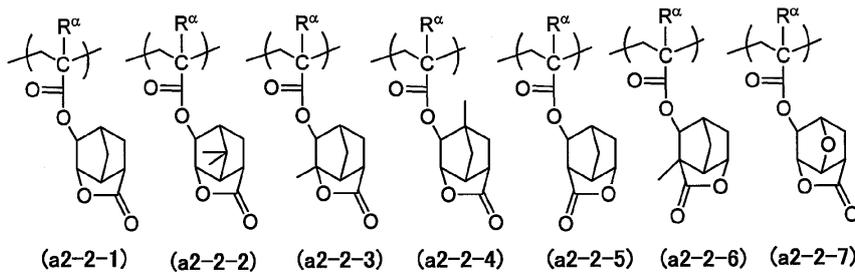
【0183】

10

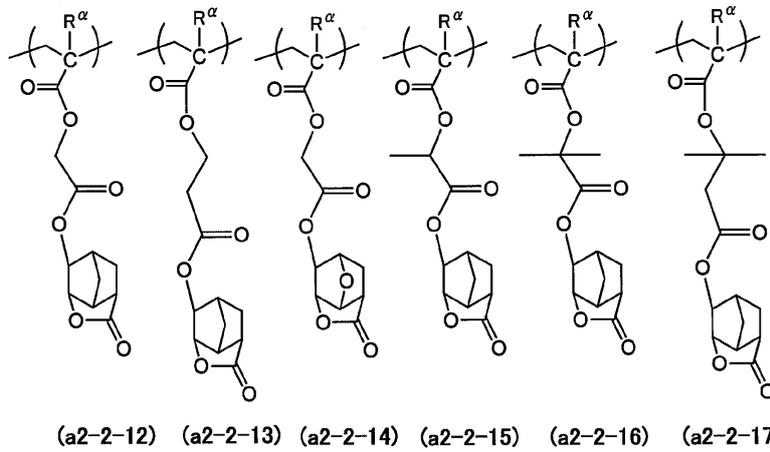
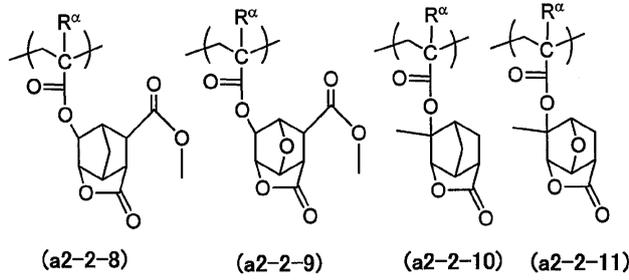
20

30

【化58】



10

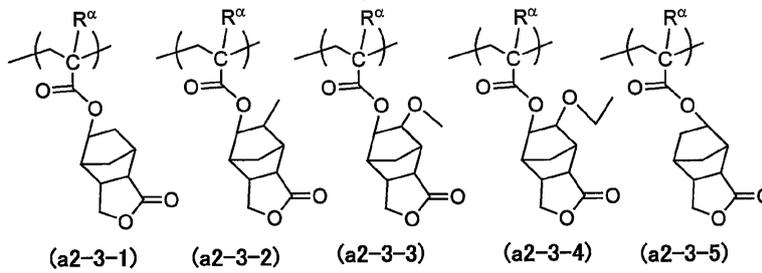


20

30

【0184】

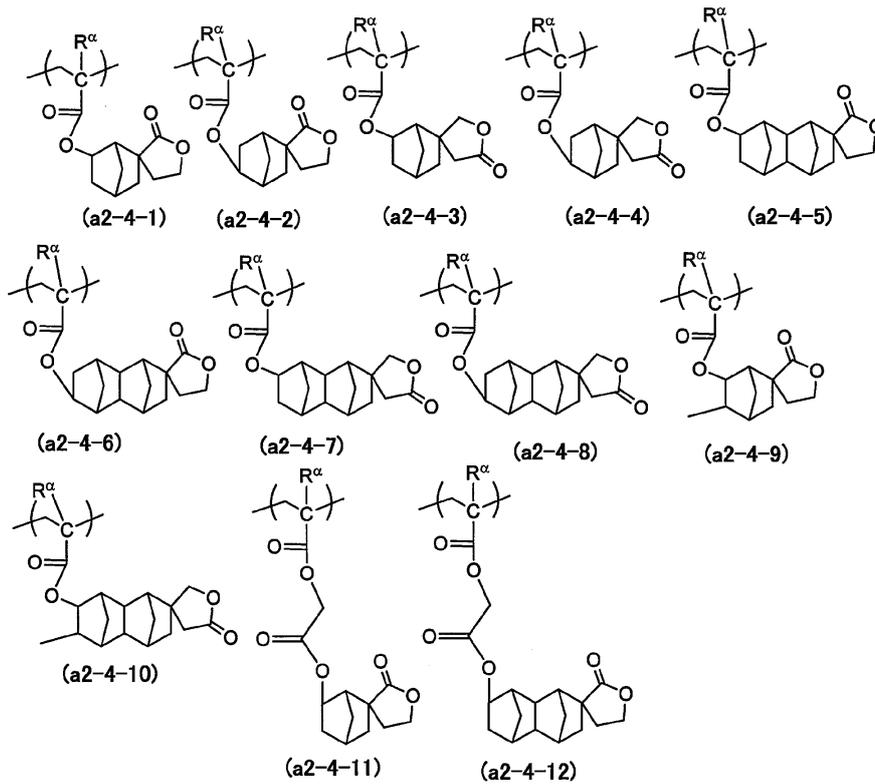
【化59】



40

【0185】

【化60】

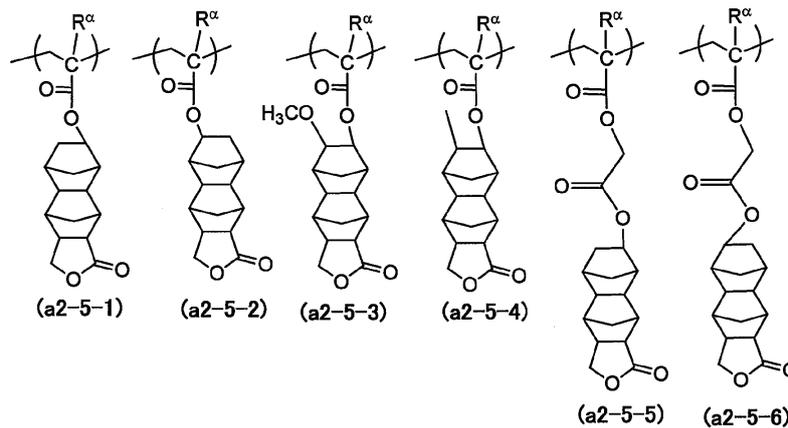


10

20

【0186】

【化61】



30

【0187】

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

なかでも、前記式 (a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-2-12)、(a2-2-14)、(a2-3-1)、(a2-3-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0188】

(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

40

50

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

【 0 1 8 9 】

(A 1 ') 成分が構成単位 (a 2) を含有する場合、(A 1 ') 成分中の構成単位 (a 2) の割合は、当該 (A 1 ') 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 8 0 モル% であることが好ましく、1 0 ~ 7 0 モル% であることがより好ましく、1 0 ~ 6 5 モル% であることがさらに好ましく、1 0 ~ 6 0 モル% が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、D O F、C D U 等の種々のリソグラフィー特性及びパターン形状が良好となる。

10

【 0 1 9 0 】

(構成単位 (a 3))

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

(A 1 ') 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A ') 成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与する。

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

20

脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 1 0 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 ~ 3 0 であることが好ましい。

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

30

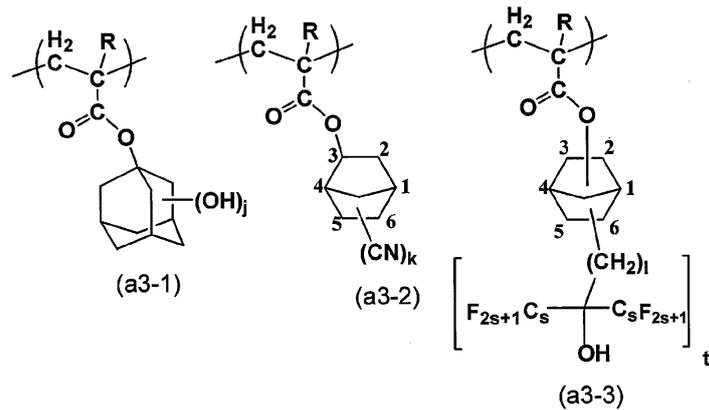
【 0 1 9 1 】

構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記式 (a 3 - 1) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 2) で表される構成単位、下記式 (a 3 - 3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

40

【 0 1 9 2 】

【化 6 2】



10

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

【0193】

式(a3-1)中、jは1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

20

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

【0194】

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。

【0195】

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

30

【0196】

構成単位(a3)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')成分が構成単位(a3)を含有する場合、(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に対し、1～50モル%であることが好ましく、3～45モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0197】

(その他の構成単位)

40

(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(a0)～(a3)以外の他の構成単位(以下、構成単位(a4)という。)を含んでいてもよい。

構成単位(a4)は、上述の構成単位(a0)～(a3)に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザ用、KrFエキシマレーザ用(好ましくはArFエキシマレーザ用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、スチレン単量体、ビニルナフタレン単量体から誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様の

50

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

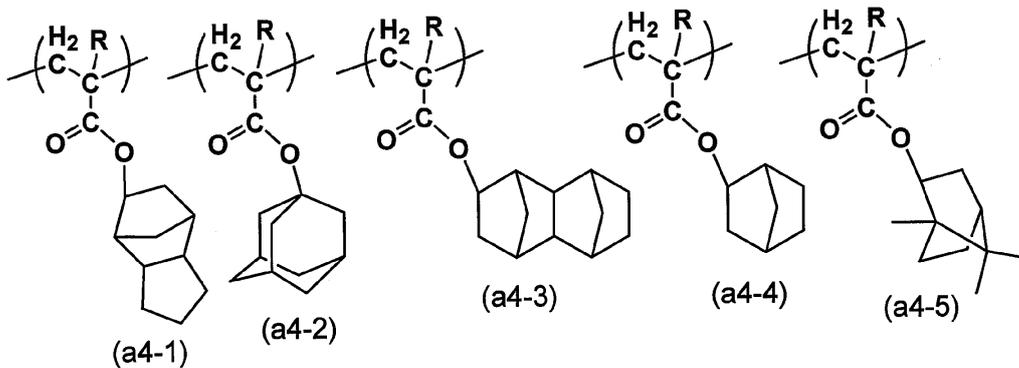
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

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

【0198】

【化63】

10



20

[式中、Rは前記と同じである。]

【0199】

構成単位(a4)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。

構成単位(a4)を(A1')成分に含有させる場合、構成単位(a4)の割合は、(A1')成分を構成する全構成単位の合計に対して、1～20モル%が好ましく、1～15モル%がより好ましく、1～10モル%がさらに好ましい。

30

【0200】

(A1')成分は、構成単位(a0)を有する構成単位であって、さらに、構成単位(a1)を有する共重合体であることが好ましい。

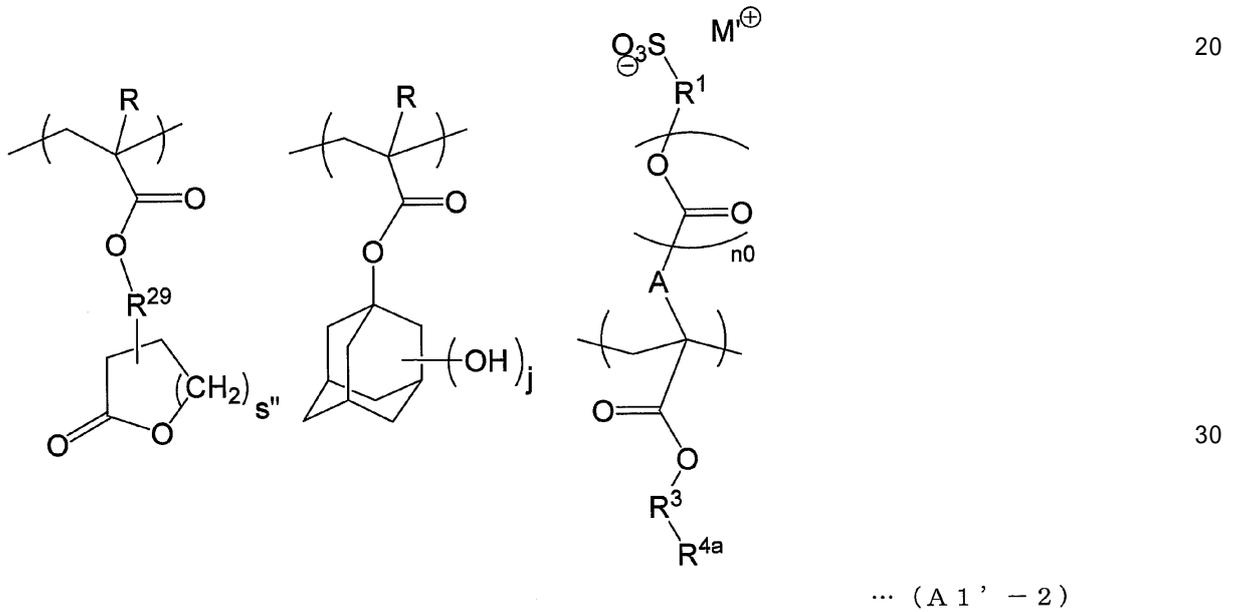
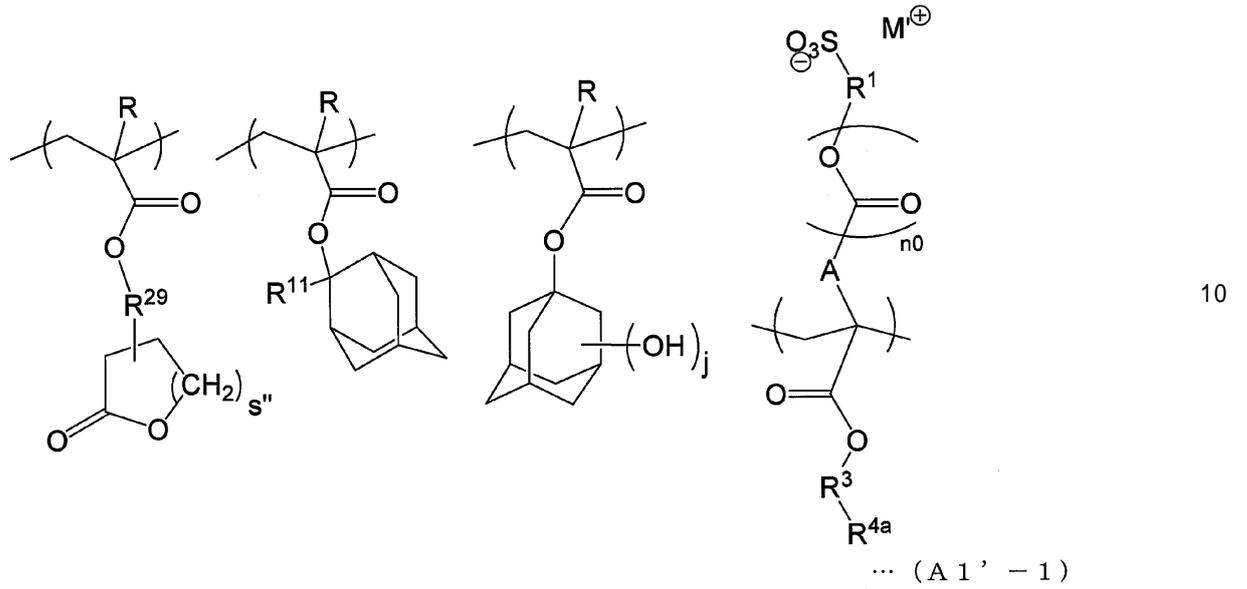
かかる共重合体としては、たとえば、構成単位(a0)及び(a1)からなる共重合体；構成単位(a0)、(a1)及び構成単位(a2)からなる共重合体；構成単位(a0)、(a1)及び(a3)からなる共重合体；構成単位(a0)、(a1)、(a2)及び(a3)からなる共重合体等が例示できる。

