

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7270347号  
(P7270347)

(45)発行日 令和5年5月10日(2023.5.10)

(24)登録日 令和5年4月27日(2023.4.27)

(51)国際特許分類

F I

|         |                  |         |        |         |
|---------|------------------|---------|--------|---------|
| G 0 3 F | 7/004(2006.01)   | G 0 3 F | 7/004  | 5 0 3 A |
| G 0 3 F | 7/32 (2006.01)   | G 0 3 F | 7/32   |         |
| G 0 3 F | 7/039(2006.01)   | G 0 3 F | 7/039  | 6 0 1   |
| C 0 7 C | 309/12 (2006.01) | C 0 7 C | 309/12 |         |
| C 0 7 C | 381/12 (2006.01) | C 0 7 C | 381/12 |         |

請求項の数 1 (全94頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-168196(P2018-168196)  
 (22)出願日 平成30年9月7日(2018.9.7)  
 (65)公開番号 特開2020-42108(P2020-42108A)  
 (43)公開日 令和2年3月19日(2020.3.19)  
 審査請求日 令和3年6月14日(2021.6.14)

(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 100179833  
 弁理士 松本 将尚  
 (74)代理人 100189337  
 弁理士 宮本 龍  
 (74)代理人 100188558  
 弁理士 飯田 雅人  
 (72)発明者 竹下 優  
 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 白木 雄哲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジストパターン形成方法

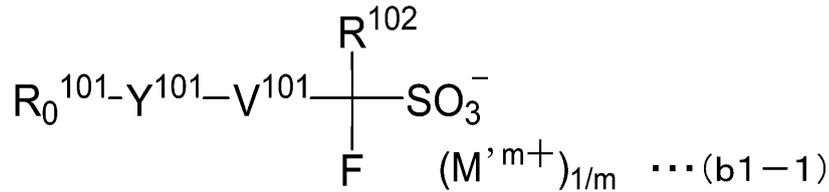
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

レジスト組成物を用いて、支持体上にレジスト膜を形成する工程(i)、  
 前記レジスト膜を、露光する工程(ii)、及び  
 前記露光後のレジスト膜を、ノニオン界面活性剤を含むアルカリ現像液で現像して、レ  
 ジストパターンを形成する工程(iii)、  
 を有する、レジストパターン形成方法であって、  
 前記レジスト組成物が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材  
 成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有し、  
 前記酸発生剤成分(B)が、下記一般式(b1-1)で表される化合物(B1)を含み、  
 前記基材成分(A)は、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  
 )を有する高分子化合物であり、  
 前記高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、1000~50000であり、  
 前記高分子化合物の分子量分散度は、1.0~4.0であり、  
 前記化合物(B1)の含有量は、前記基材成分(A)100質量部に対して、1~40質  
 量部であり、  
 前記ノニオン界面活性剤は、アセチレン系活性剤を含む、レジストパターン形成方法。

10

## 【化 1】



[ 式中、 $R_0^{101}$  はヒドロキシ基を有する多環式脂肪族炭化水素基である。但し、多環式脂肪族炭化水素基の水素原子が置換基で置換されていてもよい。 $R^{102}$  はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。 $Y^{101}$  は単結合、又は酸素原子を含む 2 価の連結基である。 $V^{101}$  はフッ素化アルキレン基である。 $m$  は 1 以上の整数であって、 $M^{m+}$  は  $m$  価のオニウムカチオンである。 ]

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、レジストパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

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

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

パターンの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、 $EUV$ （極端紫外線）や $X$ 線などについても検討が行われている。

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

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

## 【0003】

解像性の更なる向上のための手法の 1 つとして、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体（液浸媒体）を介在させて露光（浸漬露光）を行うリソグラフィー法、いわゆる液浸リソグラフィー（Liquid Immersion Lithography。以下「液浸露光」ということがある。）が知られている。液浸露光によれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高 $NA$ レンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないとされている。また、液浸露光は既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、近年重用されている。液浸露光はあらゆるパターン形状の形成において有効であり、さらに、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることも可能であるとされている。現在、液浸露光技術としては、主に、 $ArF$  エキシマレーザーを光源とする技術が活発に研究されている。液浸媒体としては、主に水が検討されている。

10

20

30

40

50

このような液浸露光に用いられるレジスト組成物においては、フッ素原子を含む化合物を添加することが提案されている。たとえば特許文献1には、レジスト組成物に添加するフッ素原子を含む化合物として、フッ素原子を有する構成単位と、(メタ)アクリル酸から誘導される構成単位とを有する含フッ素高分子化合物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2011-13569号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

上記の液浸露光においては、通常のリソグラフィー特性(感度、解像性、エッチング耐性等)に加えて、液浸露光技術に対応した特性を有するレジスト材料が求められる。例えば、液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質の液浸溶媒中への溶出(物質溶出)が生じる。物質溶出は、レジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィー特性を悪化させる。この物質溶出の量は、レジスト膜表面の特性(例えば親水性・疎水性等)の影響を受けるため、例えばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減され得る。

【0006】

このように、レジスト膜表面の疎水性を高めることにより、物質溶出の低減や水追随性の向上等の、液浸露光技術に特有の問題を解決することができると考えられる。

20

しかしながら、単にレジスト膜を疎水化しても、リソグラフィー特性等に対する悪影響がみられる。たとえば、レジスト膜の疎水性が高まると、アルカリ現像後のレジスト膜に欠陥(ディフェクト)が発生しやすくなるという問題がある。特にアルカリ現像プロセスを用いてパターンを形成する場合、レジスト膜の未露光部でディフェクトが発生しやすい。

ここで「ディフェクト」とは、例えば、KLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば、現像後のスカム(レジスト残渣)、泡、ゴミ等のレジストパターン表面への異物や析出物の付着による不具合や、ラインパターン間のブリッジ、コンタクトホールパターンのホールの穴埋まり等のパターン形状に関する不具合や、パターンの色むら等をいう。

30

上記特許文献1等に記載のレジスト組成物では、露光時には、含フッ素高分子化合物により露光時のレジスト膜の撥水性を高め、且つ、現像時には親水性基が形成されることによりレジスト膜の親水性を高めてディフェクトの低減を図っている。

しかしながら、特許文献1に記載されたような従来のレジスト組成物では、使用する現像液の種類によってはディフェクト低減の効果が十分に発揮されない場合があるという問題があった。

上記事情に鑑み、本発明は、レジスト膜の未露光部のディフェクトの発生を低減でき、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができ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。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

レジストパターン形成において、レジスト膜表面の疎水性が高まると、アルカリ現像液がレジスト膜に濡れにくくなるなど、解像性の点でも問題がある。

これに対し、レジスト膜に対するアルカリ現像液の濡れ性を高めるため、アルカリ現像液に界面活性剤を添加する方法が考えられた。

しかし、解像性は高まるものの、現像後のレジスト膜の未露光部でサイズ0.1 $\mu$ m以上のディフェクトが発生しやすいという問題があった。

本発明者らは、検討により、レジスト組成物に特定の構造を有する酸発生剤を採用することにより、上記の問題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

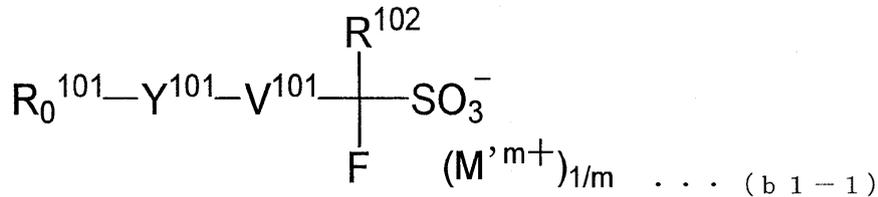
50

## 【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明の一態様は、レジスト組成物を用いて、支持体上にレジスト膜を形成する工程 ( i )、前記レジスト膜を、露光する工程 ( i i )、及び前記露光後のレジスト膜を、ノニオン界面活性剤を含むアルカリ現像液で現像して、レジストパターンを形成する工程 ( i i i ) を有する、レジストパターン形成方法であって、前記レジスト組成物が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分 ( A ) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 ( B ) とを含有し、前記酸発生剤成分 ( B ) が、下記一般式 ( b 1 - 1 ) で表される化合物 ( B 1 ) を含む、レジストパターン形成方法である。

## 【 0 0 0 9 】

## 【 化 1 】



[ 式中、 $R_0^{101}$  は多環式脂肪族炭化水素基である。但し、多環式脂肪族炭化水素基の水素原子が置換基で置換されていてもよい。 $R^{102}$  はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。 $Y^{101}$  は単結合、又は酸素原子を含む 2 価の連結基である。 $V^{101}$  は単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。m は 1 以上の整数であって、 $M'^{m+}$  は m 価のオニウムカチオンである。 ]

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明のレジストパターン形成方法によれば、レジスト膜の未露光部のディフェクトの発生を低減でき、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができる。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

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。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「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。

「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。

「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。

「置換基を有していてもよい」又は「置換基を有していてもよい」と記載する場合、水素原子 ( - H ) を 1 価の基で置換する場合と、メチレン基 ( - C H <sub>2</sub> - ) を 2 価の基で置換する場合との両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

## 【 0 0 1 2 】

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

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸 ( C H <sub>2</sub> = C H - C O O H ) のカルボキシ基末

10

20

30

40

50

端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

アクリル酸エステルは、 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基( $R^0$ )は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。また、置換基( $R^0$ )がエステル結合を含む置換基で置換されたイタコン酸ジエステルや、置換基( $R^0$ )がヒドロキシアルキル基やその水酸基を修飾した基で置換されたヒドロシアクリルエステルも含むものとする。なお、アクリル酸エステルの $\beta$ 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、アクリル酸のカルボニル基が結合している炭素原子のことである。

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

#### 【0013】

「アクリルアミドから誘導される構成単位」とは、アクリルアミドのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

アクリルアミドは、 $\alpha$ 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く、アクリルアミドのアミノ基の水素原子の一方または両方が置換基で置換されていてもよい。なお、アクリルアミドの $\beta$ 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、アクリルアミドのカルボニル基が結合している炭素原子のことである。

アクリルアミドの $\alpha$ 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 $\alpha$ 位の置換基として挙げたもの(置換基( $R^0$ ))と同様のものが挙げられる。

#### 【0014】

「ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン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。「ヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン誘導体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。

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの $\alpha$ 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 $\alpha$ 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を有機基で置換したもの； $\beta$ 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンのベンゼン環に、水酸基以外の置換基が結合したもの等が挙げられる。なお、 $\beta$ 位( $\beta$ 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

ヒドロキシスチレンの $\alpha$ 位の水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 $\alpha$ 位の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

#### 【0015】

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体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。

「ビニル安息香酸誘導体」とは、ビニル安息香酸の $\alpha$ 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 $\alpha$ 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子を有機基で置換したもの； $\beta$ 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のベンゼン環に、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基が結合したもの等が挙げられる。なお、 $\beta$ 位( $\beta$ 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

#### 【0016】

「スチレン誘導体」とは、スチレンの $\alpha$ 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それら

10

20

30

40

50

の誘導体としては、位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンのベンゼン環に置換基が結合したもの等が挙げられる。なお、位(位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体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。

#### 【0017】

上記位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、炭素数1~5のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基)等が挙げられる。

10

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

また、位の置換基としてのヒドロキシアルキル基は、具体的には、上記「位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、水酸基で置換した基が挙げられる。該ヒドロキシアルキル基における水酸基の数は、1~5が好ましく、1が最も好ましい。