本発明において、(A1')成分としては、特に下記一般式(A1'-1)～(A1'-2)に示す構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。下記一般式中、R、R^{2g}、sⁿ、R^{1j}、j、R¹、A、R³、n⁰、M⁺はそれぞれ前記と同じである。R^{4a}は置換基を有していてもよい脂環式基であって、前記R⁴の置換基を有していてもよい脂環式基と同様である。式中に複数あるRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。なお、式(A1'-2)において、R^{4a}は酸解離性基である。

40

【0201】

【化 6 4】



【0202】

(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く、1000~50000が好ましく、1500~30000がより好ましく、2500~20000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

40

また、(A1')成分の分散度(Mw/Mn)は、特に限定されるものではなく、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。

【0203】

(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。

50

(A')成分中の(A1')成分の割合は、(A')成分の総質量に対し、25質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましく、75質量%がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、リソグラフィ特性等の効果が向上する。

【0204】

[(A2)成分]

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、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(以下「(A2)成分」という。)を含有してもよい。

(A2)成分としては、分子量が500以上2500未満であって、上述の(A1')成分の説明で例示したような酸解離性基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性基で置換されたものが挙げられる。

(A2)成分は、たとえば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

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

酸解離性基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

(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用いてもよい。

【0205】

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

上記のなかでも、(A')成分としては、(A1')成分を含有することが好ましい。

本発明のレジスト組成物1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。

【0206】

<任意成分・(B)成分>

本発明のレジスト組成物1は、さらに、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。)を含有していてもよい。

本発明のレジスト組成物1が(B)成分を含有する場合、(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

10

20

30

40

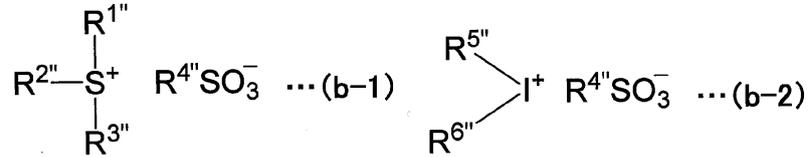
50

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。

【0207】

【化65】



10

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式 (b-1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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； $\text{R}^{4''}$ 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、またはアルケニル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

20

【0208】

式 (b-1)、(b-2) 中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は前記式 (c-1)、(c-2) 中の $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ と同じである。

【0209】

式 (b-1)、(b-2) 中、 $\text{R}^{4''}$ 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、またはアルケニル基を表す。

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

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。

30

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。

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

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。

40

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

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

前記 $\text{R}^{4''}$ 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。

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

【0210】

50

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式： $X - Q^1$ - [式中、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基であり、 X は置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。]で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 R^4 において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたもの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。

【0211】

$X - Q^1$ - で表される基において、 Q^1 は酸素原子を含む2価の連結基である。

Q^1 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、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ (式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。)等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ 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[$-CH_2-$]； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基[$-CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基(n -プロピレン基)[$-CH_2CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基[$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基[$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$]等が挙げられる。

Q^1 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、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

【0212】

$X - Q^1$ - 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、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

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

10

20

30

40

50

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

前者の例としては、前記アリア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アル基、前記アリア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アルアルキル基等が挙げられる。

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

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

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

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

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

【0213】

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。

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

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

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

【0214】

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

10

20

30

40

50

は分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基（アルキル基）としては、炭素数が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。

【0215】

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、プロベニル基（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-メチルプロベニル基、2-メチルプロ

ベニル基などが挙げられる。不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロベニル基が好ましい。

【0216】

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

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

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

【0217】

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。

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

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

10

20

30

40

50

【0218】

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、 $X - Q^1 - Y^0 -$ [式中、 Q^1 および X は前記と同じであり、 Y^0 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基である。] で表される基が好ましい。

$X - Q^1 - Y^0 -$ で表される基において、 Y^0 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^0 として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2$
 $CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF$
 $2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2$
 $CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)(CF_2CF_3)$
 $-$ ； $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$
 $-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CF_3)-$
 $-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)C$
 H_2CH_2- 、 $-CH_2CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH(CF_3)-$ 、
 $-C(CF_3)_2CH_2-$ ； $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2$
 $CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH$
 $2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2$
 $CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)$
 $-$ 等が挙げられる。

【0219】

Y^0 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、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF$
 $(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$
 $-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)$
 $)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ ； $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2C$
 F_2- 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ ； $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF$
 $2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 等を挙げることができる。

これらの中でも、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、又は CH
 $2CF_2CF_2-$ が好ましく、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-CF_2CF_2CF_2-$
 $-$ がより好ましく、 $-CF_2-$ が特に好ましい。

【0220】

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。

【0221】

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

10

20

30

40

50

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-スルホネート等のアルキ
 ルスルホネート、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芳香族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

【0222】

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。

【0223】

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。

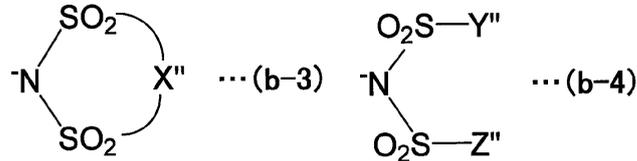
【0225】

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)。

【0226】

【化67】

10



[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。]

20

【0227】

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。

30

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。

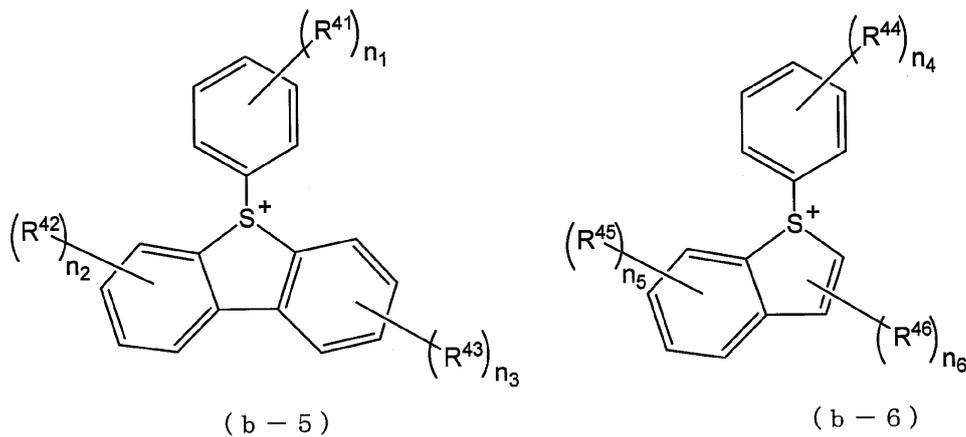
【0228】

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。

40

【0229】

【化 6 8】



10

[式中、 $R^{41} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、 n_6 は 0 ~ 2 の整数である。]

【0230】

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

20

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

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

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

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

30

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

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

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_6 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

【0231】

式 (b - 5) または (b - 6) で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 (b - 1) または (b - 2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 ($R^4 \text{SO}_3^-$) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式 (b - 3) 又は (b - 4) で表されるアニオン部等が挙げられる。

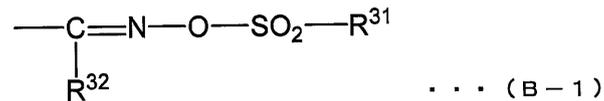
40

【0232】

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。

【0233】

【化69】



[式(B-1)中、R³¹、R³²はそれぞれ独立に有機基を表す。]

【0234】

R³¹、R³²の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子(たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等)を有していてもよい。

10

R³¹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。

20

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

30

R³¹としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

R³²の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状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。R³²のアルキル基、アリール基としては、前記R³¹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。

R³²としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1~8のアルキル基、または炭素数1~8のフッ素化アルキル基が好ましい。

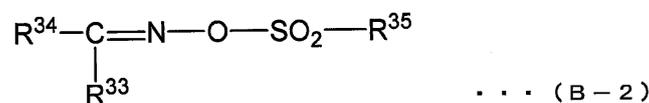
【0235】

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

40

【0236】

【化70】

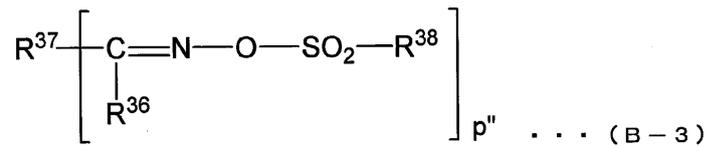


[式(B-2)中、R³³は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴はアリール基である。R³⁵は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

50

【 0 2 3 7 】

【 化 7 1 】



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

10

【 0 2 3 8 】

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

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

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

20

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

R³⁴のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

30

R³⁵の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R³⁵としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R³⁵におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、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。

【 0 2 3 9 】

前記一般式(B-3)において、R³⁶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R³³の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

40

R³⁷の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記R³⁴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。

R³⁸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R³⁵の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

。

p''は、好ましくは2である。

【 0 2 4 0 】

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

50

キシイミノ) - ベンジルシアニド、 - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)
 - ベンジルシアニド、 - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 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イミノ)
 - ベンジルシアニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロベンジルシ
 アニド、 - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 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イミノ) - 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イミノ) - 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イミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 - (ベンゼン
 スルホニルオキシイミノ) - 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イミノ) - ベンジルシアニド、 - [(p - トルエンスルホニルオ
 キシイミノ) - 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
 ホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 - (トシルオキシイ
 ミノ) - 4 - チエニルシアニド、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 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イミノ) - 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イミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセ
 トニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 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イミノ) - 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イミノ) - 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イミノ) - エチルアセトニトリル、 - (プ
 ロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスル
 ホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホ
 ニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 - (シクロヘキシルスルホ
 ニルオキシイミノ) - 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
 イミノ) - 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
 イミノ) - 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イ
 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イミノ) -
 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イミノ) -
 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イミノ) - 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イミノ) - フェニル
 アセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセト
 ニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリ
 ル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセト
 ニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリ
 ル、 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げら
 れる。

また、特開平 9 - 2 0 8 5 5 4 号公報 (段落 [0 0 1 2] ~ [0 0 1 4] の [化 1 8]
 ~ [化 1 9]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 0 4 / 0
 7 4 2 4 2 号パンフレット (6 5 ~ 8 6 頁目の Example 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 2 4 1 】

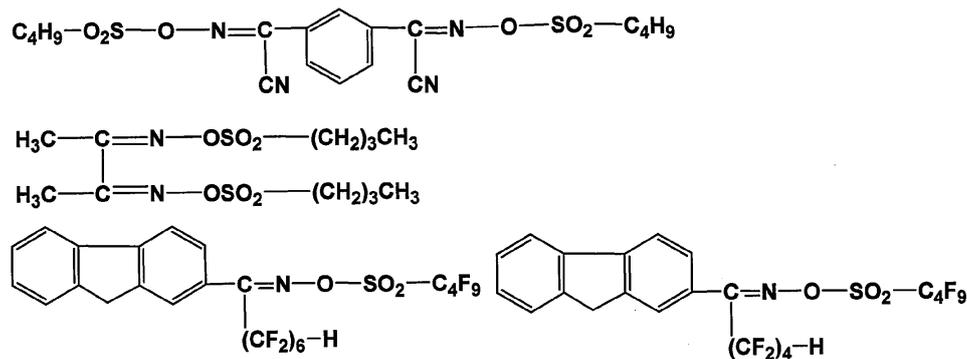
10

20

30

40

【化72】



10

【0242】

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

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

20

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

【0243】

(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。2種以上を組み合わせる場合、前記式(b1)~(b8)のいずれかで表されるアニオン部を有する酸発生剤と、d-カンファー-10-スルホネート等のアルキルスルホネートを有する酸発生剤とを組み合わせ用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物1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またはd-カンファー-10-スルホネート等のアルキルスルホネート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。

【0244】

<任意成分・(D)成分>

本発明のレジスト組成物1においては、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物成分(D)(以下「(D)成分」という。)を含有することが好ましい。

この(D)成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(A')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よい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

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

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリーソプロパノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-ペンチルアミン又はトリ-n-オクチルアミンが特に好ましい。

【0245】

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。

【0246】

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

【0247】

また、(D)成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

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

【0248】

(D)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(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。

【0249】

<(E)成分>

レジスト組成物1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

10

20

30

40

50

性等の向上の目的で、有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及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、たとえば、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、これらの中でもホスホン酸が特に好ましい。

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

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

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

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

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分としては、有機カルボン酸が好ましく、サリチル酸が特に好ましい。

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

【0250】

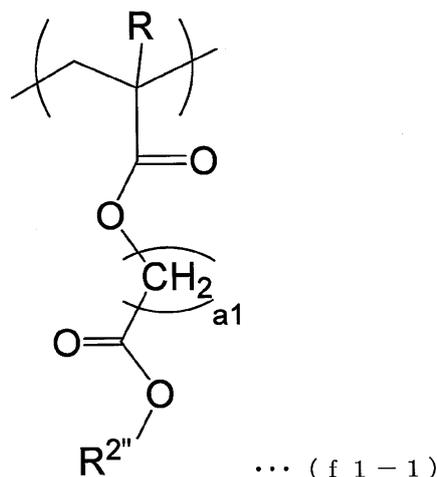
<(F)成分>

レジスト組成物には、レジスト膜に撥水性を付与するために、フッ素添加剤(以下、「(F)成分」という。)を含有させることができる。(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(F)成分としてより具体的には、下記式(f1-1)で表される構成単位を有する重合体が挙げられ、下記式(f1-1)で表される構成単位のみからなる重合体(ホモポリマー);下記式(f1-1)で表される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体;下記式(f1-1)で表される構成単位と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式(f1-1)で表される構成単位と共重合される前記構成単位(a1)としては、前記式(a1-1-32)で表される構成単位が好ましい。

【0251】

【化73】



10

20

30

40

50

[式中、R は前記同様であり、 a_1 は 1 ~ 5 の整数であり、 $R^{2'}$ はフッ素原子を含む有機基である。]

【0252】

式 (f 1 - 1) 中、 $R^{2'}$ はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基 (好ましくは直鎖状のアルキル基) の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換された基が挙げられる。

なかでも、 $R^{2'}$ としては、「 $-(CH_2)_o-CF_3$ 」で表される基が好ましい (式中、 o は 1 ~ 3 の整数である) 。

式 (f 1 - 1) 中、 a_1 は 1 ~ 5 の整数であって、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

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

(F) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(F) 成分は、(A') 成分 100 質量部あたり 0.1 ~ 10 質量部の割合で用いられる。

【0253】

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、たと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。

【0254】

< (S) 成分 >

レジスト組成物 1 は、レジスト組成物に配合される成分を有機溶剤 (以下「(S) 成分」という。) 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。

(S) 成分は、たとえば、 γ -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。

【0255】

(S) 成分は、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。

なかでも、 γ -ブチロラクトン、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)、乳酸エチル (

10

20

30

40

50

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く、1 : 9 ~ 9 : 1 の範囲内とすることが好ましく、2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲内とすることがより好ましい。

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 - 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、前者と後者との質量比が好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5とされる。

さらに、(S)成分として、その他には、P G M E A とシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、質量比が好ましくはP G M E A : シクロヘキサノン = 95 ~ 5 : 10 ~ 90とされる。

【0256】

上記本発明の第三の態様のレジスト組成物(レジスト組成物1)は、解像性、LWR、E Lマージン等の種々のリソグラフィ特性及びレジストパターン形状に優れたものである。

上記効果が得られる理由は明らかではないが、レジスト組成物1は、露光により酸を発生する構成単位(a0)が基材である(A')成分内に含有されることで(A')成分と共にレジスト膜内で均一に分布し、露光部では該構成単位(a0)から均一に酸が発生することで、露光部の(A')成分中の酸分解性基が均一に開裂し、上記効果が得られると考えられる。

【0257】

酸発生剤

本発明の第四の態様の酸発生剤は、M⁺が有機カチオンである上記第一の態様の化合物からなる。本発明の第四の態様の酸発生剤の説明は、前記第一の態様の化合物のうち、M⁺が有機カチオンである化合物の説明と同様である。

本発明の第四の態様の酸発生剤は、レジスト組成物の酸発生剤として好適に用いることができる。

【0258】

レジスト組成物2

本発明の第五の態様のレジスト組成物(以下、「レジスト組成物2」ということがある。)は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)(以下「(A)成分」という。)及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、「(B)成分」という。)を含有し、(B)成分が前記第四の態様の酸発生剤(B1)、すなわち、M⁺が有機カチオンである前記第一の態様の化合物からなる酸発生剤(B1)を含有する。

【0259】

<(A)成分>

(A)成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている有機化合物を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0260】

本発明のレジスト組成物2がアルカリ現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成する「アルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物」である場合、(A)成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。

かかるアルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物は、露光により(B)成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露

10

20

30

40

50

光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

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

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

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

架橋剤成分としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤、メラミン系架橋剤などを用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、1~50質量部であることが好ましい。

【0261】

本発明のレジスト組成物2が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型パターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物である場合、(A)成分としては、酸の作用により極性が増大する基材成分(A0)(以下「(A0)成分」という。)を用いることが好ましい。(A0)成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

アルカリ現像プロセスを適用する場合、該(A0)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型パターンが形成できる。

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

【0262】

本発明のレジスト組成物2において、(A)成分は、酸の作用により極性が増大する基材成分((A0)成分)であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物2は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型となり、溶剤現像プロセスにおいてネガ型となる

化学増幅型レジスト組成物であることが好ましい。

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

【0263】

[(A1)成分]

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

本発明において、(A1)成分としては、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位を有するものが好ましい。

10

本発明のレジスト組成物2においては、特に、(A1)成分が、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、さらに、 $-SO_2-$ 含有環式基を含み、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、及びラクトン含有環式基を含み、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位(a2)を有することが好ましい。

20

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、又は構成単位(a1)及び(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含み、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合しているもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、上記構成単位(a1)~(a3)に該当しない構成単位(a4)を有していてもよい。

構成単位(a1)~(a4)としては、上記第三の態様のレジスト組成物1における構成単位(a1)~(a4)と同様である。また、(A1)成分は、構成単位(a0)を必須構成として含有しない以外は、前記(A1')成分と同様である。

30

【0264】

[(A2)成分]

(A2)成分は、上記第三の態様のレジスト組成物1の(A2)成分と同様である。

【0265】

<(B)成分>

[(B1)成分]

本発明のレジスト組成物2において、(B)成分は、上記第四の態様の酸発生剤(B1)(以下「(B1)成分」という。)を含有する。

(B1)成分は、上記第一及び第四の態様と同様である。

40

【0266】

(B1)成分としては、1種を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。

本発明のレジスト組成物において、(B)成分中の(B1)成分の含有割合は、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、100質量%でもよい。

下記(B2)成分と組み合わせる場合の(B)成分中の(B1)成分の含有割合は、50~95質量%であることが好ましく、60~85質量%であることがより好ましい。(B2)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またはd-カンファー-10-スルホネート等のアルキルスルホネートをアニオン

50

とするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

【0267】

〔(B2)成分〕

本発明のレジスト組成物は、(B)成分として、上記(B1)成分に加えて、必要に応じて上記(B1)成分に該当しない酸発生剤成分(以下「(B2)成分」という。)を含有してもよい。

(B2)成分としては特に限定されるものではないが、例えば、上記第三の態様のレジスト組成物1において、任意成分の(B)成分として挙げた酸発生剤のうち、(B1)成分に該当しないものが挙げられる。

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

10

【0268】

本発明のレジスト組成物2における(B)成分全体の総含有量は、(A)成分100質量部に対し、1~70質量部が好ましく、3~60質量部がより好ましく、5~50質量部が最も好ましい。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。

【0269】

本発明のレジスト組成物2は、任意成分として、上記第三の態様のレジスト組成物1と同様に、(D)成分、(E)成分、(F)成分を含有していてもよく、(S)成分に溶解されて製造されてもよい。(D)成分、(E)成分、(F)成分、(S)成分としては、

20

【0270】

上記本発明の第五の態様のレジスト組成物(レジスト組成物2)は、解像性、LWR、ELマージン等のリソグラフィ特性やパターン形状に優れたものである。

上記効果が得られる理由は明らかではないが、レジスト組成物2は、第四の態様の酸発生剤の(S)成分への溶解性や、(A)成分との良好な相互作用により、レジスト膜内均一性の向上や、露光により発生する酸の拡散長制御が可能になるため、良好なリソグラフィ特性が得られるものと考えられる。

【0271】

レジストパターン形成方法

30

本発明の第六の態様のレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記第三の態様のレジスト組成物(レジスト組成物1)又は第五の態様のレジスト組成物(レジスト組成物2)を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

具体的には、上記のようなレジスト組成物を用いて、例えば、以下のようなレジストパターン形成方法により、レジストパターンを形成することができる。

まず支持体上に、前記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(PAB))を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施し、これに例えば電子線描画機などにより、電子線(EB)を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80~150の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施す。次いで、これを現像処理する。

40

アルカリ現像プロセスの場合は、アルカリ現像液、例えば0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いてアルカリ現像処理を行う。

また、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を用いて現像処理を行う。この有機溶剤としては、(A)成分(露光前の(A)成分)を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられ、なかでもエステル系溶剤が好ましい。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。

50

上記の様に本発明のレジスト組成物は、コンタクトホールパターン形成において重用される溶剤現像プロセス用ネガ型レジスト組成物とした際に、該コンタクトホールパターンが逆テーパ状となることを効果的に防ぐことができるため、溶剤現像プロセスにおいて用いられることが好ましい。

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

その後は乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

【0272】

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

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

【0273】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EB又はEUVに対してより有効であり、ArFエキシマレーザーに対して特に有効である。

【0274】

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

液浸露光では、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）することによって実施できる。

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

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

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

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

10

20

30

40

50

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。

【実施例】

【0275】

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。

なお、本実施例において、NMRによる分析において、¹H-NMRの化学シフト基準物質はテトラメチルシラン(TMS)である。

【0276】

【合成例1・化合物(0)の合成】

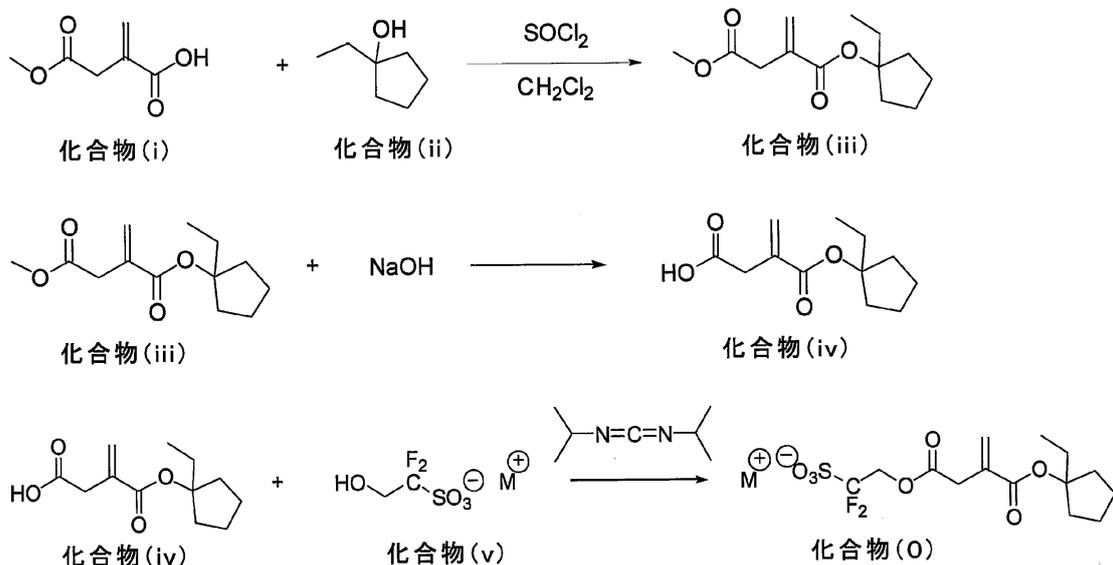
窒素雰囲気下、三口フラスコに化合物(i)を10g及びジクロロメタン100gを添加した。そこへトリエチルアミンを14.74gを滴下した。5分間攪拌した後、塩化チオニル8.25gを滴下した。その後2時間攪拌した後、化合物(ii)9.50gのジクロロメタン9.50g溶液をFeedした。室温にて14時間攪拌した後、1% HCl 100g溶液で水洗、乾燥した。その混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製することで化合物(iii)を8.33g得た。

上記反応により得られた化合物(iii)5gをメタノール15gに溶解させ、NaOH 0.83gの水50g溶液をFeedした。その後2時間攪拌後、20% HCl 4.17gをFeedした。その溶液にジクロロメタン50gを添加し、10分攪拌後有機溶媒層を回収した。その後、水50gで水洗を4回繰り返した。有機層をヘキサン500g滴下した得られた粉体を乾燥させることで化合物(iv)を3.76g得た。

上記反応により得られた化合物(iv)3gをジクロロメタン30gに溶解させ、化合物(v)を2.68g添加した。その懸濁液に、イソプロピルカルボジイミド3.2gをFeedした。室温で26時間反応させ、反応液をろ過し、得られた粉体をメチルエチルケトンで洗浄し、乾燥させることで、化合物(0)を含む混合物を6.25g得た。下記式中、M⁺はNa⁺である。

【0277】

【化74】



10

20

30

40

50

【0278】

[合成例2・化合物(1)の合成]

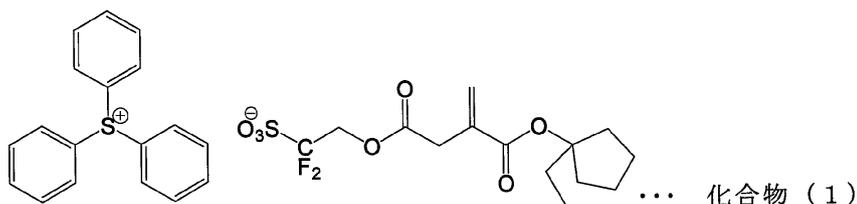
ナスフラスコへ、トリフェニルスルホニウムブロマイド3gに、ジクロロメタンを15g、及び純水15gを添加した。その後、上記合成例1で得られた化合物(0)3.77g、を添加し、2時間攪拌した。その後ジクロロメタン層で洗浄し、さらに中性になるまで純水(20.0g)で水洗を繰り返し、有機層を減圧下で濃縮することにより化合物(1)を白色固体として0.47g得た。得られた化合物(1)はNMR測定を行い、以下の結果より構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d6): (ppm) = 7.74 - 7.90 (m, 15H, ArH), 6.61 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.80 - 4.87 (t, 2H, CH₂), 3.41 (s, 2H, CH₂), 0.90 - 2.34 (m, 13H, Ethylcyclopentyl)

上記分析の結果から、得られた化合物(1)が、下記に示す構造を有することが確認できた。

【0279】

【化75】



【0280】

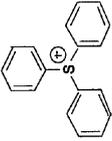
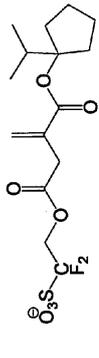
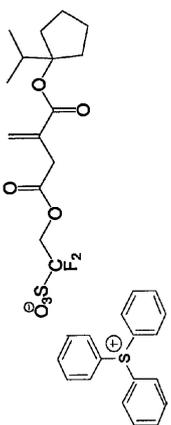
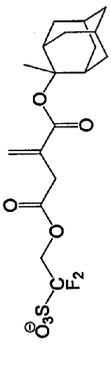
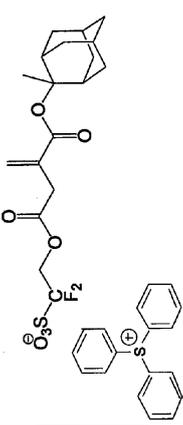
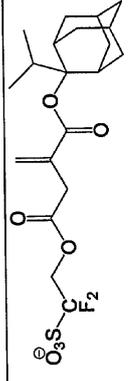
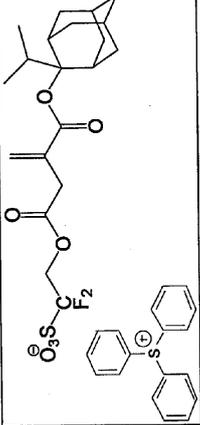
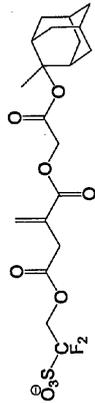
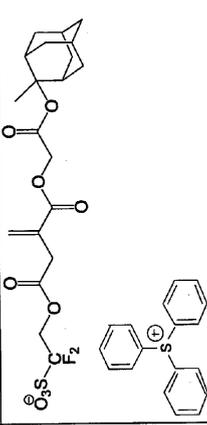
[合成例3～102]化合物2～101の合成

上記合成例2において、化合物(0)を上記合成例1と同様にして合成した以下の表1～26に示すアニオン(等モル量)に変更し、カチオンを表1～26に示すカチオン(等モル量)にそれぞれ変更して合成したこと以外は同様の操作を行った。これにより、表1～26に示す化合物2～101を得た。表中の「」は、上に示すカチオン又はアニオンと同じカチオンを用いたことを示す。

各化合物について、NMRによる分析を行い、その結果を表1～26に併記した。

【0281】

【表 1】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
2	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.69(s, 1H, CH), 5.45(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 3.36(s, 2H, CH ₂), 0.91-2.20(m, 15H, isopropyl cyclopentyl)			
3	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.71(s, 1H, CH), 5.76(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.44(s, 2H, CH ₂), 1.36-2.05(m, 17H, Methyl adamantan)	↑		
4	6.72(s, 1H, CH), 5.76(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.43(s, 2H, CH ₂), 1.05-2.16(m, 21H, isopropyl Adamantan)	↑		
5	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 5.50(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 4.49(s, 2H, CH ₂), 3.40(s, 2H, CH ₂), 1.59-2.21(m, 17H, Adamantan)	↑		

10

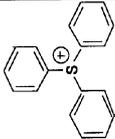
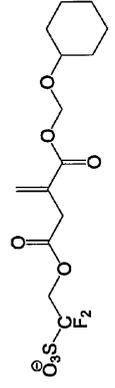
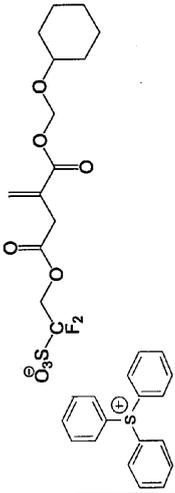
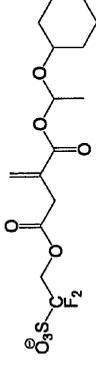
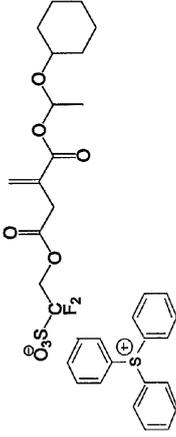
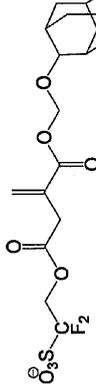
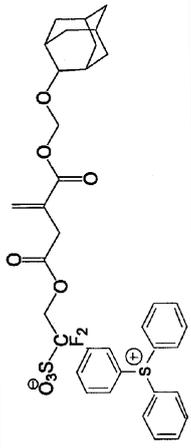
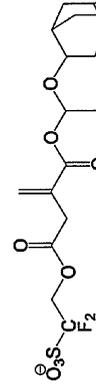
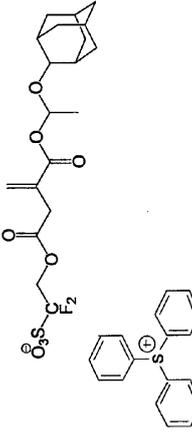
20