#### 【0018】

本明細書及び本特許請求の範囲において、化学式で表される構造によっては、不斉炭素が存在し、エナンチオ異性体(enantiomer)やジアステレオ異性体(diastereomer)が存在し得るものがある。その場合は一つの化学式でそれら異性体を代表して表す。それらの異性体は単独で用いてもよいし、混合物として用いてもよい。

20

#### 【0019】

##### [レジストパターン形成方法]

本発明の一態様は、レジスト組成物を用いて、支持体上にレジスト膜を形成する工程(i)、前記レジスト膜を露光する工程(ii)、及び前記露光後のレジスト膜を、ノニオン界面活性剤を含むアルカリ現像液で現像して、レジストパターンを形成する工程(iii)を有する、レジストパターン形成方法である。前記レジスト組成物には、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するものを用いる。ここでの酸発生剤成分(B)は後述の化合物(B1)を含む。

30

かかるレジストパターン形成方法の一実施形態としては、例えば以下のようにして行うレジストパターン形成方法が挙げられる。

#### 【0020】

##### 工程(i)：

まず、支持体上に、後述する特定のレジスト組成物を、スピナーなどで塗布し、ベーク(ポストアブライベーク(PAB))処理を、例えば80~150、好ましくは100~150(より好ましくは100超150以下)の温度条件にて40~120秒間、好ましくは60~120秒間施して、レジスト膜を形成する。

40

#### 【0021】

##### 工程(ii)：

次に、該レジスト膜に対し、例えば露光装置等を用いて、所定のパターンが形成されたマスク(マスクパターン)を介した露光等による選択的露光を行う。

その後、ベーク(ポストエクスポージャーベーク(PEB))処理を、例えば80~150、好ましくは90~130の温度条件にて40~120秒間、好ましくは60~100秒間施す。

#### 【0022】

##### 工程(iii)：

50

次に、前記露光後のレジスト膜を、ノニオン界面活性剤を含むアルカリ現像液で現像処理し、レジストパターンを形成する。

【0023】

現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、純水を用いた水リンスが好ましい。

現像処理後又はリンス処理後、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。

このようにして、レジストパターンを形成することができる。

【0024】

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が挙げられる。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。

10

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）や、多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

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

20

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（3層レジスト法）と、に分けられる。

【0025】

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、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（極端紫外線）、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。

30

【0026】

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

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

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ、露光されるレジスト膜の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。

40

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>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

50

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、パーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

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

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

#### 【0027】

上記工程(iii)における、現像液には、ノニオン界面活性剤を含むアルカリ現像液を用いる。例えば、現像液としては、ノニオン界面活性剤を含む、0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液が挙げられる。

また、アルカリ現像液に含まれるノニオン界面活性剤としては、公知のノニオン界面活性剤を配合できる。具体的には、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；及びポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類；アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物等のアセチレン類等が挙げられる。

#### 【0028】

ノニオン界面活性剤の配合量は、現像液の全量に対して、通常0.001~5質量%が好ましく、0.005~2質量%がより好ましく、0.01~0.5質量%がさらに好ましい。

#### 【0029】

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

#### 【0030】

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

#### 【0031】

(レジスト組成物)

上述した本実施形態のレジストパターン形成方法においては、工程(i)で、特定のレジスト組成物を用いる。

#### 【0032】

本実施形態におけるレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)(以下「(A)成分」ともいう)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下「(B)成分」ともいう)とを含有し、前記(B)成分が後述の一般式(b1-1)で表される化合物(B1)(以下「(B1)成分」ともいう)を含

10

20

30

40

50

む。

かかるレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部では酸が発生し、該酸の作用により(A)成分のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部では(A)成分のアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないため、露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該レジスト膜を現像すると、レジストパターンが形成される。

#### 【0033】

例えば、(A)成分として、アルカリ現像液に難溶性であり、酸の作用により極性が増大する基材成分(A-1)(以下「(A-1)成分」という)が用いられる場合は、露光により酸が発生すると、レジスト膜の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、レジスト膜の未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することにより、ポジ型レジストパターンが形成される。

10

一方で、(A)成分として、アルカリ現像液に可溶性の基材成分(A-2)(以下「(A-2)成分」ともいう)が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される場合は、露光により酸が発生すると、該酸が作用して該(A-2)成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、この結果、アルカリ現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジスト膜の露光部はアルカリ現像液に対して難溶性へ転じる一方で、レジスト膜の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、ネガ型レジストパターンが形成される。

#### 【0034】

20

レジスト組成物は、露光により酸を発生する酸発生能を有するものであり、(B)成分に加えて、(A)成分が露光により酸を発生してもよい。

(A)成分が露光により酸を発生する場合、この(A)成分は、「露光により酸を発生し、かつ、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」となる。

(A)成分が露光により酸を発生し、かつ、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場合、後述する(A1)成分が、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物であることが好ましい。このような高分子化合物としては、露光により酸を発生する構成単位を有する樹脂が挙げられる。露光により酸を発生する構成単位を誘導するモノマーには、公知のものを用いることができる。

30

#### 【0035】

<(A)成分>

本実施形態におけるレジスト組成物の(A)成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である。

本発明において「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、加えて、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすくなる。

基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。

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

40

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「樹脂」、「高分子化合物」又は「ポリマー」という場合は、分子量が1000以上の重合体を示す。

重合体の分子量としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量を用いるものとする。

#### 【0036】

本実施形態におけるレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成する「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、上述の通り、(A-2)成分と架橋剤成分とが用いられる。

(A-2)成分の好ましいものとしては、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂(以下

50

「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構成単位を有する樹脂;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を形成できることから好ましい。

10

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、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成されやすいことから、メチロール基もしく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、又はメラミン系架橋剤などを用いることが好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して1~50質量部であることが好ましい。

20

【0037】

本実施形態におけるレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成する「アルカリ現像プロセス用ポジ型レジスト組成物」である場合、上述の通り、(A-1)成分が用いられる。

(A)成分としては、好ましくは、上記(A-1)成分が用いられる。

【0038】

本実施形態におけるレジスト組成物の(A)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A)成分が(A-1)成分である場合、(A-1)成分としては、樹脂成分(A1)(以下「(A1)成分」ともいう)を含むものが好ましい。

30

【0039】

・(A1)成分について

(A1)成分は、樹脂成分であり、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)を有する高分子化合物を含むものが好ましい。

(A1)成分としては、構成単位(a1)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基、-SO<sub>2</sub>-含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位(a2)を有するものも好ましい。

また、(A1)成分としては、構成単位(a1)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)(但し、構成単位(a1)もしくは構成単位(a2)に該当するものを除く)を有するものも好ましい。

40

また、(A1)成分は、構成単位(a1)、構成単位(a2)、構成単位(a3)以外の構成単位を有してもよい。

【0040】

構成単位(a1)

構成単位(a1)は、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。

「酸分解性基」は、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。

50

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く、カルボキシ基が特に好ましい。

酸分解性基としてより具体的には、前記極性基が酸解離性基で保護された基（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。

【0041】

ここで「酸解離性基」とは、(i)酸の作用により、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、又は、(ii)酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、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基、の双方をいう。

10

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、(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、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液がアルカリ現像液の場合には溶解性が増大し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

【0042】

酸解離性基としては、これまで、化学増幅型レジスト組成物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が挙げられる。

20

化学増幅型レジスト組成物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として具体的には、以下に説明する「アセタール型酸解離性基」、「第3級アルキルエステル型酸解離性基」、「第3級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」が挙げられる。

【0043】

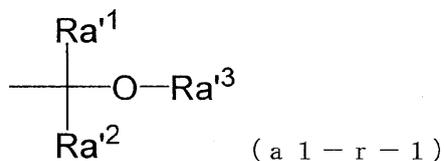
アセタール型酸解離性基：

前記極性基のうちカルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式(a1-r-1)で表される酸解離性基（以下「アセタール型酸解離性基」ということがある。）が挙げられる。

【0044】

【化2】

30



[式中、 $Ra^1$ 、 $Ra^2$ は水素原子またはアルキル基である。 $Ra^3$ は炭化水素基であって、 $Ra^3$ は、 $Ra^1$ 、 $Ra^2$ のいずれかと結合して環を形成してもよい。]

【0045】

式(a1-r-1)中、 $Ra^1$ 及び $Ra^2$ のうち、少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。

40

$Ra^1$ 又は $Ra^2$ がアルキル基である場合、該アルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。具体的には、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく挙げられる。より具体的には、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が挙げられ、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0046】

式(a1-r-1)中、 $Ra^3$ の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアル

50

キル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

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、炭素数が1～4がより好ましく、炭素数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。

【0047】

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、炭素数3～5がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

【0048】

$Ra^{13}$ が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

【0049】

$Ra^{13}$ の環状の炭化水素基が芳香族炭化水素基となる場合、該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、 $4n+2$ 個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は5～30であることが好ましく、炭素数5～20がより好ましく、炭素数6～15がさらに好ましく、炭素数6～12が特に好ましい。

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

$Ra^{13}$ における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を1つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環に結合するアルキレン基の炭素数は、1～4であることが好ましく、炭素数1～2であることがより好ましく、炭素数1であることが特に好ましい。

【0050】

$Ra^{13}$ における環状の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、 $-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-O-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-CO-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-CO-OR^{P1}$ 、 $-R^{P2}-O-CO-R^{P1}$ 、 $-R^{P2}-OH$ 、 $-R^{P2}-CN$ 又は $-R^{P2}-COOH$ （以下これらの置換基をまとめて「 $Ra^{05}$ 」ともいう。）等が挙げられる。

ここで、 $R^{P1}$ は、炭素数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素数6～30の1価の芳香族炭化水素基である。また、 $R^{P2}$ は、単結合、炭素数1～10の2価の鎖状飽和炭化水素基、炭素数3～20の2価の脂肪族環状飽和炭化水素基又は炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基である。但し、 $R^{P1}$ 及び $R^{P2}$ の鎖状飽和炭化水素基、脂肪族環状飽和炭化水素基及び芳香族炭化

10

20

30

40

50

水素基の有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。上記脂肪族環状炭化水素基は、上記置換基を1種単独で1つ以上有していてもよいし、上記置換基のうち複数種を各1つ以上有していてもよい。

炭素数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

炭素数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式脂肪族飽和炭化水素基；ピシクロ[2.2.2]オクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式脂肪族飽和炭化水素基が挙げられる。

炭素数6～30の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環から水素原子1個を除いた基が挙げられる。

【0051】

$Ra^{13}$ が、 $Ra^{11}$ 、 $Ra^{12}$ のいずれかと結合して環を形成する場合、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。

【0052】

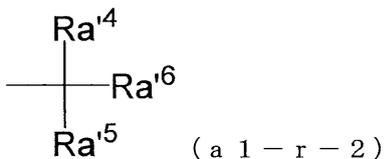
第3級アルキルエステル型酸解離性基：

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式(a1-r-2)で表される酸解離性基が挙げられる。

尚、下記式(a1-r-2)で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第3級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある。

【0053】

【化3】



[式中、 $Ra^{14}$ ～ $Ra^{16}$ はそれぞれ炭化水素基であって、 $Ra^{15}$ 、 $Ra^{16}$ は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0054】

$Ra^{14}$ の炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、鎖状もしくは環状のアルケニル基、又は、環状の炭化水素基が挙げられる。

$Ra^{14}$ における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、環状の炭化水素基(単環式基である脂肪族炭化水素基、多環式基である脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)は、前記 $Ra^{13}$ と同様のものが挙げられる。

$Ra^{14}$ における鎖状もしくは環状のアルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基が好ましい。