30

40

【 0 2 8 2 】

【表 2】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
6	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 5.81(s, 2H, CH ₂), 5.53(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 3.48(m, 1H, CH), 3.38(s, 2H, CH ₂), 1.00-2.81(m, 10H, Cyclohexyl)			
7	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.72(s, 1H, CH), 5.86(m, 1H, CH), 5.52(s, 1H, CH), 4.97-5.07(m, 2H, CH ₂), 3.56(m, 1H, CH), 3.38(s, 2H, CH ₂), 1.00-1.88(m, 13H, Cyclohexyl+CH ₃)	↑		
8	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 5.72(s, 2H, CH ₂), 5.53(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 3.32-3.38(m, 3H, CH ₂ +CH), 1.62-2.30(m, 14H, Adamantyl)	↑		
9	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.72(s, 1H, CH), 5.79(m, 1H, CH ₂), 5.52(s, 1H, CH), 4.97-5.04(m, 2H, CH ₂), 3.32-3.38(m, 3H, CH ₂ +CH), 1.73-2.30(m, 14H, Adamantyl), 1.13(d, 3H, CH ₃)	↑		

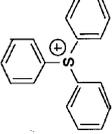
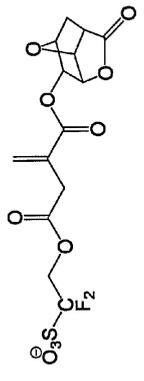
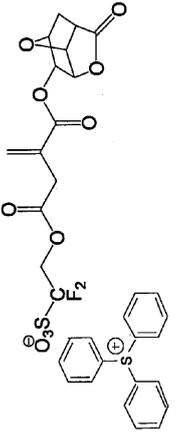
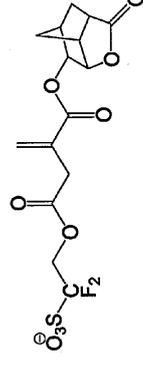
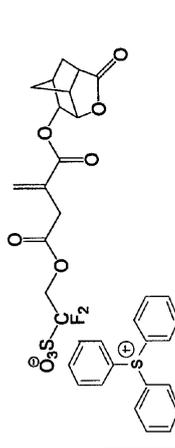
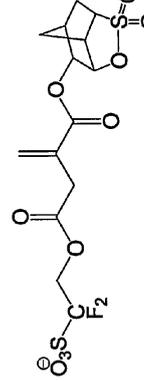
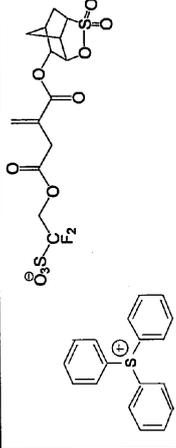
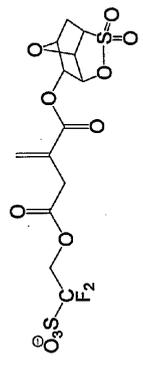
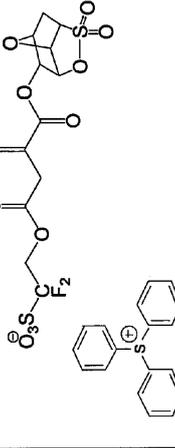
10

20

30

40

【表 3】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
10	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.78(s, 1H, CH), 5.50(s, 1H, CH), 5.35(s, 1H, CH), 5.23(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 4.57(s, 1H, CH), 4.27(s, 1H, CH), 3.42(s, 2H, CH ₂), 2.79(s, 1H, CH), 1.75-1.91(m, 2H, CH, CH)			
11	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 5.51(s, 1H, CH), 4.97-5.04(m, 3H, CH ₂ +CH), 4.83(s, 1H, CH), 3.38(s, 2H, CH ₂), 3.27(s, 1H, CH), 1.44-2.66(m, 6H, CH+CH+CH ₂ +CH ₂)	↑		
12	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 5.51(s, 1H, CH), 4.91-5.19(m, 4H, CH ₂ +CH ₂), 4.08(s, 1H, CH), 3.41(s, 2H, CH ₂), 1.53-3.31(m, 6H, CH+CH ₂)	↑		
13	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.78(s, 1H, CH), 5.50(s, 1H, CH), 5.41-5.47(m, 4H, CH+CH), 4.97-5.04(m, 3H, CH ₂ +CH), 4.80(m, 2H, CH ₂), 4.09(m, 1H, CH), 2.46-3.42(m, 4H, CH ₂ +CH+CH)	↑		

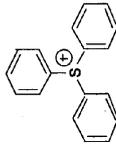
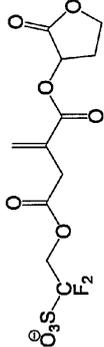
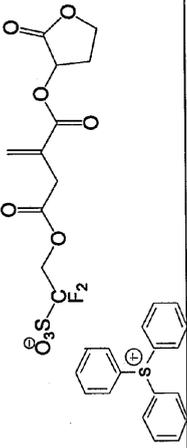
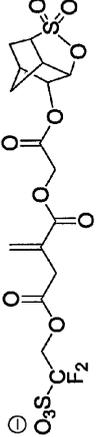
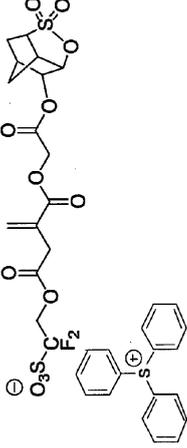
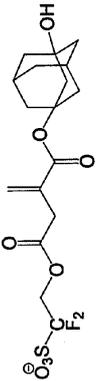
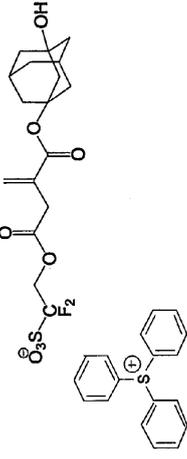
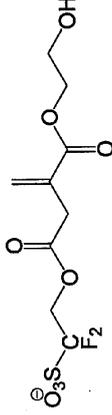
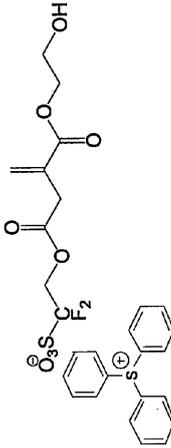
10

20

30

40

【表4】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
14	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.81(s, 1H, CH), 5.97(s, 1H, CH), 5.58(s, 1H, CH), 4.24-4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 4.48(m, 2H, CH+CH), 3.38(s, 2H, CH ₂), 2.51-2.93(m, 2H, CH+CH)			
15	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 5.50(s, 1H, CH), 5.17(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 4.74(s, 1H, CH), 4.39(s, 1H, CH), 3.96(s, 1H, CH), 1.50-3.40(m, 9H, Sultone+CH ₂)	↑		
16	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74-6.75(s, 1H, CH), 5.45(s, 1H, CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 4.34(s, 1H, OH), 3.35(s, 2H, CH ₂), 1.71-2.88(m, 14H, Adamantan)	↑		
17	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.74(s, 1H, CH), 6.16(m, 1H, OH), 5.53(s, 1H, CH), 4.93-5.10(m, 2H, CH ₂), 4.59-4.61(m, 2H, CH ₂), 3.91-3.97(m, 2H, CH ₂), 3.39(s, 2H, CH ₂)	↑		

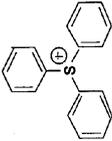
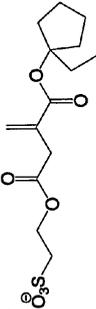
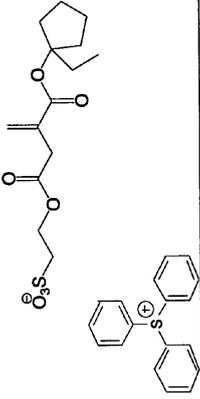
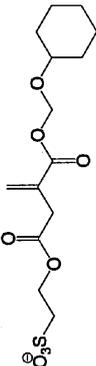
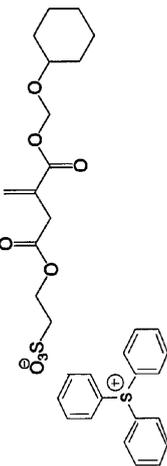
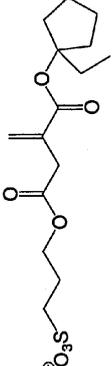
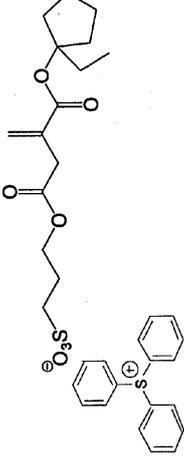
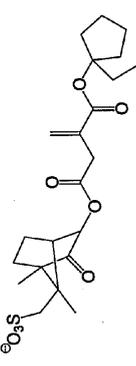
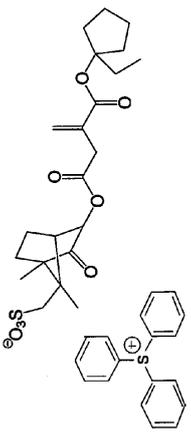
10

20

30

40

【表5】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
18	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.59(s, 1H, CH), 5.47(s, 1H, CH), 4.17-4.22(t, 2H, CH ₂), 3.50-3.54(t, 2H, CH ₂), 3.29(s, 2H, CH ₂), 0.91-2.34(m, 13H, Ethylcyclopentyl)			
19	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.64(s, 1H, CH), 5.79-5.83(m, 2H, CH ₂), 5.58(s, 1H, CH), 4.17-4.22(t, 2H, CH ₂), 3.50-3.54(m, 3H, CH ₂ +CH), 3.30(s, 2H, CH ₂), 1.00-1.81(m, 10H, cyclohexyl)	↑		
20	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.45(s, 1H, CH), 5.52(s, 1H, CH), 3.95-3.99(m, 2H, CH ₂), 3.19(s, 2H, CH ₂), 1.91-3.04(m, 17H, Ethylcyclopentyl)+CH ₂ +CH ₂)	↑		
21	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.45(s, 1H, CH), 5.53(s, 1H, CH), 4.85(m, 1H, CH), 3.35(s, 2H, CH ₂), 0.91-3.26(m, 26H, Ethylcyclopentyl)+camphor)	↑		

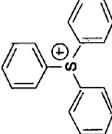
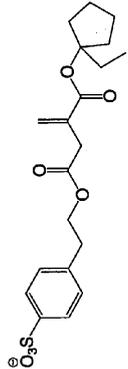
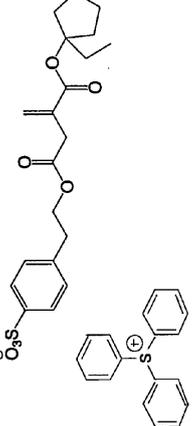
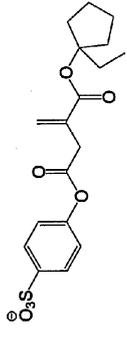
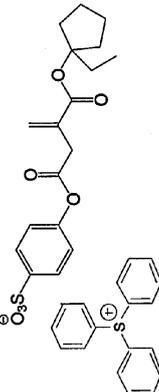
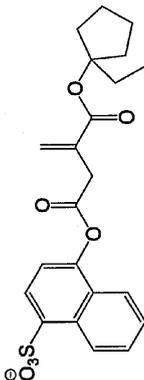
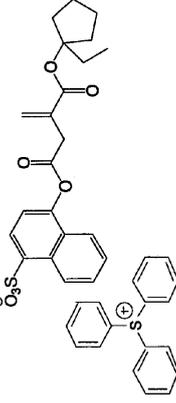
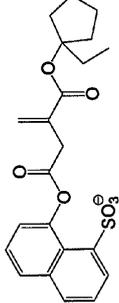
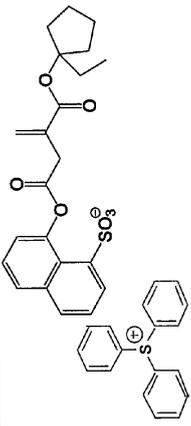
10

20

30

40

【表 6】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
22	7.74-7.90(m, 19H, Phenyl), 6.43(s,1H,CH), 5.42(s, 1H, CH), 4.15- 4.18(t,2H,CH2), 3.34- 3.36(s,2H,CH2),3.23-3.27(t,2H,CH2), 0.91-2.38(m,13H, Ethylcyclopentyl)			
23	7.74-7.94(d, 17H, Phenyl),7.49- 7.51(d,2H, Phenyl), 6.61(s,1H,CH), 5.62(s, 1H, CH), 3.69(s,2H,CH2), 0.91- 2.38(m,13H, Ethylcyclopentyl)	↑		
24	7.28-8.62(m,21H,Phenyl), 6.61(s,1H,CH), 5.62(s,1H,CH), 3.76(s,2H,CH), 2.38(m,13H,Ethylcyclopentyl)	↑		
25	7.02-8.20(m,21H,Phenyl), 6.61(s,1H,CH), 5.62(s,1H,CH), 3.62(s,2H,CH2), 2.38(m,13H,Ethylcyclopentyl)	↑		

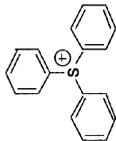
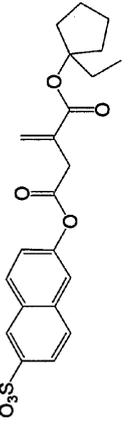
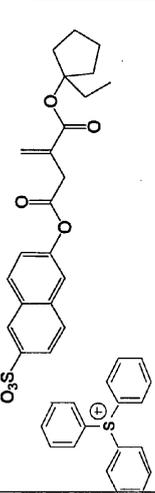
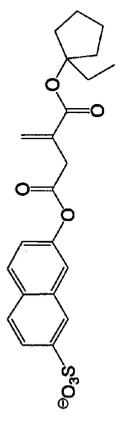
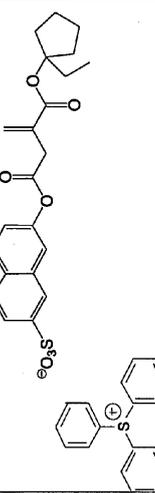
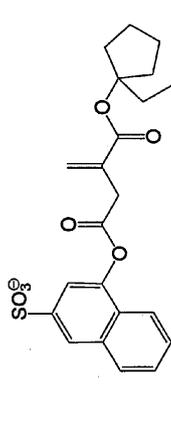
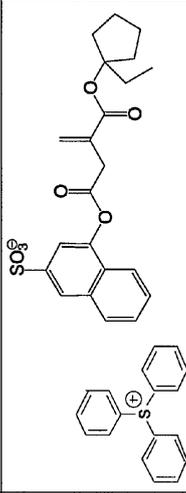
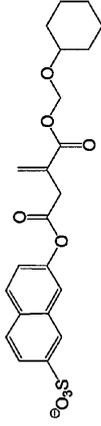
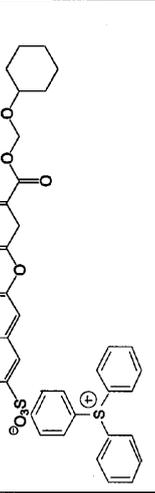
10

20

30

40

【表 7】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
26	7.46-8.43(m,21H,Phenyl), 5.62(s,1H,CH), 0.91- 3.73(s,2H,CH ₂), 2.38(m,13H,Ethylcyclopentyl)			
27	7.74-8.46(m,21H,Phenyl), 5.62(s,1H,CH), 0.91- 3.73(s,2H,CH ₂), 2.38(m,13H,Ethylcyclopentyl)	↑		
28	7.57-8.51(m,21H,Phenyl), 5.62(s,1H,CH), 0.91- 3.62(s,2H,CH ₂), 2.38(m,13H,Ethylcyclopentyl)	↑		
29	7.05-8.46(m,21H,Phenyl), 6.66(s,1H,CH), 5.79-5.81(m,2H,CH ₂), 5.73(s,1H,CH), 3.74(s,2H,CH ₂), 1.00- 3.48(m,11H,cyclohexyl)	↑		

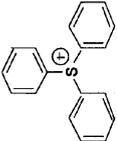
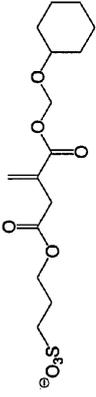
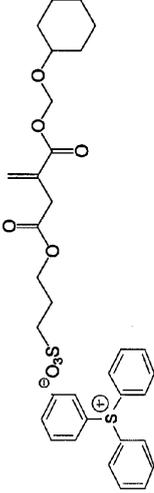
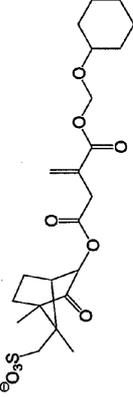
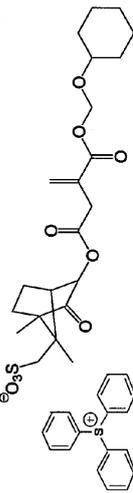
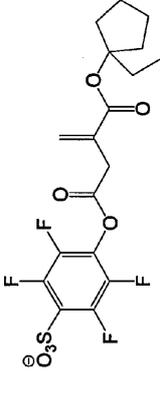
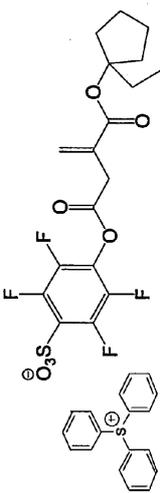
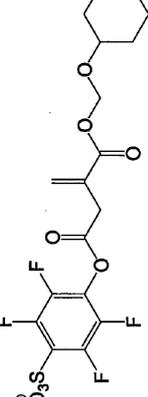
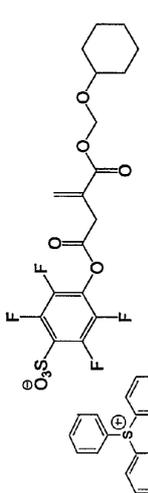
10

20

30

40

【表 8】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
30	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.50(s, 1H, CH), 5.79-5.81(m, 2H, CH ₂), 5.63(s, 1H, CH), 3.97(s, 2H, CH ₂), 1.17- 3.48(m, 17H, cyclohexyl+CH ₂ +CH ₂ +CH ₂)			
31	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.50(s, 1H, CH), 5.81(s, 2H, CH ₂), 5.64(s, 1H, CH), 4.85(s, 1H, CH), 0.91-3.48(m, 26H, Ethylcyclopentyl+camphor)	↑		
32	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.62(s, 1H, CH), 3.67(s, 2H, CH), 0.91-2.38(m, 13H, Ethylcyclopentyl)	↑		
33	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.66(s, 1H, CH), 5.81(m, 2H, CH ₂), 5.73(s, 1H, CH), 3.68(s, 2H, CH ₂), 3.48(s, 1H, CH), 0.96- 1.81(m, 10H, cyclohexyl)	↑		

10

20

30

40

【表 9】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
34	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.59(s, 1H, CH), 5.47(s, 1H, CH), 4.47-4.49(m, 2H, CH ₂), 3.53-3.57(m, 2H, CH ₂), 3.28(s, 2H, CH ₂), 0.91-2.38(m, 13H, Ethyl/Cyclopentyl)			
35	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.47(s, 1H, CH), 5.47(s, 1H, CH), 4.24-4.29(m, 2H, CH ₂), 3.53-3.57(m, 2H, CH ₂), 3.27(s, 2H, CH ₂), 0.91-2.38(m, 13H, Ethyl/Cyclopentyl)	↑		
36	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.69(s, 1H, CH), 5.42(s, 1H, CH), 4.87-4.94(m, 2H, CH ₂), 3.39(s, 2H, CH ₂), 0.91-2.38(m, 13H, Ethyl/Cyclopentyl)	↑		

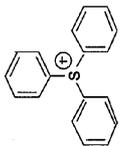
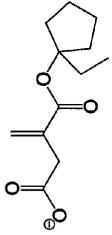
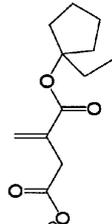
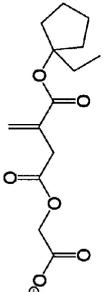
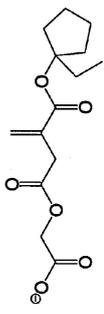
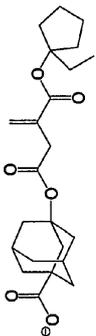
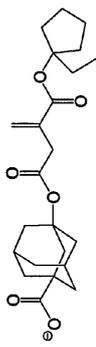
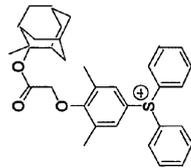
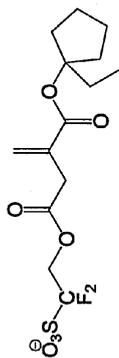
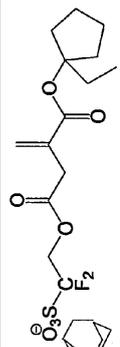
10

20

30

40

【表 10】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
37	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.51(s, 1H, CH), 5.51(s, 1H, CH), 3.57(s, 1H, CH), 1.69- 2.38(m, 10H, Ethyl/Cyclopentyl), 0.91- 0.95(t, 3H, CH ₃)			
38	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.63(s, 1H, CH), 5.56(s, 1H, CH), 4.64(s, 2H, CH ₂), 3.47(s, 1H, CH), 1.69- 2.38(m, 10H, Ethyl/Cyclopentyl), 0.91- 0.95(t, 3H, CH ₃)	↑		
39	7.74-7.90 (m, 15H, ArH), 6.41(s, 1H, CH), 5.53(s, 1H, CH), 3.34(s, 2H, CH ₂), 1.65- 2.38(m, 25H, Ethyl/Cyclopentyl/Adamantan), 0.91-0.95(t, 3H, CH ₃)	↑		
40	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34(m, 33H, Ethyl/cyclopentyl/Adamantan+CH ₃)			

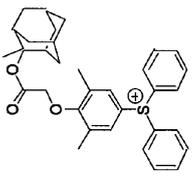
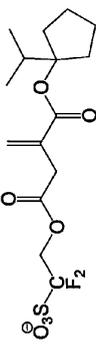
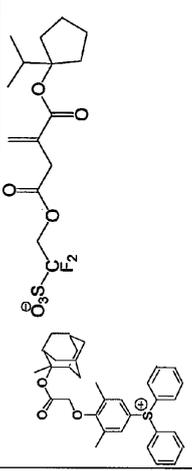
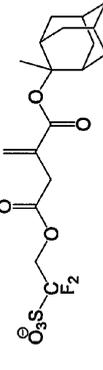
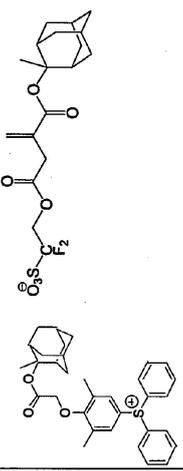
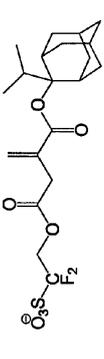
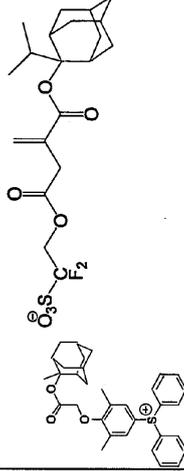
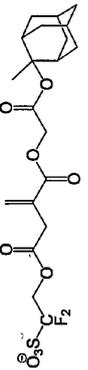
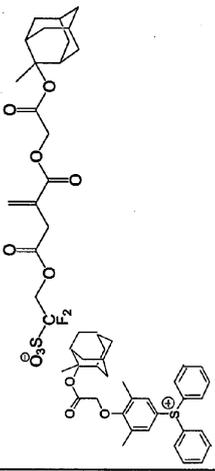
10

20

30

40

【表 1 1】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
41	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.69(s, 1H, CH), 5.45(s,1H,CH), 4.97-5.04(t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.36(s,2H,CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 0.91-2.20(m,32H, isopropyl cyclopentyl+Adamantan)			
42	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.71(s, 1H, CH), 5.76(s,1H,CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.44(s,2H,CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.36-2.05(m,34H, CH ₃ +Adamantan)	↑		
43	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.72(s, 1H, CH), 5.76(s,1H,CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.43(s,2H,CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.05-2.16(m,38H, Isopropyl+Adamantan)	↑		
44	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74(s,1H,CH), 5.50(s,1H,CH), 4.97-5.04(t,2H,CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.49(s,2H,CH ₂), 3.40(s,2H,CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.49-2.21(m, 34H, Adamantan)	↑		

10

20

30

40

【表 1 2】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
45	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74 (s, 1H, CH), 5.81 (s, 2H, CH ₂), 5.53 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.48 (m, 1H, CH), 3.38 (s, 2H, CH ₂), 1.00-2.81 (m, 33H, Cyclohexyl+Adamantan+CH ₃)			
46	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.72 (s, 1H, CH), 5.86 (m, 1H, CH), 5.52 (s, 1H, CH), 4.97-5.07 (m, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.56 (m, 1H, CH), 3.38 (s, 2H, CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.00-1.97 (m, 30H, Cyclohexyl+CH ₃ +Adamantan)	↑		
47	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74 (s, 1H, CH), 5.72 (s, 2H, CH ₂), 5.53 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.32-3.38 (m, 3H, CH ₂ +CH), 1.49-2.31 (m, 37H, Adamantan+CH ₃)	↑		
48	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.72 (s, 1H, CH), 5.79 (m, 1H, CH ₂), 5.52 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (m, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.32-3.38 (m, 3H, CH ₂ +CH), 1.49-2.31 (m, 37H, Adamantan+CH ₃), 1.13 (d, 3H, CH ₃)	↑		

10

20

30

40

【表 13】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
49	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.78 (s, 1H, CH), 5.50 (s, 1H, CH), 5.35 (s, 1H, CH), 5.23 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.57 (s, 1H, CH), 4.27 (s, 1H, CH), 3.42 (s, 2H, CH ₂), 2.79 (s, 1H, CH), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.75-1.91 (m, 19H, CH+CH+Adamantan)			
50	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74 (s, 1H, CH), 5.51 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (m, 3H, CH ₂ +CH), 4.83 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.38 (s, 2H, CH ₂), 3.27 (s, 1H, CH), 1.44-2.66 (m, 29H, CH+CH+CH ₂ +CH ₂ +CH ₃ +Adamantan)	↑		
51	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74 (s, 1H, CH), 5.51 (s, 1H, CH), 4.91-5.19 (m, 4H, CH ₂ +CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.08 (s, 1H, CH), 3.41 (s, 2H, CH ₂), 1.49-3.31 (m, 29H, CH+CH ₂ +CH ₃ +Adamantan)	↑		
52	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.78 (s, 1H, CH), 5.50 (s, 1H, CH), 5.41-5.47 (m, 4H, CH+CH), 4.97-5.04 (m, 3H, CH ₂ +CH), 4.80 (m, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.09 (m, 1H, CH), 2.46-3.42 (m, 4H, CH ₂ +CH+CH), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.49-1.97 (m, 17H, Adamantane)	↑		

10

20

30

40

【表 1 4】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
53	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.81 (s, 1H, CH), 5.97 (s, 1H, CH), 5.58 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.24-4.48 (m, 2H, CH+CH), 3.38 (s, 2H, CH ₂), 2.51-2.93 (m, 2H, CH+CH), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.49-1.97 (m, 17H, Adamantane)			
54	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74-6.75 (s, 1H, CH), 5.45 (s, 1H, CH), 4.97-5.04 (t, 2H, CH ₂), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.34 (s, 1H, OH), 3.35 (s, 2H, CH ₂), 1.49-2.88 (m, 37H, Adamantant+CH ₃)	↑		
55	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.74 (s, 1H, CH), 6.16 (m, 1H, OH), 5.53 (s, 1H, CH), 4.93-5.10 (m, 2H, CH ₂), 4.59-4.62 (m, 4H, CH ₂ +CH ₂), 3.91-3.97 (m, 2H, CH ₂), 3.39 (s, 2H, CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.49-1.97 (m, 17H, Adamantane)	↑		
56	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.59 (s, 1H, CH), 5.47 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.17-4.22 (t, 2H, CH ₂), 3.50-3.54 (t, 2H, CH ₂), 3.29 (s, 2H, CH ₂), 0.91-2.34 (m, 36H, Ethylcyclopentyl+Adamantant+CH ₃)	↑		

10

20

30

40

【表 15】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
57	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.64 (s, 1H, CH), 5.79-5.83 (m, 2H, CH ₂), 5.58 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.17-4.22 (t, 2H, CH ₂), 3.50-3.54 (m, 3H, CH ₂ +CH), 3.30 (s, 2H, CH ₂), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 1.00-1.97 (m, 27H, cyclohexyl+Adamantan)			
58	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.45 (s, 1H, CH), 5.52 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.95-3.99 (m, 2H, CH ₂), 3.19 (s, 2H, CH ₂), 1.49-3.04 (m, 40H, Ethylcyclopentyl+Adamantan+CH ₂ +CH ₃)	↑		
59	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.45 (s, 1H, CH), 5.53 (s, 1H, CH), 4.85 (m, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.35 (s, 2H, CH ₂), 0.91-3.26 (m, 49H, Ethylcyclopentyl+camphor+Adamantan+CH ₃)	↑		
60	7.75-7.86 (m, 14H, Phenyl), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.43 (s, 1H, CH), 5.42 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 4.15-4.18 (t, 2H, CH ₂), 3.34-3.36 (s, 2H, CH ₂), 3.23-3.27 (t, 2H, CH ₂), 0.91-2.38 (m, 36H, Ethylcyclopentyl+CH ₃ +Adamantan)	↑		

10

20

30

40

【表 16】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
61	7.92-7.94(d, 2H, Phenyl), 7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 7.49-7.51(d, 2H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.62(s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.69(s, 2H, CH ₂), 0.91-2.38(m, 36H, Ethylcyclopentyl+Adamantan+CH ₃)			
62	7.28-8.62(m, 18H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.62(s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.76(s, 2H, CH), 2.38(m, 36H, Ethylcyclopentyl+Adamantan+CH ₃)	↑		
63	7.02-8.20(m, 18H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.62(s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.62(s, 2H, CH ₂), 2.38(m, 36H, Ethylcyclopentyl+Adamantan+CH ₃)	↑		
64	7.46-8.43(m, 18H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.62(s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.73(s, 2H, CH ₂), 2.38(m, 36H, Ethylcyclopentyl+Adamantan+CH ₃)	↑		

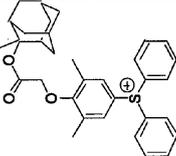
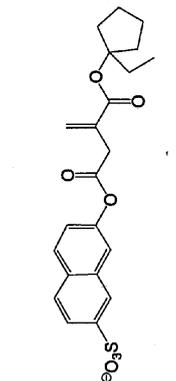
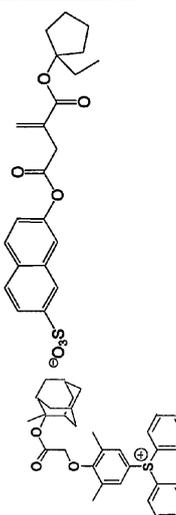
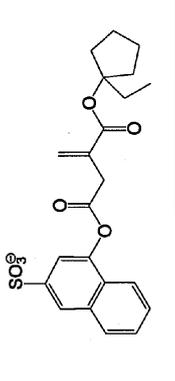
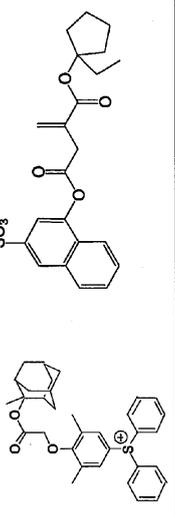
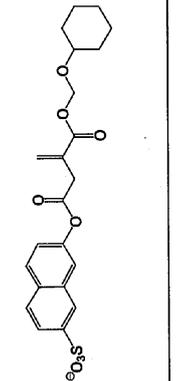
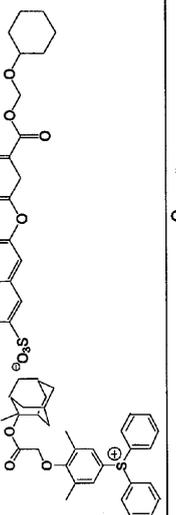
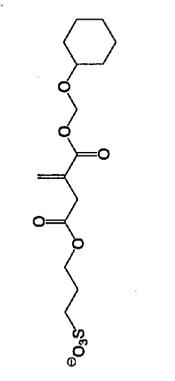
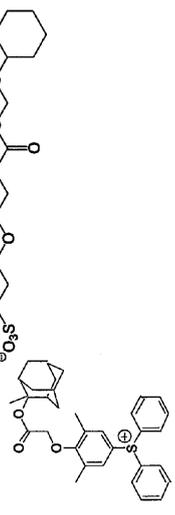
10