$Ra^{15}$ 、 $Ra^{16}$ の炭化水素基としては、前記 $Ra^{13}$ と同様のものが挙げられる。

【0055】

$Ra^{15}$ と $Ra^{16}$ とが互いに結合して環を形成する場合、下記一般式(a1-r2-1)で表される基、下記一般式(a1-r2-2)で表される基、下記一般式(a1-r2-3)で表される基が好適に挙げられる。

一方、 $Ra^{14}$ ～ $Ra^{16}$ が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式(a1-r2-4)で表される基が好適に挙げられる。

10

20

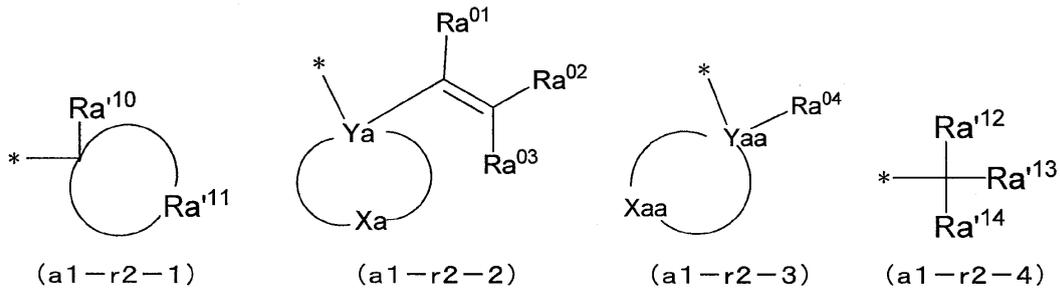
30

40

50

【 0 0 5 6 】

【 化 4 】



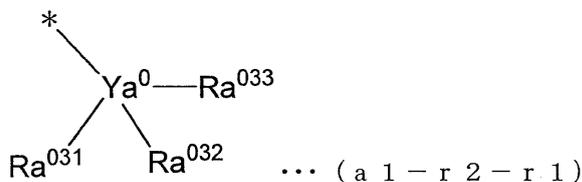
10

[ 式 ( a 1 - r 2 - 1 ) 中、 $R a'^{10}$  は、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、又は下記一般式 ( a 1 - r 2 - r 1 ) で表される基を示す。 $R a'^{11}$  は  $R a'^{10}$  が結合した炭素原子と共に脂肪族環式基を形成する基を示す。式 ( a 1 - r 2 - 2 ) 中、 $Y a$  は炭素原子である。 $X a$  は、 $Y a$  と共に環状の炭化水素基を形成する基である。この環状の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されているもよい。 $R a^{01} \sim R a^{03}$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基又は炭素数 3 ~ 2 0 の 1 価の脂肪族環状飽和炭化水素基である。この鎖状飽和炭化水素基及び脂肪族環状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されているもよい。 $R a^{01} \sim R a^{03}$  の 2 つ以上が互いに結合して環状構造を形成しているもよい。式 ( a 1 - r 2 - 3 ) 中、 $Y a a$  は炭素原子である。 $X a a$  は、 $Y a a$  と共に脂肪族環式基を形成する基である。 $R a^{04}$  は、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素基である。式 ( a 1 - r 2 - 4 ) 中、 $R a'^{12}$  及び  $R a'^{13}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基又は水素原子である。この鎖状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されているもよい。 $R a'^{14}$  は、置換基を有しているもよい炭化水素基である。\* は結合手を示す ( 以下同じ ) 。 ]

20

【 0 0 5 7 】

【 化 5 】



30

[ 式中、 $Y a^0$  は、第 4 級炭素原子である。 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  は、それぞれ独立に、置換基を有しているもよい炭化水素基である。但し、 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  のうちの 1 つ以上は、少なくとも一つの極性基を有する炭化水素基である。 ]

40

【 0 0 5 8 】

上記の式 ( a 1 - r 2 - 1 ) 中、 $R a'^{10}$  の炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基は、式 ( a 1 - r - 1 ) における  $R a'^3$  の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として挙げた基が好ましい。 $R a'^{10}$  は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

前記式 ( a 1 - r 2 - r 1 ) 中、 $Y a^0$  は、第 4 級炭素原子である。すなわち、 $Y a^0$  (炭素原子) に結合する隣の炭素原子が 4 つである。

【 0 0 6 0 】

前記式 ( a 1 - r 2 - r 1 ) 中、 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  は、それぞれ独立に、置換基を有しているもよい炭化水素基である。 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$

50

における炭化水素基としては、それぞれ独立に、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、鎖状もしくは環状のアルケニル基、又は、環状の炭化水素基が挙げられる。

【0061】

$R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  における、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。

$R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  における、分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が 3 ~ 10 であることが好ましく、3 ~ 5 がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2, 2-ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

$R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  における、鎖状もしくは環状のアルケニル基は、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基が好ましい。

【0062】

$R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  における、環状の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素数 3 ~ 6 のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素数 7 ~ 12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

【0063】

$R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  における、該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも 1 つ有する炭化水素基である。この芳香環は、 $4n + 2$  個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は 5 ~ 30 であることが好ましく、5 ~ 20 がより好ましく、6 ~ 15 がさらに好ましく、6 ~ 12 が特に好ましい。芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を 1 つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）；2 以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を 1 つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環に結合するアルキレン基の炭素数は、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。

【0064】

上記の  $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  で表される炭化水素基が置換されている場合、その置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0065】

上記の中でも、 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$  及び  $R a^{033}$  における、置換基を有していても

よい炭化水素基は、置換基を有していてもよい直鎖状もしく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。

【0066】

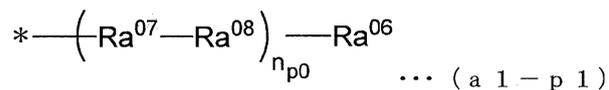
但し、 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$ 及び $R a^{033}$ のうちの一つ以上は、少なくとも極性基を有する炭化水素基である。

「極性基を有する炭化水素基」とは、炭化水素基を構成するメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)を極性基で置換しているもの、又は、炭化水素基を構成する少なくとも一つの水素原子が極性基に置換しているものをいずれも包含する。

かかる「極性基を有する炭化水素基」としては、下記一般式(a1-p1)で表される官能基が好ましい。

【0067】

【化6】



[式中、 $R a^{07}$ は、炭素数2~12の2価の炭化水素基を表す。 $R a^{08}$ は、ヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。 $R a^{06}$ は、炭素数1~12の1価の炭化水素基を表す。 $n_{p0}$ は、1~6の整数である。]

【0068】

前記式(a1-p1)中、 $R a^{07}$ は、炭素数2~12の2価の炭化水素基を表す。

$R a^{07}$ の炭素数は、2~12であり、炭素数2~8が好ましく、炭素数2~6がより好ましく、炭素数2~4がさらに好ましく、炭素数2が特に好ましい。

$R a^{07}$ における炭化水素基は、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基が好ましく、鎖状の炭化水素基がより好ましい。

$R a^{07}$ としては、例えば、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；プロパン-1,2-ジイル基、1-メチルブタン-1,3-ジイル基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、2-メチルブタン-1,4-ジイル基等の分岐鎖状アルカンジイル基；シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、シクロオクタン-1,5-ジイル基等のシクロアルカンジイル基；ノルボルナン-1,4-ジイル基、ノルボルナン-2,5-ジイル基、アダマンタン-1,5-ジイル基、アダマンタン-2,6-ジイル基等の多環式の2価の脂環式炭化水素基等挙げられる。

上記の中でも、アルカンジイル基が好ましく、直鎖状アルカンジイル基がより好ましい。

【0069】

前記式(a1-p1)中、 $R a^{08}$ は、ヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。

$R a^{08}$ としては、例えば、-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-、-NH-C(=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)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-等が挙げられる。

これらの中でも、現像液に対する溶解性の点から、-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-が好ましく、-O-、-C(=O)-が特に好ましい。

【0070】

前記式(a1-p1)中、 $R a^{06}$ は、炭素数1~12の1価の炭化水素基を表す。

$R a^{06}$ の炭素数は、1~12であり、現像液に対する溶解性の点から、炭素数1~8

10

20

30

40

50

が好ましく、炭素数 1 ~ 5 がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 がさらに好ましく、炭素数 1 又は 2 が特に好ましく、1 が最も好ましい。

【0071】

$R a^{06}$ における炭化水素基は、鎖状炭化水素基もしくは環状炭化水素基、又は、鎖状と環状とを組み合わせさせた炭化水素基が挙げられる。

鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。

【0072】

環状炭化水素基は、脂環式炭化水素基でもよいし、芳香族炭化水素基でもよい。

脂環式炭化水素基としては、単環式又は多環式のいずれでもよく、単環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、2-アルキルアダマンタン-2-イル基、1-(アダマンタン-1-イル)アルカン-1-イル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、*p*-メチルフェニル基、*p-tert*-ブチルフェニル基、*p*-アダマンチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、2,6-ジエチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基等が挙げられる。

【0073】

$R a^{06}$ としては、現像液に対する溶解性の点から、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、直鎖状アルキル基がさらに好ましい。

【0074】

前記式(a1-p1)中、 $n_{p0}$ は、1~6の整数であり、1~3の整数が好ましく、1又は2がより好ましく、1がさらに好ましい。

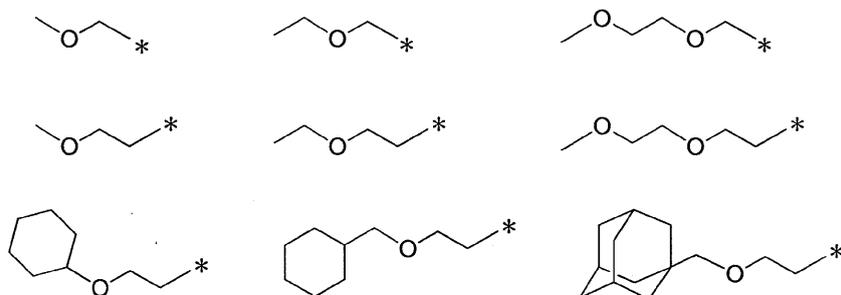
【0075】

以下に、少なくとも極性基を有する炭化水素基、の具体例を示す。

以下の式中、\*は、第4級炭素原子( $Y a^0$ )に結合する結合手である。

【0076】

【化7】



【0077】

前記式(a1-r2-r1)中、 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$ 及び $R a^{033}$ のうち、少なくとも極性基を有する炭化水素基の個数は、1つ以上であるが、レジストパターン形成の際における現像液への溶解性を考慮して適宜決定すればよく、例えば、 $R a^{031}$ 、 $R a^{032}$ 及び $R a^{033}$ のうちの1つ又は2つであることが好ましく、特に好ましくは1つである

10

20

30

40

50

## 【0078】

前記の少なくとも極性基を有する炭化水素基は、極性基以外の置換基を有してもよい。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

## 【0079】

式(a1-r2-1)中、 $Ra^{11}$  ( $Ra^{10}$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族環式基)は、式(a1-r-1)における $Ra^{13}$ の単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基として挙げた基が好ましい。

## 【0080】

式(a1-r2-2)中、 $Xa$ が $Ya$ と共に形成する環状の炭化水素基としては、前記式(a1-r-1)中の $Ra^{13}$ における環状の1価の炭化水素基(脂肪族炭化水素基)から水素原子1個以上をさらに除いた基が挙げられる。

$Xa$ が $Ya$ と共に形成する環状の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、上記 $Ra^{13}$ における環状の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

式(a1-r2-2)中、 $Ra^{01} \sim Ra^{03}$ における、炭素数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