20

30

40

【表 17】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
65	7.75-8.46(m,16H,Phenyl), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.61(s,1H,CH), 5.62(s,1H,CH), 4.62 (s, 2H, CH2), 3.73(s,2H,CH2), 0.91-2.38(m,36H,Ethylcyclopentyl +Adamantan+CH3)			
66	7.57-8.51(m,18H,Phenyl), 6.61(s,1H,CH), 5.62(s,1H,CH), 4.62 (s, 2H, CH2), 3.62(s,2H,CH2), 2.38(m,13H)Ethylcyclopentyl +Adamantan+CH3	↑		
67	7.05-8.46(m,18H,Phenyl), 6.66(s,1H,CH), 5.79-5.81(m,2H,CH2), 5.73(s,1H,CH), 4.62 (s, 2H, CH2), 3.74(s,2H,CH2), 1.00-3.48(m,34H,cyclohexyl +Adamantan+CH3)	↑		
68	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.50(s,1H,CH), 5.79-5.81(m,2H,CH2), 5.63(s,1H,CH), 4.62 (s, 2H, CH2), 3.97(s,2H,CH2), 1.17-3.48(m,40H,cyclohexyl+CH2+CH2 +CH2+CH3+Adamantan)	↑		

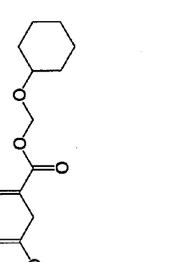
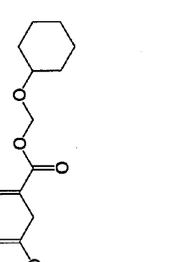
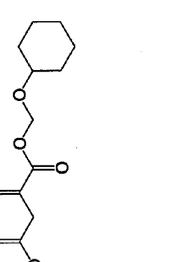
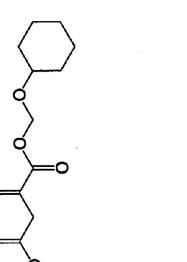
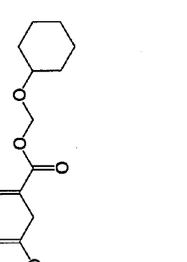
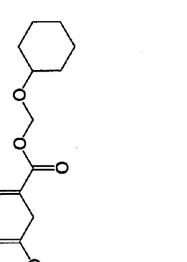
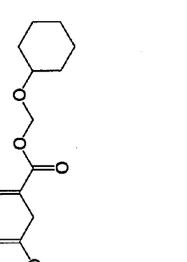
10

20

30

40

【表 18】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
69	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.50 (s, 1H, CH), 5.81 (s, 2H, CH ₂), 5.64 (s, 1H, CH), 4.85 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 0.91-3.48 (m, 49H, CH ₃ +Adamantan+Ethylcyclopentyl+camphor)			
70	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.61 (s, 1H, CH), 5.62 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.67 (s, 2H, CH), 2.35 (m, 36H, Ethylcyclopentyl + Adamantan+CH ₃)	↑		
71	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.66 (s, 1H, CH), 5.81 (m, 2H, CH ₂), 5.73 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.68 (s, 2H, CH ₂), 3.48 (s, 1H, CH), 2.31 (s, 6H, CH ₃), 0.96-1.97 (m, 27H, cyclohexyl+ Adamantan)	↑		

10

20

30

40

【表 19】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
72	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.59(s, 1H, CH), 5.47(s,1H,CH), 4.62 (s, 2H, CH2), 4.47-4.49(m,2H,CH2), 3.53-3.57(m,2H,CH2), 3.28(s,2H,CH2), 0.91-2.38(m,36H, EthylCyclopentyl +Adamantan+CH3)			
73	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.47(s, 1H, CH), 5.47(s,1H,CH), 4.62 (s, 2H, CH2), 4.24-4.29(m,2H,CH2), 3.53-3.57(m,2H,CH2), 3.27(s,2H,CH2), 0.91-2.38(m,36H, EthylCyclopentyl +Adamantan+CH3)	↑		
74	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.69(s, 1H, CH), 5.42(s,1H,CH), 4.87-4.94(m,2H,CH2), 4.62 (s, 2H, CH2), 3.39(s,2H,CH2), 0.91-2.38(m,36H, EthylCyclopentyl +Adamantan+CH3)	↑		

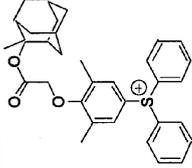
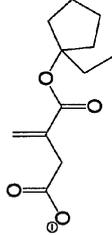
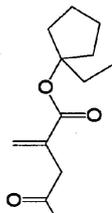
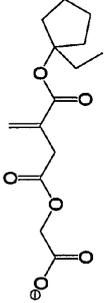
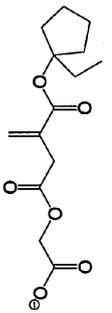
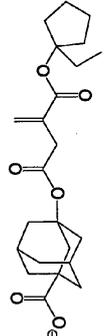
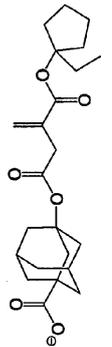
10

20

30

40

【表 20】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
75	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.51 (s, 1H, CH), 5.51 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.57 (s, 1H, CH), 1.49-2.38 (m, 33H, Ethyl/Cyclopentyl +Adamantan+CH ₃), 0.91-0.95 (t, 3H, CH ₃)			
76	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.63 (s, 1H, CH), 5.56 (s, 1H, CH), 4.62-4.64 (m, 4H, CH ₂ +CH ₂), 3.47 (s, 1H, CH), 1.49-2.38 (m, 33H, Ethyl/Cyclopentyl +Adamantan+CH ₃), 0.91-0.95 (t, 3H, CH ₃)	↑		
77	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 6.41 (s, 1H, CH), 5.53 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 2H, CH ₂), 3.34 (s, 2H, CH ₂), 1.49-2.38 (m, 48H, Ethyl/Cyclopentyl +Adamantan+CH ₃), 0.91-0.95 (t, 3H, CH ₃)	↑		

10

20

30

40

【0301】

【表 2 1】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
78	8.50(d, 2H, ArH), 8.37(d, 2H, ArH), 7.93(t, 2H, ArH), 7.55-7.75(m, 7H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34(m, 13H, Ethylcyclopentyl)			
79	7.72-7.84(m, 12H, ArH), 7.56(d, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 3.35(s, 3H, CH ₃), 0.90-2.34(m, 13H, Ethylcyclopentyl)		↑	
80	7.76-7.82(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 4.55(s, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.77-2.34(m, 26H, Ethyl+CH ₃ +cyclopentyl)		↑	
81	10.05 (s, 1H, OH), 7.64-7.87 (m, 10H, ArH), 7.56 (s, 2H, ArH), 6.61 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.80-4.87 (t, 2H, CH ₂), 3.41 (s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34 (m, 13H, Ethylcyclopentyl)+CH ₃)		↑	

10

20

30

40

【表 2 2】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物	
82	7.71-7.89 (m, 10H, ArH), 7.59 (s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s,1H,CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH2), 4.53 (s, 2H, CH2), 3.41(s,2H,CH2), 0.90-2.34(m,19H, Ethylcyclopentyl+CH3)				
83	7.75-7.86 (m, 10H, ArH), 7.63(s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s,1H,CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH2), 4.55(s, 2H, CH2), 3.41(s,2H,CH2), 0.90-2.34(m,28H, Ethylcyclopentyl+CH3)		↑		
84	7.75-7.87(m, 10H, ArH), 7.63(s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s,1H,CH), 4.94(t, 2H, OCH2CF2), 4.80-4.87(t, 4H, CH2),3.41(s,2H,CH2), 0.90-2.37(m,19H, Ethylcyclopentyl+CH3)		↑		
85	7.72-7.83(m, 10H, ArH), 7.59(s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s,1H,CH), 4.80-4.90(t, 3H, CH2+CH),4.62-4.68(m, 3H, CH2O+sultone), 3.83-3.89(m, 1H, sultone), 3.41-3.43(m,3H,CH2+CH), 0.90-2.49(m,24H, Ethylcyclopentyl+sultone+CH3)		↑		

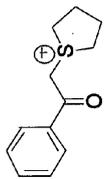
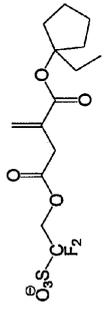
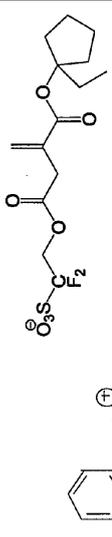
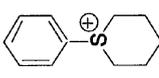
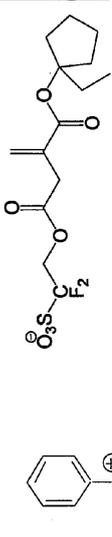
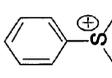
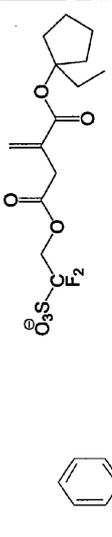
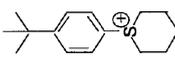
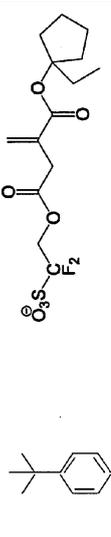
10

20

30

40

【表 2 3】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
86	7.99-8.01(d, 2H, Ar), 7.73-7.76(t, 1H, Ar), 7.58-7.61(t, 2H, Ar), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 5.31 (s, 2H, SCH ₂ C=O), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.49-3.62(m, 4H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.49(m, 17H, Ethylcyclopentyl+CH ₂)			
87	8.02-8.05(m, 2H, Phenyl), 7.61-7.73(m, 3H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.76-3.86(m, 4H, SCH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34(m, 19H, Ethylcyclopentyl+CH ₂)		↑	
88	8.04-8.09(m, 2H, Phenyl), 7.69-7.79(m, 3H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 3.29 (s, 6H, CH ₃) 0.90-2.34(m, 13H, Ethylcyclopentyl)		↑	
89	8.07(d, 2H, Phenyl), 7.81(d, 2H, Phenyl), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 4.10(t, 2H, CH ₂), 3.59(d, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34(m, 28H, Ethylcyclopentyl+CH ₂ +tBu)		↑	

10

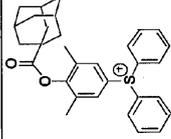
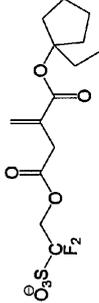
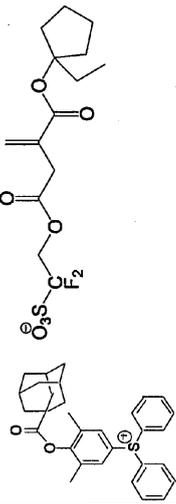
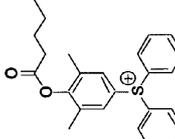
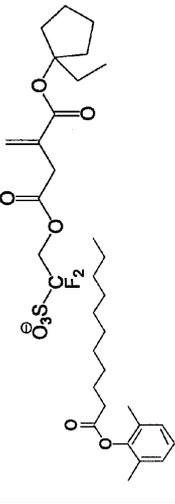
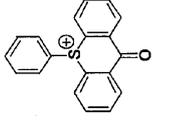
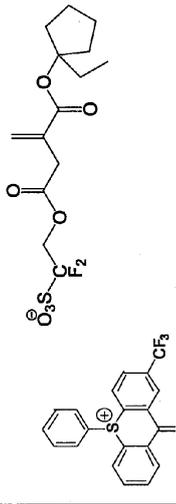
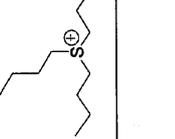
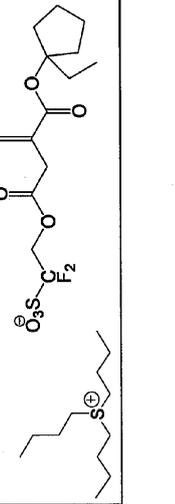
20

30

40

【 0 3 0 4 】

【表 2 4】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物
90	7.76-7.87 (m, 10H, ArH), 7.69 (s, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34(m, 34H, Ethylcyclopentyl+Adamantan+CH ₃)			
91	7.79-7.93(m, 12H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 2.73(t, 2H, CO-CH ₂), 0.65-2.34(m, 38H, Ethylcyclopentyl+CH ₂ +CH ₃)		↑	
92	8.76 (s, 1H, ArH), 8.59-8.64 (m, 1H, ArH), 8.42 (t, 2H, ArH), 8.03-8.19 (m, 5H, ArH), 7.81 (t, 1H, ArH), 7.69 (t, 2H, ArH), 6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34(m, 13H, Ethylcyclopentyl)		↑	
93	6.61(s, 1H, CH), 5.65(s, 1H, CH), 4.80-4.87(t, 2H, CH ₂), 3.41(s, 2H, CH ₂), 3.36 (t, 6H, CH ₂), 0.81-2.34(m, 34H, Ethylcyclopentyl+CH ₂ +CH ₃)		↑	

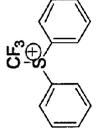
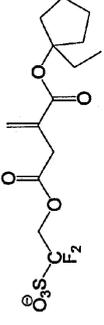
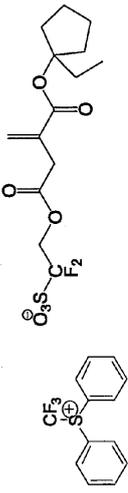
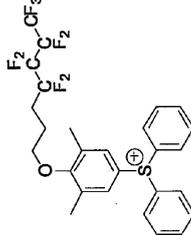
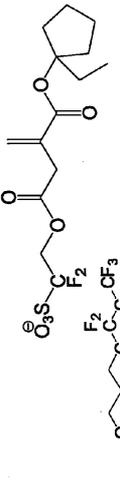
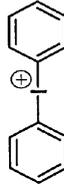
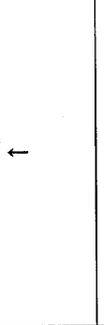
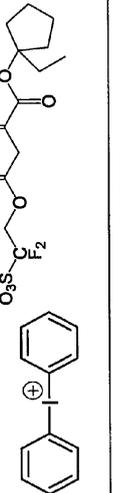
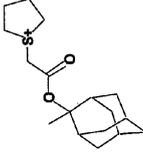
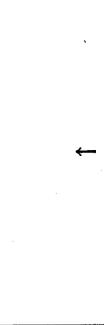
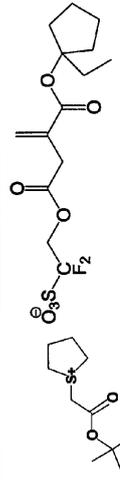
10

20

30

40

【表 25】

化合物	NMR	カチオン	アニオン	生成物	
94	8.29 (d, 4H, ArH), 7.93-8.09 (m, 6H, ArH), 6.61 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.80-4.87 (t, 2H, CH ₂), 3.41 (s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34 (m, 13H, Ethylcyclopentyl)				
95	7.75-7.87 (m, 10H, ArH), 7.62 (s, 2H, ArH), 6.61 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.80-4.87 (t, 2H, CH ₂), 3.97-3.41 (m, 4H, CH ₂), 2.56 (m, 10H, CH ₂ , CH ₃), 0.90-2.34 (m, 13H, Ethylcyclopentyl)		↑		
96	8.24 (d, 4H, ArH), 7.59 (t, 2H, ArH), 7.47 (t, 4H, ArH), 6.61 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.80-4.87 (t, 2H, CH ₂), 3.41 (s, 2H, CH ₂), 0.90-2.34 (m, 13H, Ethylcyclopentyl)		↑		
97	6.61 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.80-4.87 (t, 2H, CH ₂), 4.46 (s, 2H, CH ₂ (C=O)), 3.38-3.58 (m, 6H, CH ₂), 0.90-2.34 (m, 34H, Adamantan+Ethylcyclopentyl)+CH ₂		↑		