$Ra^{01} \sim Ra^{03}$ における、炭素数3～20の1価の脂肪族環状飽和炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環式脂肪族飽和炭化水素基；ピシクロ[2.2.2]オクタニル基、トリシクロ[5.2.1.02,6]デカニル基、トリシクロ[3.3.1.13,7]デカニル基、テトラシクロ[6.2.1.13,6.02,7]ドデカニル基、アダマンチル基等の多環式脂肪族飽和炭化水素基等が挙げられる。

$Ra^{01} \sim Ra^{03}$ は、中でも、構成単位(a1)を誘導する単量体化合物の合成容易性の観点から、水素原子、炭素数1～10の1価の鎖状飽和炭化水素基が好ましく、その中でも、水素原子、メチル基、エチル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

## 【0081】

上記 $Ra^{01} \sim Ra^{03}$ で表される鎖状飽和炭化水素基、又は脂肪族環状飽和炭化水素基が有する置換基としては、例えば、上述の $Ra^{05}$ と同様の基が挙げられる。

## 【0082】

$Ra^{01} \sim Ra^{03}$ の2つ以上が互いに結合して環状構造を形成することにより生じる炭素-炭素二重結合を含む基としては、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、メチルシクロペンテニル基、メチルシクロヘキセニル基、シクロペンチリデンエテニル基、シクロヘキシリデンエテニル基等が挙げられる。これらの中でも、構成単位(a1)を誘導する単量体化合物の合成容易性の観点から、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンチリデンエテニル基が好ましい。

## 【0083】

式(a1-r2-3)中、 $Xaa$ が $Yaa$ と共に形成する脂肪族環式基は、式(a1-r-1)における $Ra^{13}$ の単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基として挙げた基が好ましい。

式(a1-r2-3)中、 $Ra^{04}$ における芳香族炭化水素基としては、炭素数5～30の芳香族炭化水素環から水素原子1個以上を除いた基が挙げられる。中でも、 $Ra^{04}$ は、炭素数6～15の芳香族炭化水素環から水素原子1個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子1個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子1個以上を除いた基がさらに好ましく、ベンゼン又はナフタレンから水素原子1個以上を除いた基が特に好ましく、ベンゼンから水素原子1個以上を除いた基が最も好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0084】

式(a1-r2-3)中の $R a^{04}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

## 【0085】

式(a1-r2-4)中、 $R a^{12}$ 及び $R a^{13}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~10の1価の鎖状飽和炭化水素基又は水素原子である。 $R a^{12}$ 及び $R a^{13}$ における、炭素数1~10の1価の鎖状飽和炭化水素基としては、上記の $R a^{01}$ ~ $R a^{03}$ における、炭素数1~10の1価の鎖状飽和炭化水素基と同様のものが挙げられる。この鎖状飽和炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

10

$R a^{12}$ 及び $R a^{13}$ は、中でも、水素原子、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、炭素数1~5のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

上記 $R a^{12}$ 及び $R a^{13}$ で表される鎖状飽和炭化水素基が置換されている場合、その置換基としては、例えば、上述の $R a^{05}$ と同様の基が挙げられる。

## 【0086】

式(a1-r2-4)中、 $R a^{14}$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基である。 $R a^{14}$ における炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は環状の炭化水素基が挙げられる。

20

## 【0087】

$R a^{14}$ における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又は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、エチル基又はn-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

## 【0088】

$R a^{14}$ における分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が3~10であることが好ましく、3~5がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

30

## 【0089】

$R a^{14}$ が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

単環式基である脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素数3~6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素数7~12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

40

## 【0090】

$R a^{14}$ における芳香族炭化水素基としては、 $R a^{04}$ における芳香族炭化水素基と同様のものが挙げられる。中でも、 $R a^{14}$ は、炭素数6~15の芳香族炭化水素環から水素原子1個以上を除いた基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン又はフェナントレンから水素原子1個以上を除いた基がより好ましく、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセンから水素原子1個以上を除いた基がさらに好ましく、ナフタレン又はアントラセンから水素原子1個以上を除いた基が特に好ましく、ナフタレンから水素原子1個以上を除いた基が最も好ましい。

$R a^{14}$ が有していてもよい置換基としては、 $R a^{04}$ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

50

## 【 0 0 9 1 】

式 ( a 1 - r 2 - 4 ) 中の R a <sup>1 4</sup> がナフチル基である場合、前記式 ( a 1 - r 2 - 4 ) における第 3 級炭素原子と結合する位置は、ナフチル基の 1 位又は 2 位のいずれであってもよい。

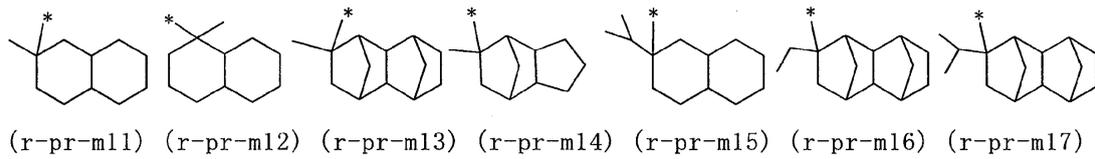
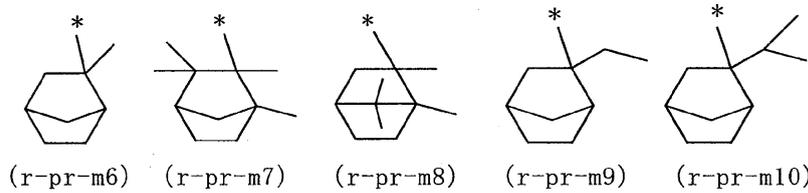
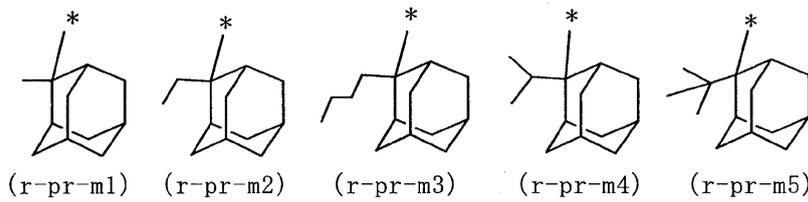
式 ( a 1 - r 2 - 4 ) 中の R a <sup>1 4</sup> がアントリル基である場合、前記式 ( a 1 - r 2 - 4 ) における第 3 級炭素原子と結合する位置は、アントリル基の 1 位、2 位又は 9 位のいずれであってもよい。

## 【 0 0 9 2 】

前記式 ( a 1 - r 2 - 1 ) で表される基の具体例を以下に挙げる。

## 【 0 0 9 3 】

## 【 化 8 】



## 【 0 0 9 4 】

10

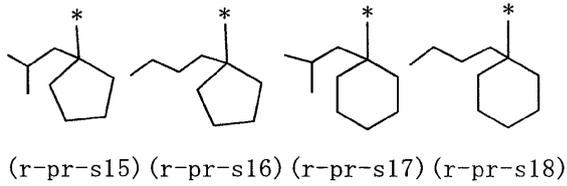
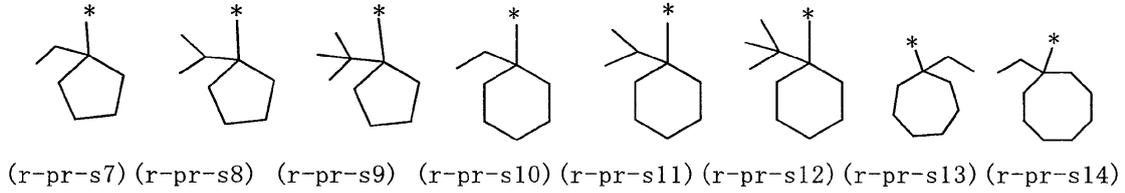
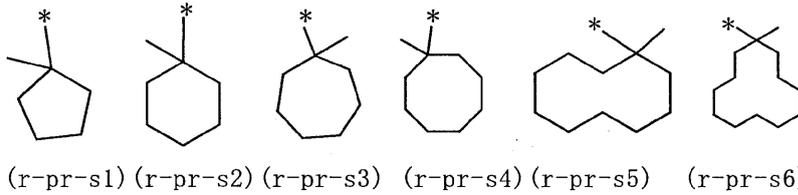
20

30

40

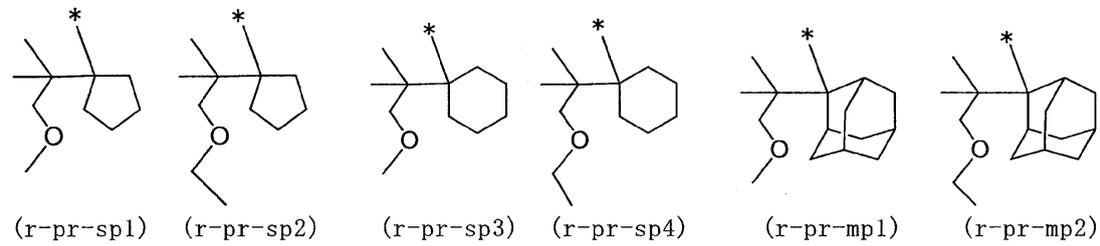
50

## 【化 9】



## 【 0 0 9 5 】

## 【化 1 0】



## 【 0 0 9 6 】

前記式 ( a 1 - r 2 - 2 ) で表される基の具体例を以下に挙げる。

## 【 0 0 9 7 】

10

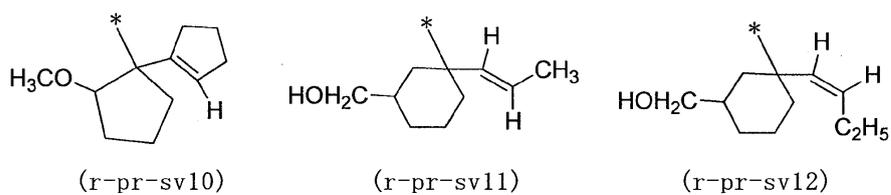
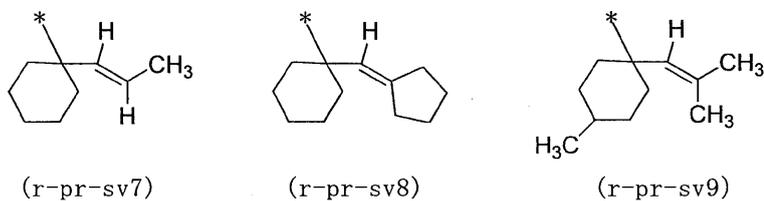
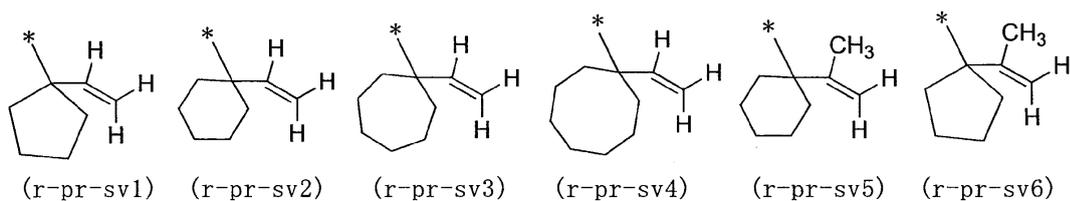
20

30

40

50

## 【化 1 1】

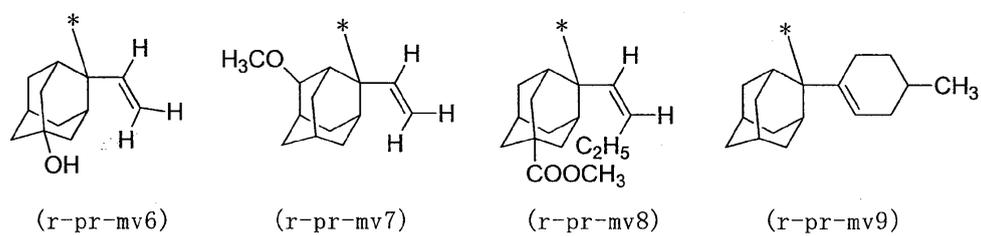
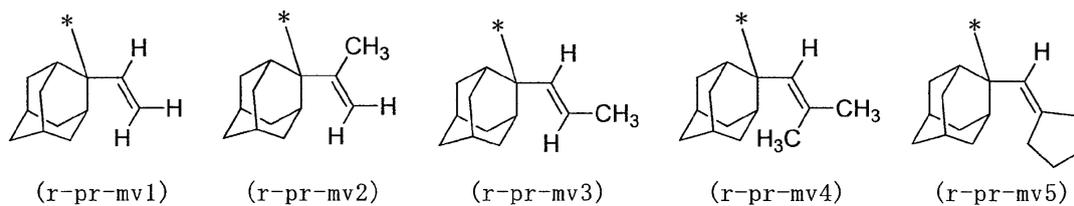


10

20

## 【 0 0 9 8】

## 【化 1 2】



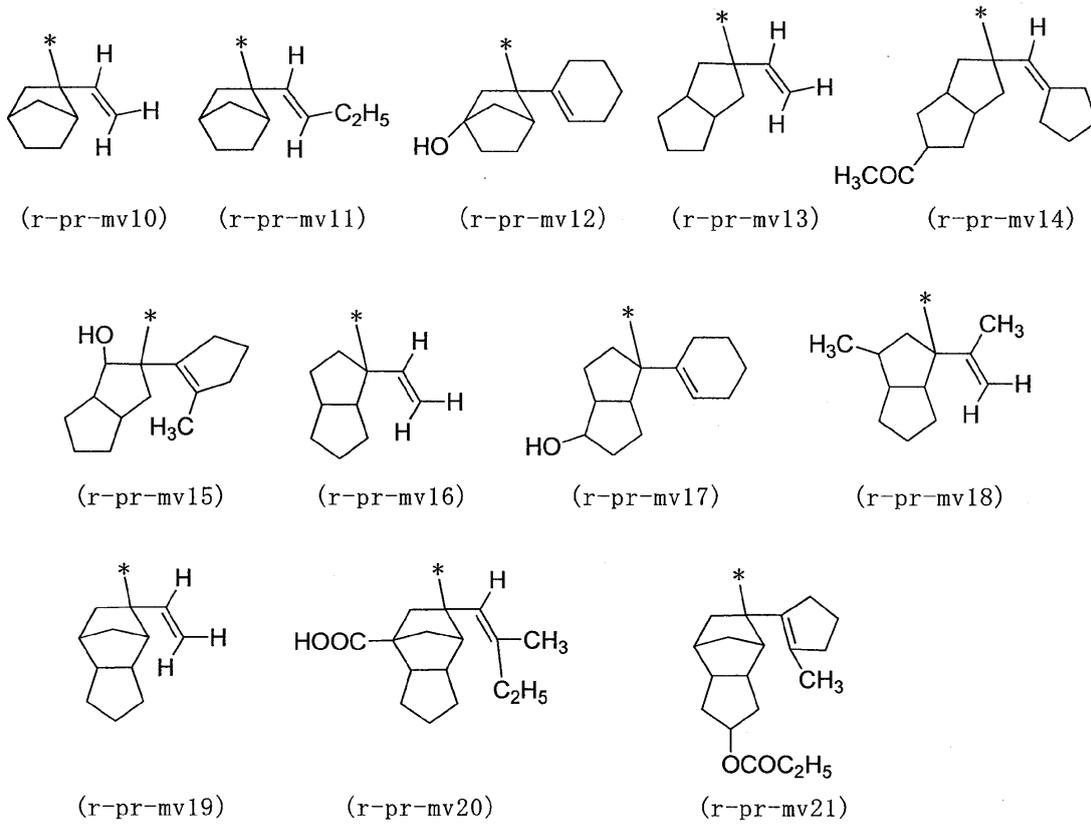
30

## 【 0 0 9 9】

40

50

## 【化 1 3】



10

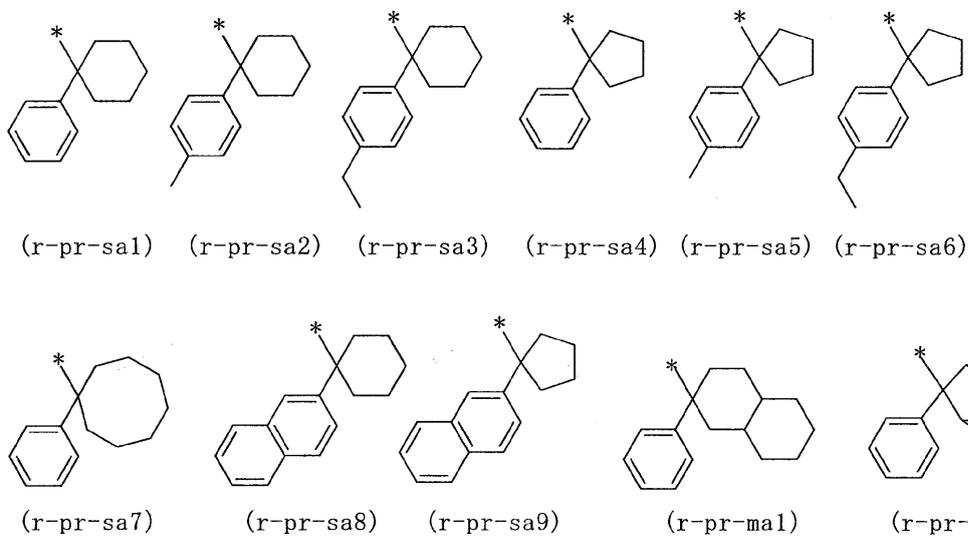
20

## 【 0 1 0 0】

前記式 ( a 1 - r 2 - 3 ) で表される基の具体例を以下に挙げる。

## 【 0 1 0 1】

## 【化 1 4】



30

40

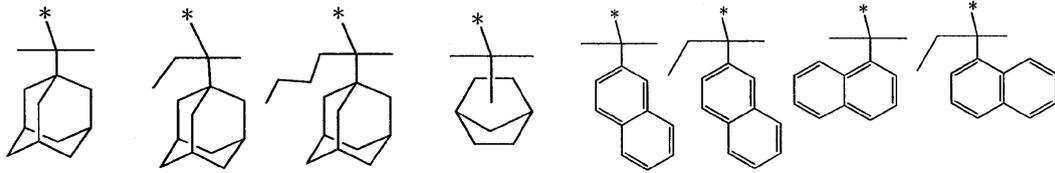
## 【 0 1 0 2】

前記式 ( a 1 - r 2 - 4 ) で表される基の具体例を以下に挙げる。

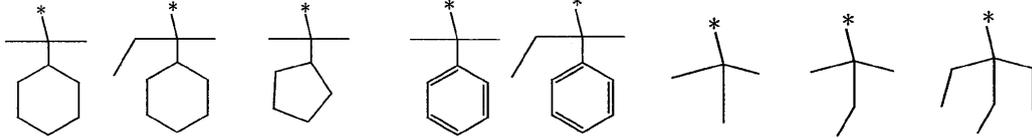
## 【 0 1 0 3】

50

## 【化 1 5】



(r-pr-cm1) (r-pr-cm2) (r-pr-cm3) (r-pr-cm4) (r-pr-cm5) (r-pr-cm6) (r-pr-cm7) (r-pr-cm8)



(r-pr-cs1) (r-pr-cs2) (r-pr-cs3) (r-pr-cs4) (r-pr-cs5) (r-pr-c1) (r-pr-c2) (r-pr-c3)

10

## 【0 1 0 4】

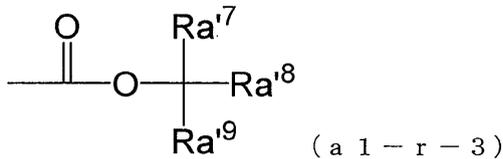
第 3 級アルキルオキシカルボニル酸解離性基：

前記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 ( a 1 - r - 3 ) で表される酸解離性基 ( 以下便宜上「第 3 級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある ) が挙げられる。

20

## 【0 1 0 5】

## 【化 1 6】



[ 式中、 $\text{Ra}^{17} \sim \text{Ra}^{19}$  はそれぞれアルキル基である。 ]

30

## 【0 1 0 6】

式 ( a 1 - r - 3 ) 中、 $\text{Ra}^{17} \sim \text{Ra}^{19}$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましい。

また、各アルキル基の合計の炭素数は、3 ~ 7 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 5 であることがより好ましく、炭素数 3 ~ 4 であることが最も好ましい。

## 【0 1 0 7】

構成単位 ( a 1 ) としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、アクリルアミドから誘導される構成単位、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導體から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導體から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

40

## 【0 1 0 8】

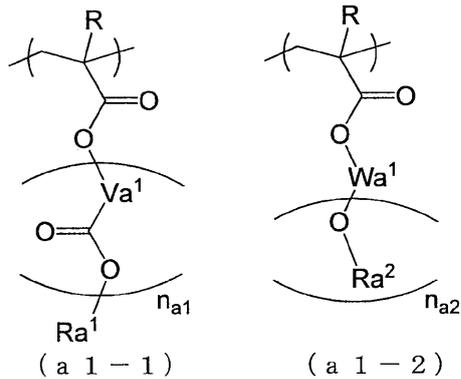
構成単位 ( a 1 ) としては、上記のなかでも、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

かかる構成単位 ( a 1 ) の好ましい具体例としては、下記一般式 ( a 1 - 1 ) 又は ( a 1 - 2 ) で表される構成単位が挙げられる。

## 【0 1 0 9】

50

## 【化 17】



10

[ 式中、R は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。V a<sup>1</sup> は、エーテル結合を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。n<sub>a1</sub> は、0 ~ 2 の整数である。R a<sup>1</sup> は、上記の一般式 ( a 1 - r - 1 ) 又は ( a 1 - r - 2 ) で表される酸解離性基である。W a<sup>1</sup> は n<sub>a2</sub> + 1 価の炭化水素基であり、n<sub>a2</sub> は 1 ~ 3 の整数であり、R a<sup>2</sup> は上記の一般式 ( a 1 - r - 1 ) 又は ( a 1 - r - 3 ) で表される酸解離性基である。]

## 【 0 1 1 0 】

20

前記式 ( a 1 - 1 ) 中、R の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

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

## 【 0 1 1 1 】

30

前記式 ( a 1 - 1 ) 中、V a<sup>1</sup> における 2 価の炭化水素基は、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。

## 【 0 1 1 2 】

V a<sup>1</sup> における 2 価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

## 【 0 1 1 3 】

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

40

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<sub>2</sub> - ]、エチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>2</sub> - ]、トリメチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>3</sub> - ]、テトラメチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>4</sub> - ]、ペンタメチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>5</sub> - ] 等が挙げられる。

前記分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 6 がより好ましく、炭素数 3 又は 4 がさらに好ましく、炭素数 3 が最も好ましい。

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<sub>3</sub> ) -、- C H ( C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> ) -、- C ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> -、- C ( C H<sub>3</sub> ) ( C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> ) -、- C ( C H<sub>3</sub> ) ( C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> ) -、- C ( C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 等のアルキルメチレン基；- C H ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> -、- C H ( C H<sub>3</sub> ) C H ( C H<sub>3</sub> )

50

-、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$  等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