10

20

30

40

【表 27】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	(S)成分
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [9.02]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-2 [10.10]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 3	(A)-1 [100]	(B)-3 [9.79]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-4 [6.99]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-5 [8.00]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]

10

【0309】

表 27 中の各略号は以下の意味を有する。また、[] 内の数値は配合量（質量部）である。

(A) - 1 : 下記化学式 (A) - 1 で表される共重合体 (A) - 1 (Mw : 7000、Mw / Mn : 1.75。該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合 (モル%) を示す)。

20

(B) - 1 : 前記化合物 1。

(B) - 2 : 前記化合物 12。

(B) - 3 : 前記化合物 16。

(B) - 4 : 下記化合物 (B) - 4。

(B) - 5 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート。

(B) - 6 : トリフェニルスルホニウム d - カンファール - 10 - スルホネート。

(D) - 1 : トリ n - ペンチルアミン。

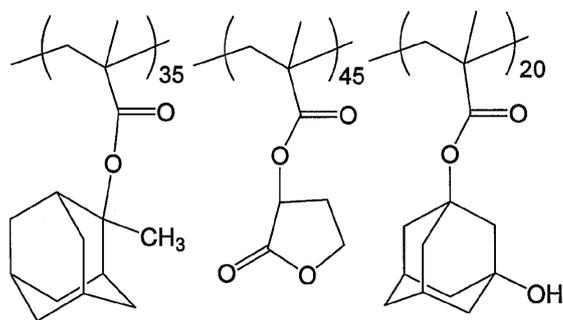
(E) - 1 : サリチル酸。

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

【0310】

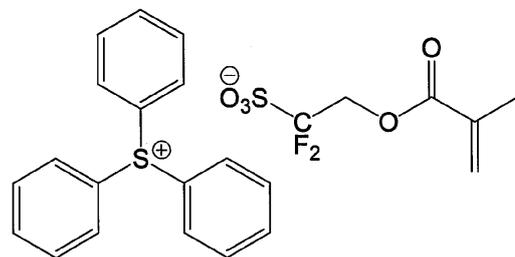
30

【化 76】



... (A) - 1

40



... (B) - 4

【0311】

50

[レジストパターンの形成 1]

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「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。

次いで、該有機系反射防止膜上に、上記レジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、110で60秒間のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚90nm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。

次いで、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07）により、マスクを介して、トップコートが形成された前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

そして、110で60秒間の露光後加熱（PEB）処理を行い、さらに23にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD-3」（商品名、東京応化工業社製）で10秒間のアルカリ現像処理を行い、その後30秒間、純水リンスし、振り切り乾燥を行った。

続いて、100で45秒間の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、幅49nmのラインパターンが等間隔（ピッチ98nm）に配置されたラインアンドスペースのレジストパターン（以下「LSパターン」という。）が形成された。

【0312】

[レジストパターンの評価 1]

[マスクエラーファクタ（MEF）の評価]

上記LSパターンの形成と同じ手順に従い、同一露光量において、ラインパターンのターゲットサイズを45～54nm（1nm刻み、計10点）、とするマスクパターンをそれぞれ用い、ピッチ98nmのLS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ラインパターンのサイズ（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEFとして算出した。MEF（直線の傾き）は、その値が1に近いほどマスク再現性が良好であることを意味する。その結果を表28に示す。

【0313】

[LWR（ラインワイズラフネス）評価]

上記LSパターンにおいて、測長SEM（走査型電子顕微鏡、加速電圧300V、商品名：S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製）により、スペース幅を、スペースの長手方向に400箇所測定し、その結果から標準偏差（s）の3倍値（3s）を求め、400箇所の3sについて平均化した値を、LWRを示す尺度として算出した。その結果を表28に示す。

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

【0314】

[露光余裕度（ELマージン）の評価]

上記LSパターンが形成される露光量において、LSパターンのラインがターゲット寸法の±5%の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式によりELマージン（単位：%）を求めた。その結果を表28に示す。

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

E1：ホール直径46.5nmのLSパターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）

E2：ホール直径51.5nmのLSパターンを形成された際の露光量（mJ/cm²）

なお、ELマージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変

10

20

30

40

50

化量が小さいことを示す。

【0315】

[パターン形状評価]

上記最適露光量Eopにおいて形成された1:1LSパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡(商品名:SU-8000、日立ハイテクノロジー社製)を用いて観察し、その形状を評価した。結果を表28に示す。

【0316】

【表28】

	MEF	LWR(nm)	EL(%)	形状
実施例1	2.50	5.4	7.35	Vertical
実施例2	2.48	6.3	7.14	Vertical
実施例3	2.61	5.9	7.44	vertical
比較例1	3.13	8.0	5.37	T-Top
比較例2	3.42	7.2	4.99	Top round

10

【0317】

上記の結果から、実施例1~3のレジスト組成物は、比較例1~2のレジスト組成物に比べて、MEF、LWR、ELマージン等のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好であることが確認できた。

【0318】

[ポリマー合成例1] 高分子化合物1の合成

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、20g(117.5mmol)のモノマー1、27.5g(117.5mmol)のモノマー2、13.9g(58.8mmol)のモノマー3、5.51g(8.73mmol)のモノマー4を、80gのシクロヘキサノンに溶解させた。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7.77g添加し溶解させた。

これを80℃に加熱した30gのシクロヘキサノンに、窒素雰囲気下、4時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を1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メタノールに滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、メタノールおよびヘプタンにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物1を53.1g得た。

20

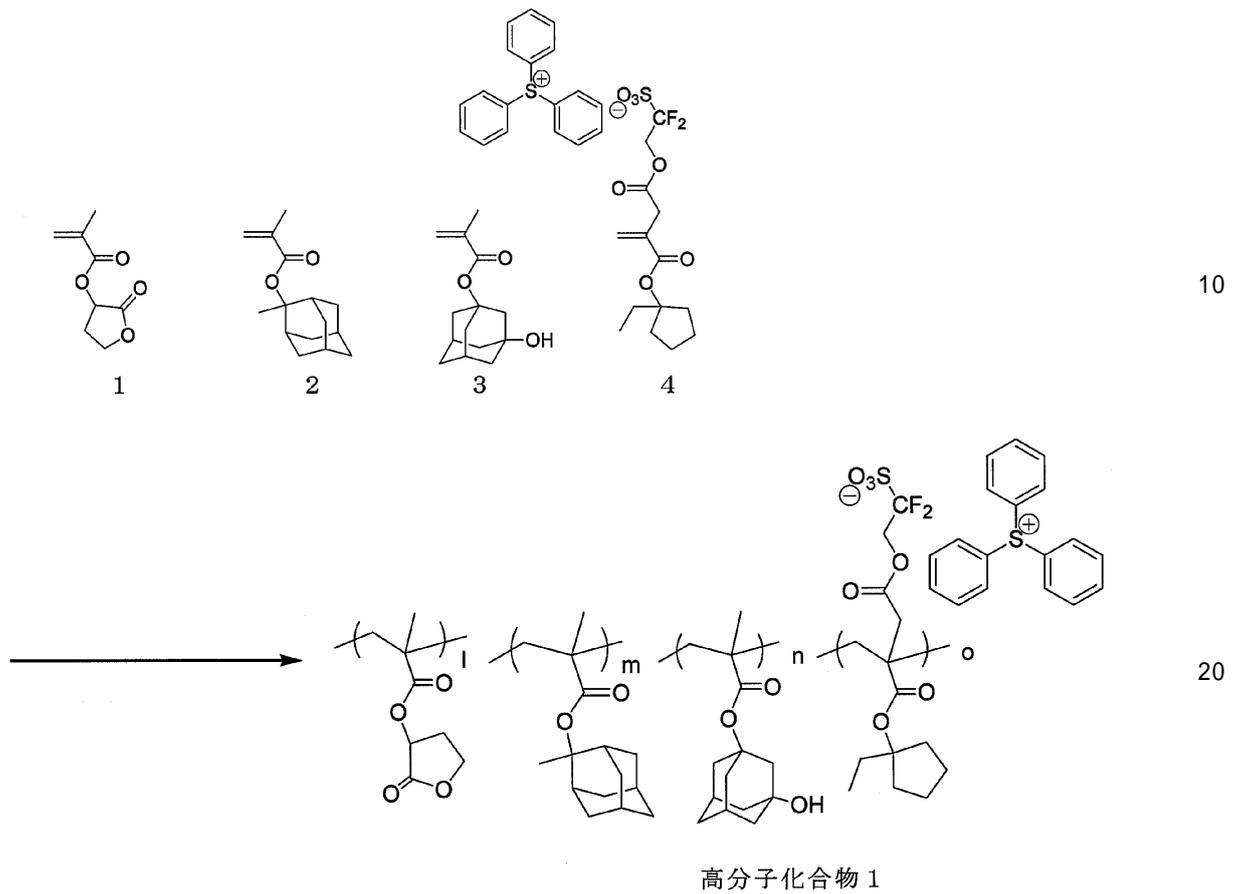
30

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7500であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.76であった。

また、¹³C NMRにより求められた共重合体の組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m/n/o=40.1/36.9/19.3/3.7であった。