#### 【0114】

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

10

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

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

20

#### 【0115】

$Va^1$  における 2 価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

かかる芳香族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 30 であることが好ましく、5 ~ 30 であることがより好ましく、5 ~ 20 がさらに好ましく、6 ~ 15 が特に好ましく、6 ~ 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。

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

30

該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を 2 つ除いた基（アリーレン基）；前記芳香族炭化水素環から水素原子を 1 つ除いた基（アリール基）の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに 1 つ除いた基）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。

40

#### 【0116】

前記式 (a1-1) 中、 $Ra^1$  は、上記式 (a1-r-1) 又は (a1-r-2) で表される酸解離性基である。

#### 【0117】

前記式 (a1-2) 中、 $Wa^1$  における  $na_2 + 1$  価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該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し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、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、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族

50

炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられる。

前記  $n_{a2} + 1$  価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

【0118】

前記式 (a1 - 2) 中、 $R_{a2}$  は、上記の一般式 (a1 - r - 1) 又は (a1 - r - 3) で表される酸解離性基である。

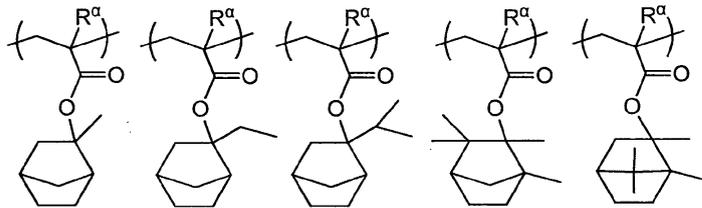
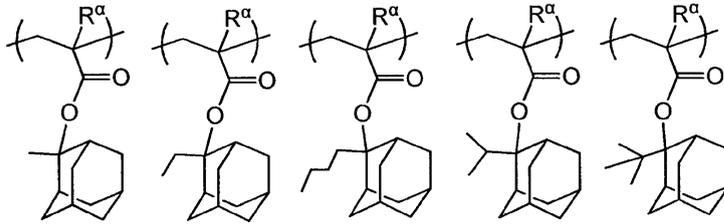
【0119】

以下に前記式 (a1 - 1) 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。

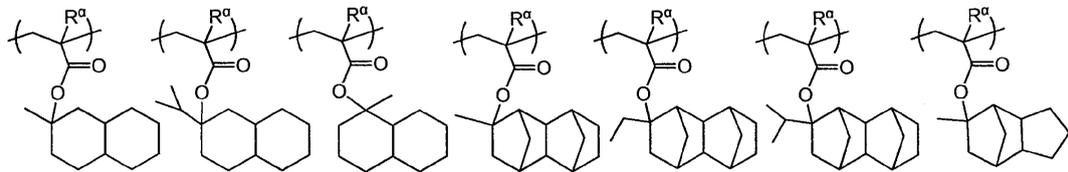
【0120】

【化18】

10



20



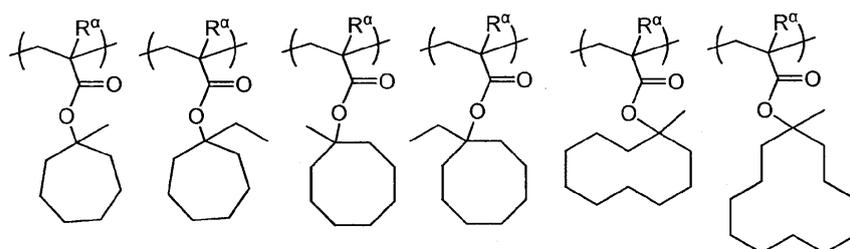
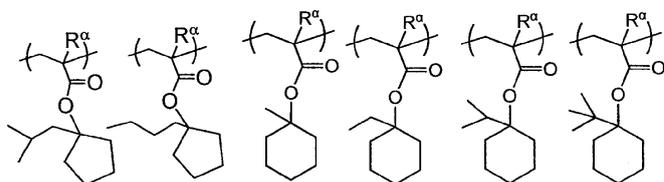
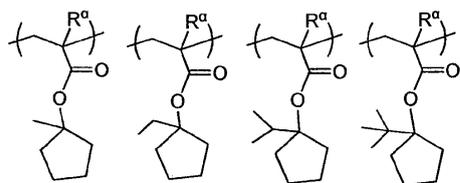
30

【0121】

40

50

## 【化 1 9】



## 【 0 1 2 2】

10

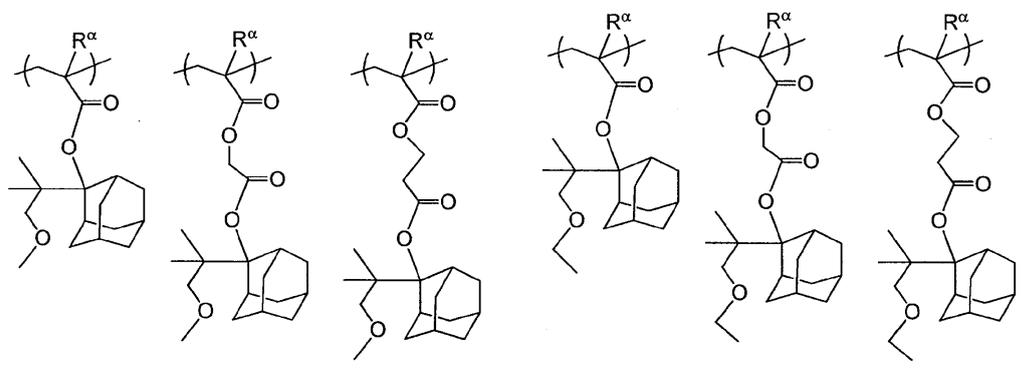
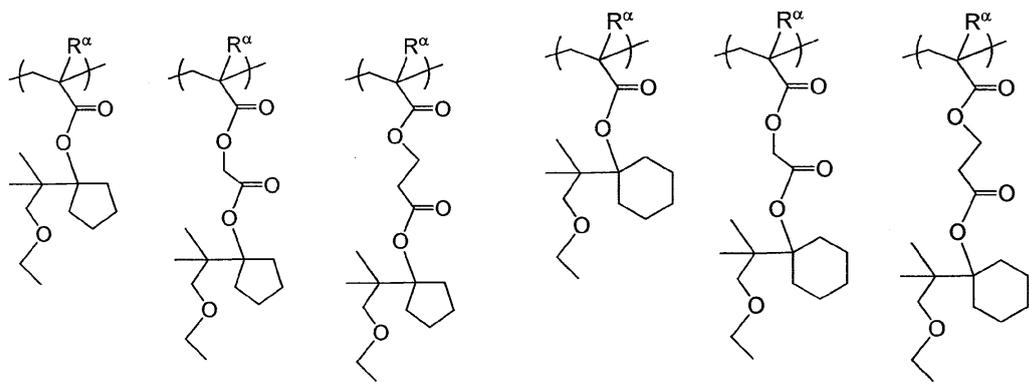
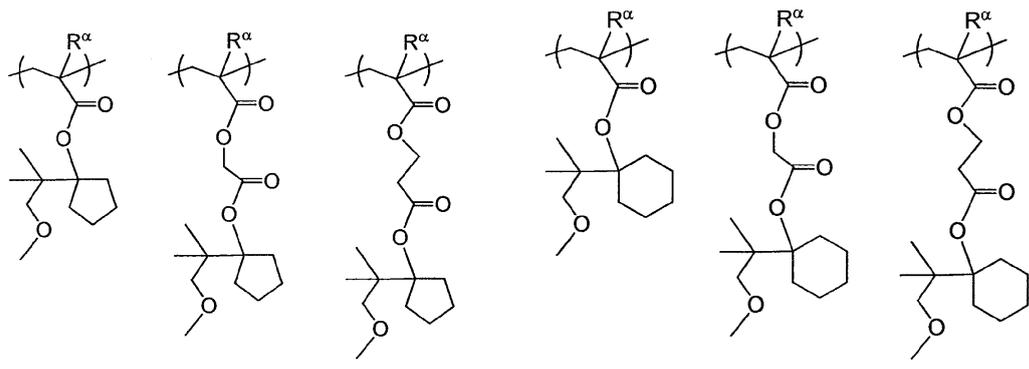
20

30

40

50

【化 2 0】



【 0 1 2 3】

10

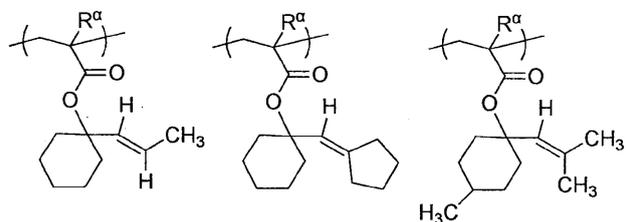
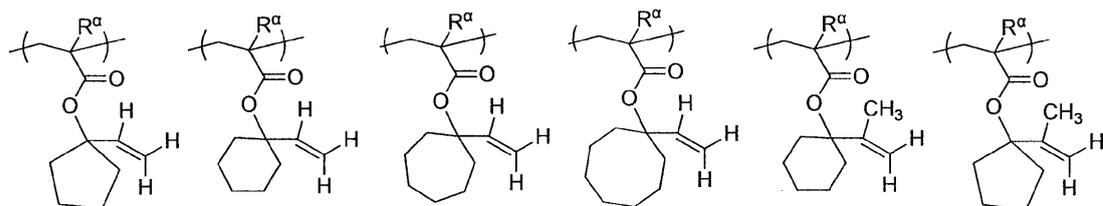
20

30

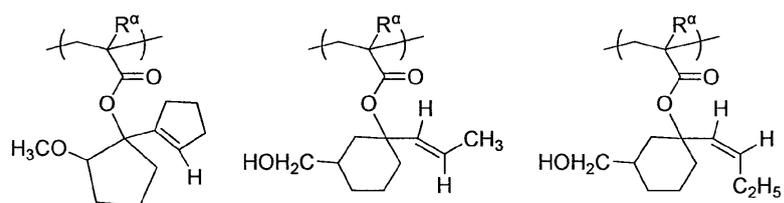
40

50

## 【化 2 1】



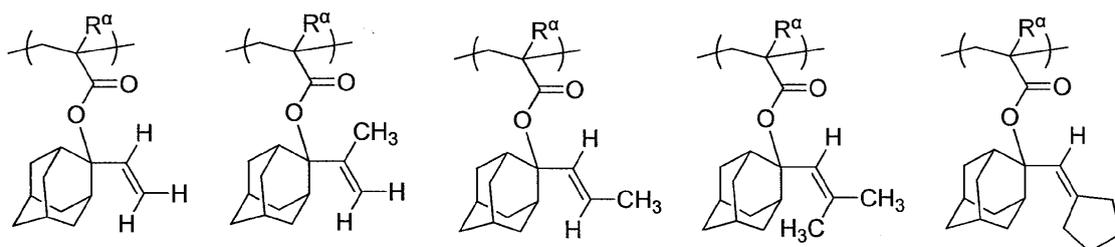
10



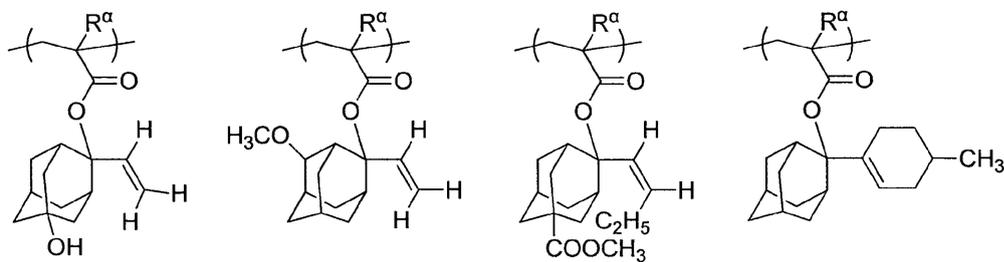
20

## 【 0 1 2 4】

## 【化 2 2】



30

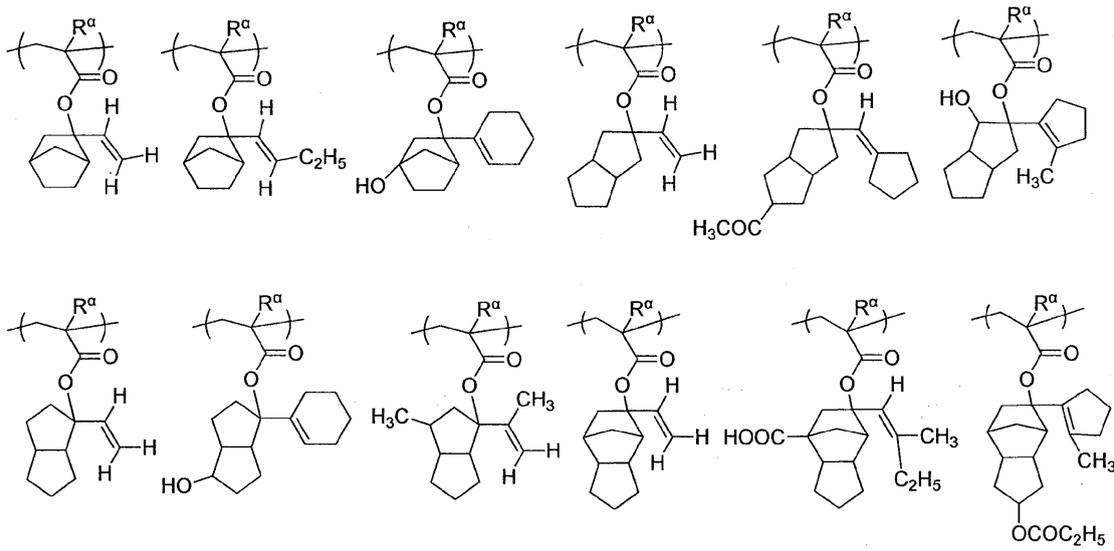


40

## 【 0 1 2 5】

50

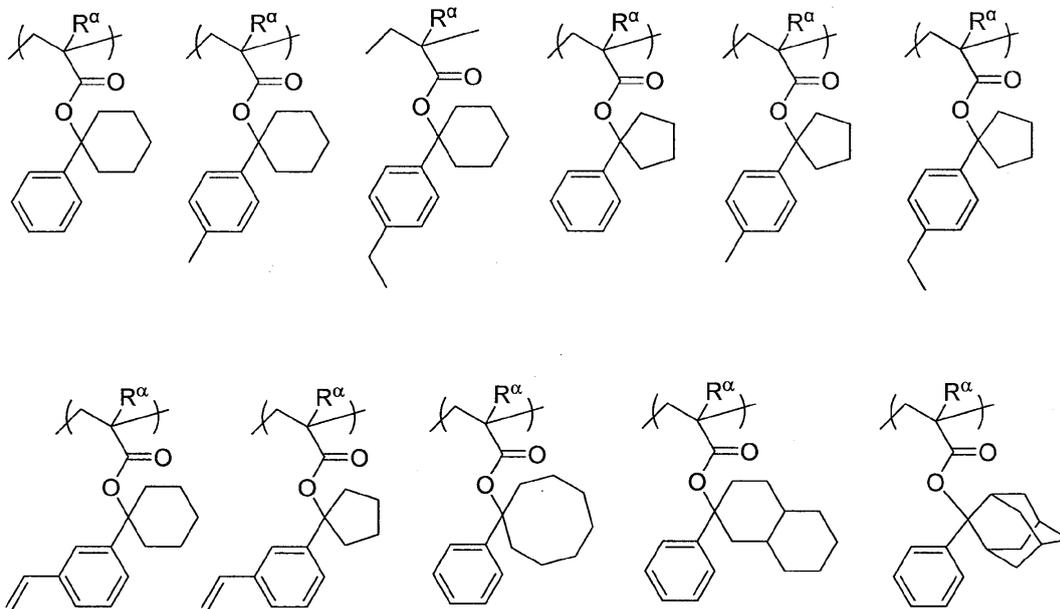
## 【化 2 3】



10

## 【 0 1 2 6】

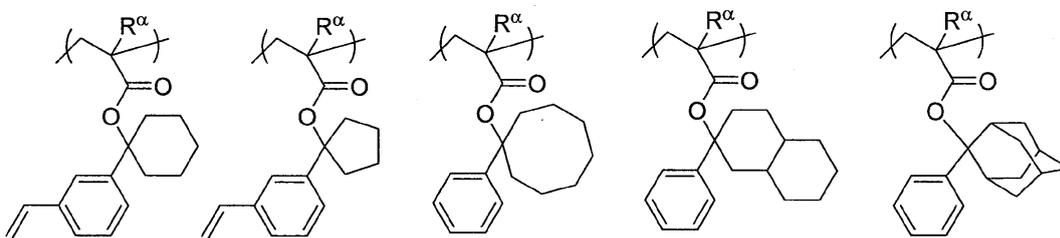
## 【化 2 4】



20

30

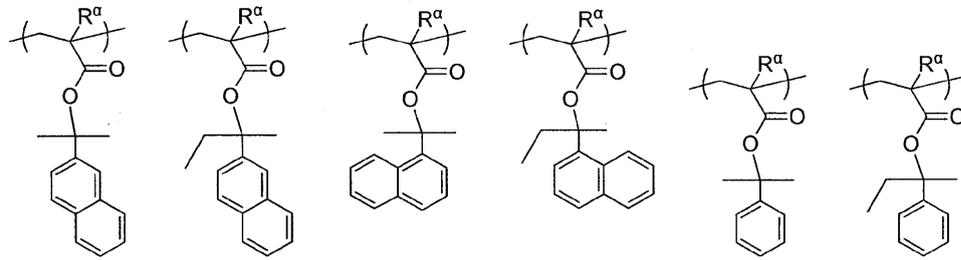
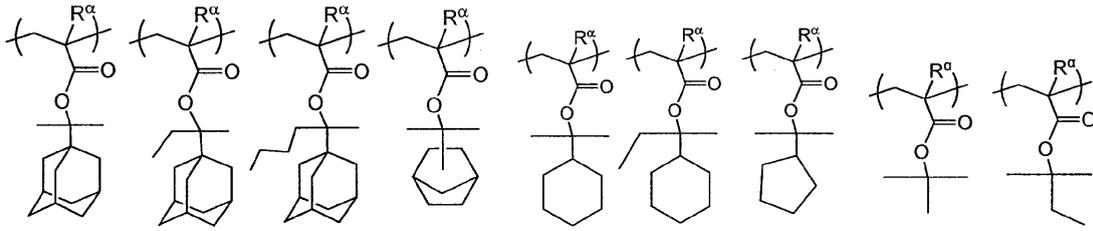
## 【 0 1 2 7】



40

50

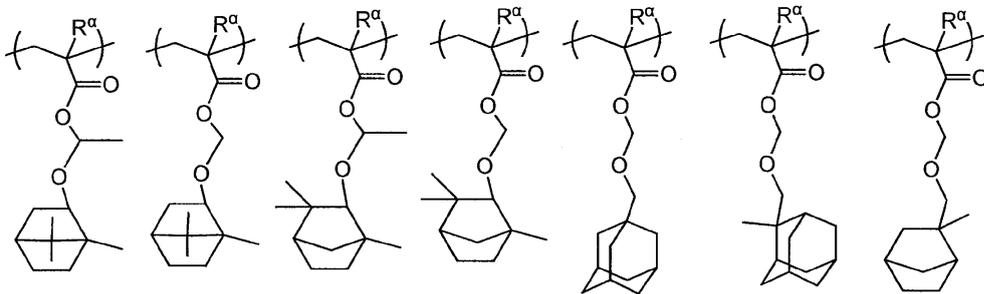
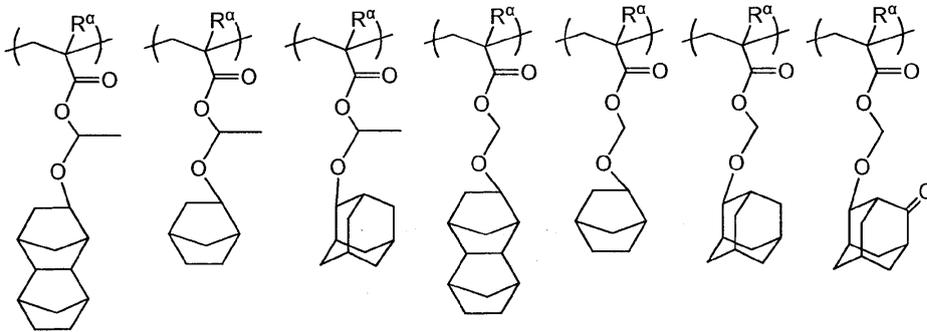
【化 2 5】