【0319】

【化 7 7】



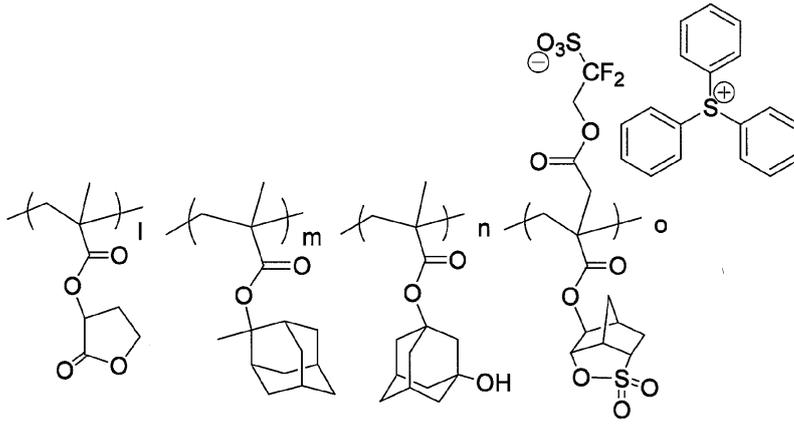
【 0 3 2 0 】

[ポリマー合成例 2 ~ 9] 高分子化合物 2 ~ 9 の合成

モノマー種、配合比等を変更した他は、ポリマー合成 1 と同様にして、以下に示す高分子化合物 2 ~ 9 を合成した。

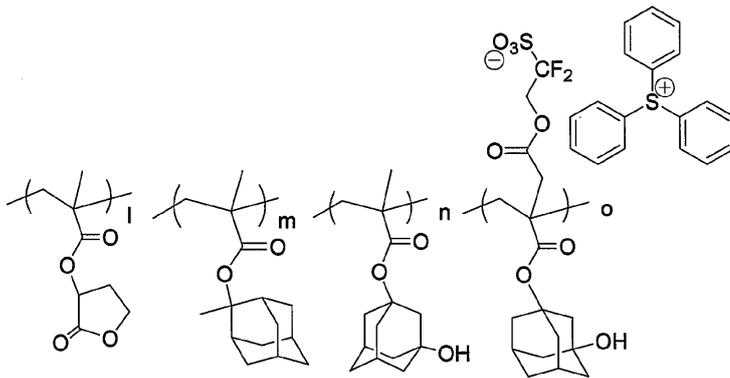
【 0 3 2 1 】

【化 7 8】



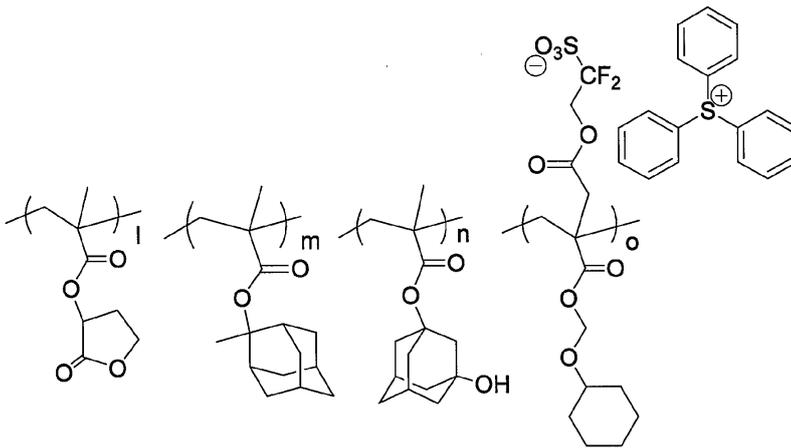
10

…高分子化合物 2



20

…高分子化合物 3



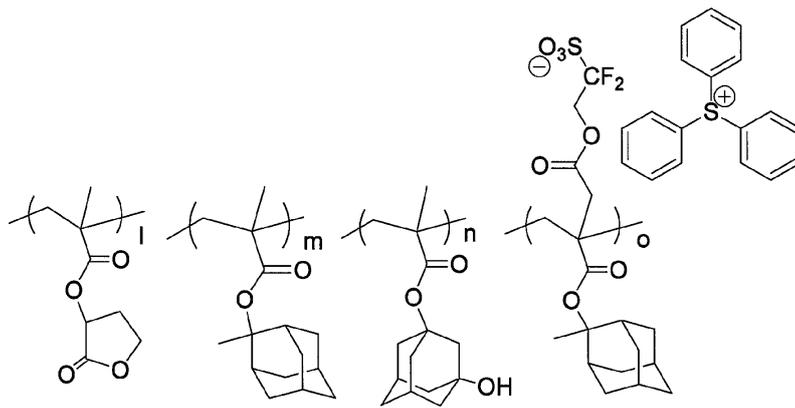
30

…高分子化合物 4

【 0 3 2 2】

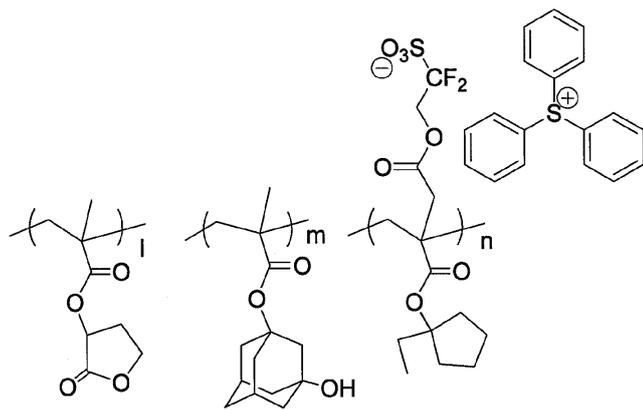
40

【化 7 9】



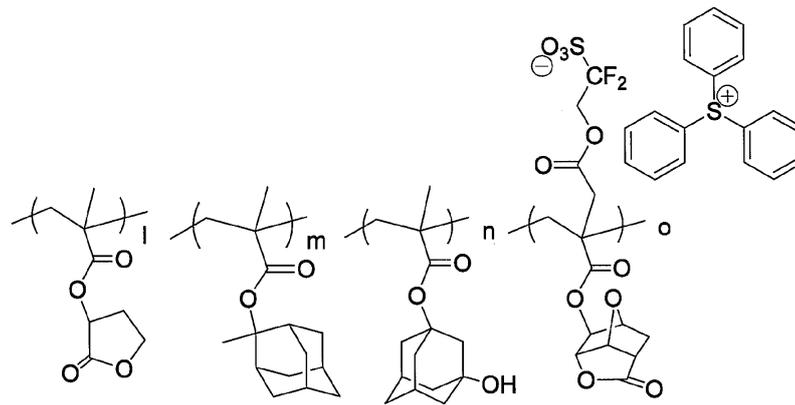
10

…高分子化合物 5



20

…高分子化合物 6



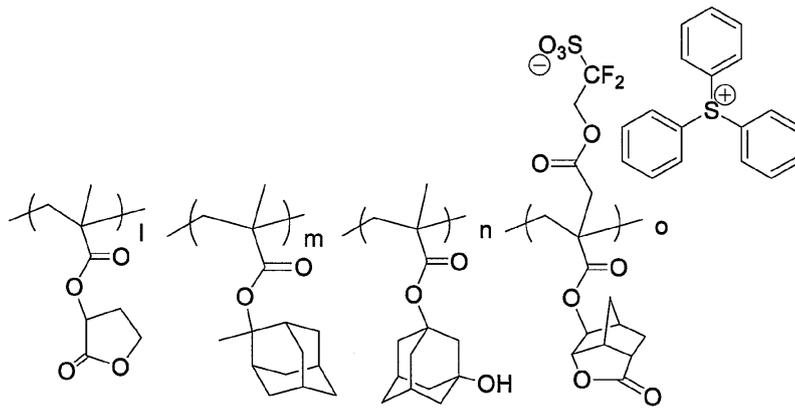
30

…高分子化合物 7

【 0 3 2 3 】

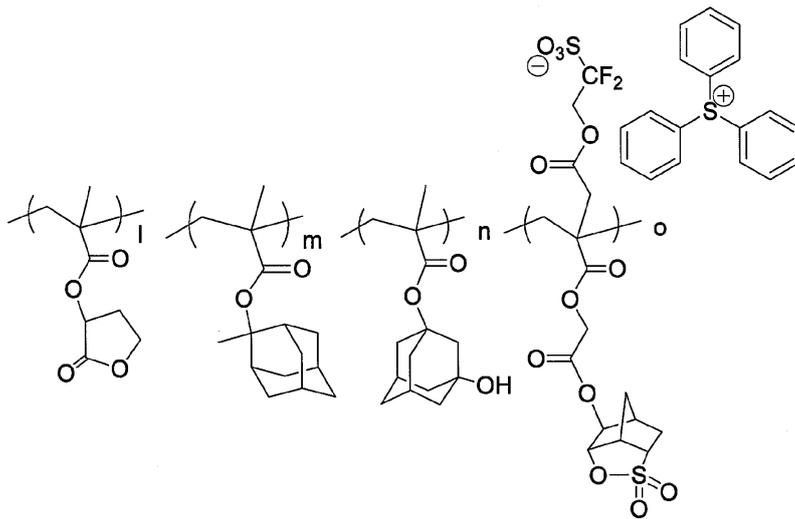
40

【化 8 0】



10

…高分子化合物 8



20

…高分子化合物 9

30

【 0 3 2 4】

[実施例 4 ~ 1 1、比較例 3 ~ 6]

表 2 9 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【 0 3 2 5】

【表 29】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	(S)成分
実施例 4	(A)-2 [100]			(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 5	(A)-3 [100]			(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 6	(A)-4 [100]			(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 7	(A)-5 [100]	(B)-7 [3.20]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 3	(A)-6 [100]	(B)-7 [8.34]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 4	(A)-7 [100]			(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 8	(A)-2 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 9	(A)-3 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 10	(A)-4 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 11	(A)-5 [100]	(B)-7 [3.20]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 5	(A)-6 [100]	(B)-7 [8.34]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 6	(A)-7 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]

10

20

【0326】

表 29 中の各略号は以下の意味を有する。なお、(B) - 6、(D) - 1、(E) - 1、(S) - 1 は上記と同様である。また、[] 内の数値は配合量 (質量部) である。

(A) - 2 : 上記高分子化合物 1。

30

(A) - 3 : 上記高分子化合物 2 (Mw : 7800、Mw/Mn : 1.81、l/m/n/o = 36.8/40.4/19.5/3.3 (モル比))。

(A) - 4 : 高分子化合物 3 (Mw : 6800、Mw/Mn : 1.85、l/m/n/o = 39.3/41.5/15.1/4.1 (モル比))。

(A) - 5 : 上記高分子化合物 1 において、Mw : 7500、Mw/Mn : 1.76、l/m/n/o = 40.5/37.1/20.5/1.9 (モル比) の高分子化合物。

(A) - 6 : 上記 (A) - 1 において、Mw : 7000、Mw/Mn : 1.70 の高分子化合物 (共重合モル比は (A) - 1 と同様)。

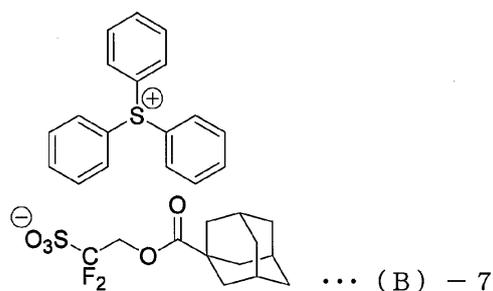
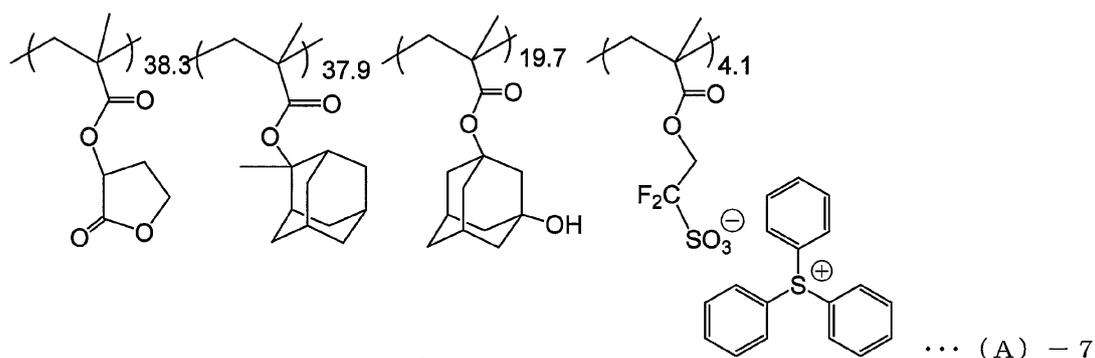
(A) - 7 : 下記高分子化合物 (A) - 7 (Mw : 7600、Mw/Mn : 1.79。該化学式中、構成単位 () の右下の数値はその構成単位の割合 (モル%) を示す)。

40

(B) - 7 ; 下記化合物 (B) - 7。

【0327】

【化 8 1】



【 0 3 2 8 】

[レジストパターンの形成 2]

実施例 4 ~ 11 及び比較例 3 ~ 6 のレジスト組成物を用い、PEB を表 30 に示す温度で行った以外は、上記 [レジストパターンの形成 1] と同様にして、幅 49 nm のラインパターンが等間隔 (ピッチ 98 nm) に配置されたラインアンドスペースのレジストパターン (以下「LS パターン」という。) を得た。

【 0 3 2 9 】

[レジストパターンの評価 2]

上記 [レジストパターンの評価 1] と同様に、MEF、LWR、EL マージン、パターン形状について評価した。結果を表 30 に示す。

【 0 3 3 0 】

【表 30】

	PEB (°C)	MEF	LWR(nm)	EL(%)	形状
実施例 4	120	2.28	6.2	7.49	Vertical
実施例 5	130	2.38	6.4	7.35	Vertical
実施例 6	130	2.68	6.3	7.21	Vertical
実施例 7	100	2.31	6.6	7.87	Vertical
比較例 3	90	3.23	8.5	4.56	Taper
比較例 4	130	3.31	8.9	5.43	T-top
実施例 8	120	2.30	6.3	7.45	Vertical
実施例 9	130	2.49	6.1	7.23	Vertical
実施例 10	130	2.81	6.1	7.32	Vertical
実施例 11	100	2.41	6.2	7.42	Vertical
比較例 5	90	3.32	8.0	4.12	Taper
比較例 6	130	3.42	8.0	5.34	T-top

40

【 0 3 3 1 】

上記の結果から、実施例 4 ~ 11 のレジスト組成物は、比較例 3 ~ 6 のレジスト組成物

に比べて、MEF、LWR、ELマージン等のリソグラフィー特性及びパターン形状が良好であることが確認できた。

【0332】

[実施例12～15、比較例7～8]

表31に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0333】

【表31】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	(F)成分	(S)成分
実施例 12	(A)-2 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2400]
実施例 13	(A)-3 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2400]
実施例 14	(A)-4 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2400]
実施例 15	(A)-5 [100]	(B)-7 [3.2]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2400]
比較例 7	(A)-6 [100]	(B)-7 [8.34]	(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2400]
比較例 8	(A)-7 [100]		(B)-6 [3.11]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [2400]

10

20

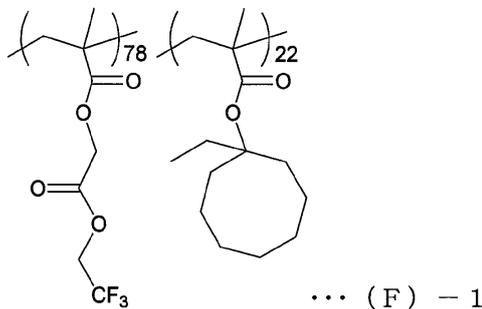
【0334】

表31中の各略号は以下の意味を有する。なお、(A)-2～7、(B)-6～7、(D)-1、(E)-1、(S)-1は上記と同様である。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(F)-1：下記高分子化合物(F)-1(Mw：18000、Mw/Mn：1.5該化学式中、構成単位()の右下の数値はその構成単位の割合(モル%)を示す)。

【0335】

【化82】



30

40

【0336】

[レジストパターンの形成3]

実施例12～15及び比較例7～8のレジスト組成物を用い、トップコート形成工程を除き、PEBを表32に示す温度で行った以外は、上記[レジストパターンの形成1]と同様にして、幅49nmのラインパターンが等間隔(ピッチ98nm)に配置されたラインアンドスペースのレジストパターン(以下「LSパターン」という。)を得た。

【0337】

[レジストパターンの評価3]

上記[レジストパターンの評価1]と同様に、MEF、LWR、ELマージン、パターン形状について評価した。結果を表32に示す。

50

【 0 3 3 8 】

【 表 3 2 】

	PEB(°C)	MEF	LWR(nm)	EL(%)	形状
実施例 12	120	2.41	6.5	7.55	Vertical
実施例 13	130	2.44	6.4	7.42	Vertical
実施例 14	130	2.79	6.8	7.38	Vertical
実施例 15	100	2.43	7.2	7.25	Vertical
比較例 7	90	3.35	8.4	4.31	Taper
比較例 8	130	3.56	9.1	5.98	T-top

10

【 0 3 3 9 】

上記の結果から、実施例 12 ~ 15 のレジスト組成物は、比較例 7 ~ 8 のレジスト組成物に比べて、MEF、LWR、EL マージン等のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好であることが確認できた。

【 0 3 4 0 】

[実施例 16 ~ 21、比較例 9 ~ 10]

表 3 3 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【 0 3 4 1 】

【 表 3 3 】

20

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分
実施例 16	(A)-8 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 17	(A)-9 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 18	(A)-10 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 19	(A)-11 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 20	(A)-12 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
実施例 21	(A)-13 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 9	(A)-6 [100]	(B)-7 [8.34]	(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]
比較例 10	(A)-7 [100]		(D)-1 [0.38]	(E)-1 [0.47]	(S)-1 [2400]

30

【 0 3 4 2 】

表 3 3 中の各略号は以下の意味を有する。なお、(A) - 6 ~ 7、(B) - 7、(D) - 1、(E) - 1、(S) - 1 は上記と同様である。また、[] 内の数値は配合量(質量部)である。

(A) - 8 : 上記高分子化合物 4 (Mw : 6 9 0 0、Mw / Mn : 1 . 8 5、1 / m / n / o = 4 0 . 5 / 3 6 . 9 / 1 9 . 5 / 3 . 1 (モル比))。

(A) - 9 : 上記高分子化合物 5 (Mw : 7 2 0 0、Mw / Mn : 1 . 7 4、1 / m / n / o = 4 1 . 2 / 3 7 . 1 / 1 8 . 9 / 2 . 8 (モル比))。

(A) - 10 : 上記高分子化合物 6 (Mw : 8 2 0 0、Mw / Mn : 1 . 8 9、1 / m / n = 4 0 . 1 / 2 4 . 6 / 3 5 . 3 (モル比))。

(A) - 11 : 上記高分子化合物 7 (Mw : 7 2 0 0、Mw / Mn : 1 . 7 2、1 / m

40

50

$n/o = 36.7 / 40.1 / 19.9 / 3.3$ (モル比)。

(A) - 12 : 上記高分子化合物 8 (Mw : 7500、Mw/Mn : 1.69、 $1/m$
 $n/o = 36.1 / 39.6 / 20.4 / 3.9$ (モル比)。

(A) - 13 : 上記高分子化合物 9 (Mw : 7500、Mw/Mn : 1.69、 $1/m$
 $n/o = 35.5 / 39.6 / 20.4 / 4.5$ (モル比)。

【0343】

[レジストパターンの形成 4]

実施例 16 ~ 21 及び比較例 9 ~ 10 のレジスト組成物を用い、トップコート形成工程を除き、PEBを表34に示す温度で行った以外は、上記[レジストパターンの形成 1]と同様にして、幅 49 nm のラインパターンが等間隔 (ピッチ 98 nm) に配置されたラインアンドスペースのレジストパターン (以下「LSパターン」という。) を得た。

10

【0344】

[レジストパターンの評価 4]

上記[レジストパターンの評価 1]と同様に、MEF、LWR、ELマージン、パターン形状について評価した。結果を表34に示す。

【0345】

【表 3 4】

	PEB(°C)	MEF	LWR(nm)	EL(%)	形状
実施例 16	100	2.32	6.5	7.28	Vertical
実施例 17	110	2.41	6.6	7.56	Vertical
実施例 18	90	2.31	6.1	7.78	Vertical
実施例 19	120	2.48	6.3	7.58	Vertical
実施例 20	120	2.59	7.1	6.92	Vertical
実施例 21	110	2.35	6.1	7.79	Vertical
比較例 9	90	3.23	8.5	4.56	Taper
比較例 10	130	3.31	8.9	5.43	T-top

20

【0346】

上記の結果から、実施例 16 ~ 21 のレジスト組成物は、比較例 9 ~ 10 のレジスト組成物に比べて、MEF、LWR、ELマージン等のリソグラフィー特性及びパターン形状が良好であることが確認できた。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 309/07	(2006.01)	C 0 7 C 309/07	
C 0 7 C 309/42	(2006.01)	C 0 7 C 309/42	
C 0 7 C 309/43	(2006.01)	C 0 7 C 309/43	
C 0 7 C 311/48	(2006.01)	C 0 7 C 311/48	
C 0 7 C 311/32	(2006.01)	C 0 7 C 311/32	
C 0 9 K 3/00	(2006.01)	C 0 9 K 3/00	K
C 0 7 D 493/18	(2006.01)	C 0 7 D 493/18	
C 0 7 D 307/00	(2006.01)	C 0 7 D 307/00	
C 0 7 D 497/00	(2006.01)	C 0 7 D 497/00	
C 0 7 D 497/18	(2006.01)	C 0 7 D 497/18	
C 0 7 D 307/33	(2006.01)	C 0 7 D 307/32	Q
C 0 7 D 333/02	(2006.01)	C 0 7 D 333/02	
C 0 7 D 333/00	(2006.01)	C 0 7 D 333/00	
H 0 1 L 21/027	(2006.01)	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
C 0 8 F 220/18	(2006.01)	C 0 8 F 220/18	

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

- (56)参考文献 特開昭62-213758(JP,A)
 特開昭60-181111(JP,A)
 特開2007-197718(JP,A)
 特開2000-302746(JP,A)
 国際公開第2009/117729(WO,A1)
 米国特許第03592655(US,A)
 米国特許第02631990(US,A)
 英国特許第01148285(GB,B)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)