10

【 0 1 2 8】

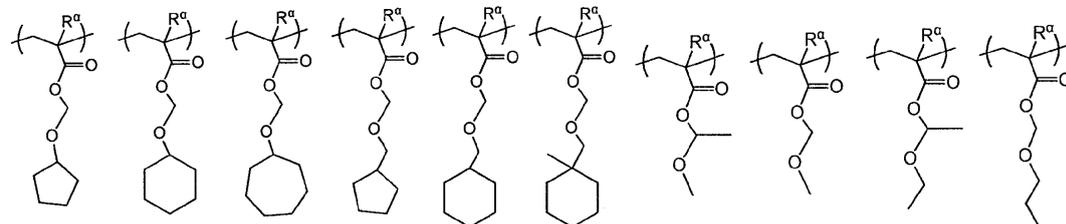
【化 2 6】



30

【 0 1 2 9】

【化 2 7】

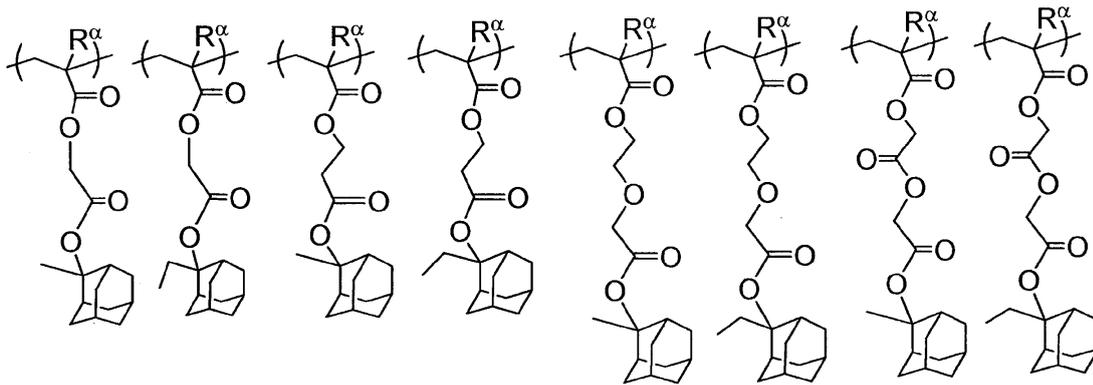


40

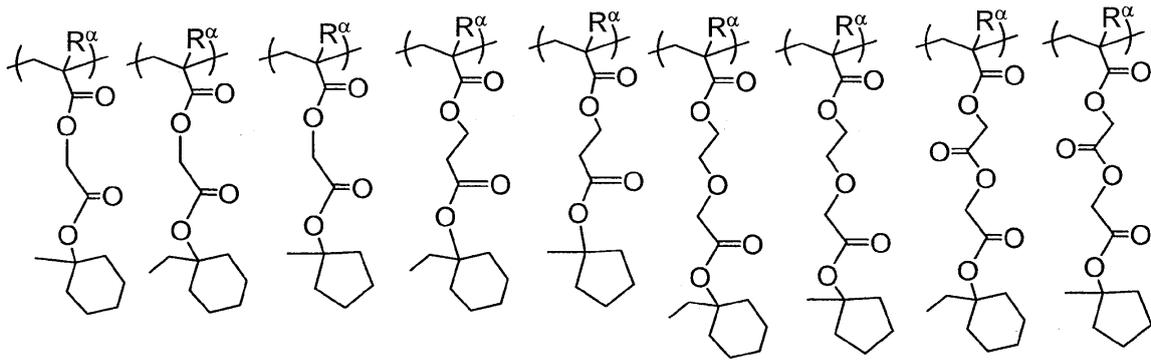
50

【 0 1 3 0 】

【 化 2 8 】



10



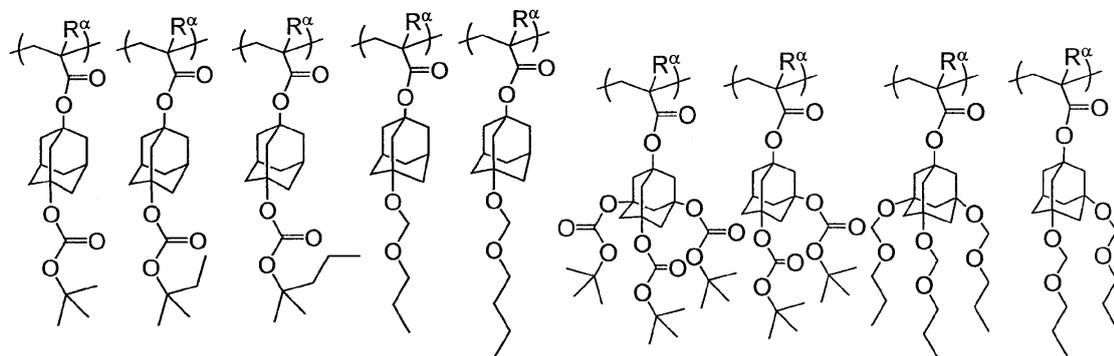
20

【 0 1 3 1 】

以下に前記式 ( a 1 - 2 ) で表される構成単位的具体例を示す。

【 0 1 3 2 】

【 化 2 9 】



30

40

【 0 1 3 3 】

( A 1 ) 成分が有する構成単位 ( a 1 ) は、1種でもよく2種以上でもよい。

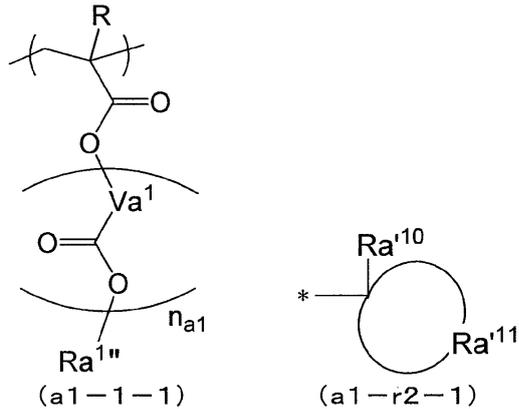
構成単位 ( a 1 ) としては、前記式 ( a 1 - 1 ) で表される構成単位がより好ましい。

この中でも、構成単位 ( a 1 ) としては、下記一般式 ( a 1 - 1 - 1 ) で表される構成単位を含むものが特に好ましい。

【 0 1 3 4 】

50

## 【化 3 0】



10

[ 式中、 $R a^{1''}$  は、一般式 ( a 1 - r 2 - 1 ) で表される酸解離性基である。 ]

## 【 0 1 3 5】

前記式 ( a 1 - 1 - 1 ) 中、 $R$ 、 $V a^1$  及び  $n_{a1}$  は、前記式 ( a 1 - 1 ) 中の  $R$ 、 $V a^1$  及び  $n_{a1}$  と同様である。

一般式 ( a 1 - r 2 - 1 ) で表される酸解離性基についての説明は、上述の通りである。

## 【 0 1 3 6】

20

( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 1 ) の割合は、( A 1 ) 成分を構成する全構成単位の合計 ( 1 0 0 モル % ) に対して、5 ~ 8 0 モル % が好ましく、1 0 ~ 7 5 モル % がより好ましく、2 0 ~ 6 0 モル % がさらに好ましい。

構成単位 ( a 1 ) の割合を、前記の好ましい範囲の下限值以上とすることによって、感度、解像性、ラフネス改善等のリソグラフィ特性が向上する。一方、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

## 【 0 1 3 7】

構成単位 ( a 2 )

( A 1 ) 成分は、構成単位 ( a 1 ) に加えて、さらに、ラクトン含有環式基、 $- S O_2$  - 含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位 ( a 2 ) ( 但し、構成単位 ( a 1 ) に該当するものを除く ) を有するものが好ましい。

30

構成単位 ( a 2 ) のラクトン含有環式基、 $- S O_2$  - 含有環式基またはカーボネート含有環式基は、( A 1 ) 成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高める上で有効なものである。また、構成単位 ( a 2 ) を有することで、例えば酸拡散長を適切に調整する、レジスト膜の基板への密着性を高める、現像時の溶解性を適切に調整する、エッチング耐性を向上させる等の効果により、リソグラフィ特性等が良好となる。

## 【 0 1 3 8】

「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。

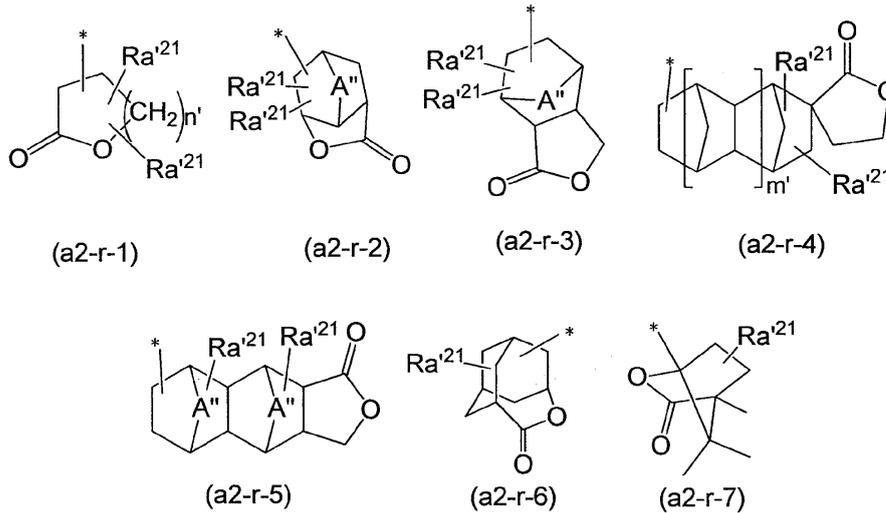
40

構成単位 ( a 2 ) におけるラクトン含有環式基としては、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、下記一般式 ( a 2 - r - 1 ) ~ ( a 2 - r - 7 ) でそれぞれ表される基が挙げられる。

## 【 0 1 3 9】

50

## 【化 3 1】



10

[ 式中、 $R a'^{21}$  はそれぞれ独立に水素原子、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、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； $R''$  は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり； $A''$  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り、 $n'$  は0~2の整数であり、 $m'$  は0または1である。]

20

## 【0140】

前記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中、 $R a'^{21}$ における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。

30

$R a'^{21}$ における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 $R a'^{21}$ におけるアルキル基として挙げたアルキル基と酸素原子( $-O-$ )とが連結した基が挙げられる。

$R a'^{21}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

$R a'^{21}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 $R a'^{21}$ における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。

40

## 【0141】

$R a'^{21}$ における $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ において、 $R''$ はいずれも水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基である。

$R''$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、炭素数は1~15が好ましい。

$R''$ が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

50

R<sup>2</sup> 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。

R<sup>2</sup> におけるラクトン含有環式基としては、前記一般式 (a<sup>2</sup> - r - 1) ~ (a<sup>2</sup> - r - 7) でそれぞれ表される基と同様のものが挙げられる。 10

R<sup>2</sup> におけるカーボネート含有環式基としては、後述のカーボネート含有環式基と同様であり、具体的には一般式 (a<sup>3</sup> - r - 1) ~ (a<sup>3</sup> - r - 3) でそれぞれ表される基が挙げられる。

R<sup>2</sup> における -SO<sub>2</sub>- 含有環式基としては、後述の -SO<sub>2</sub>- 含有環式基と同様であり、具体的には一般式 (a<sup>5</sup> - r - 1) ~ (a<sup>5</sup> - r - 4) でそれぞれ表される基が挙げられる。

R<sup>2</sup> における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 R<sup>2</sup> における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。 20

#### 【0142】

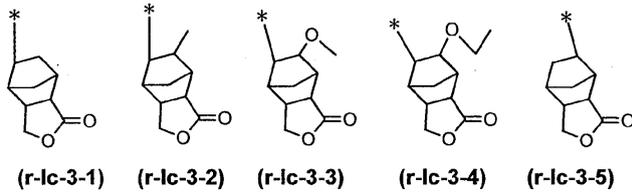
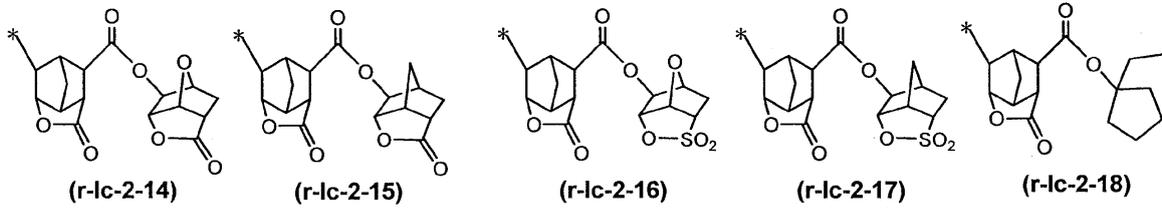
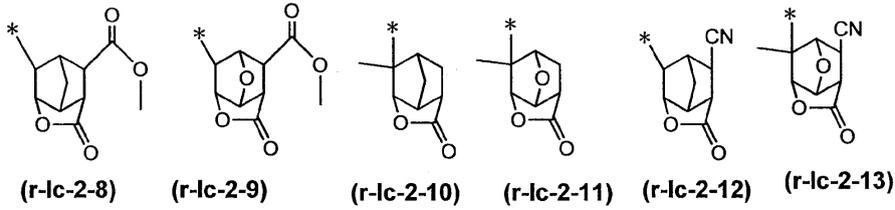
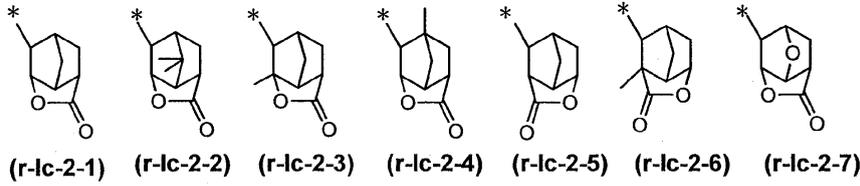
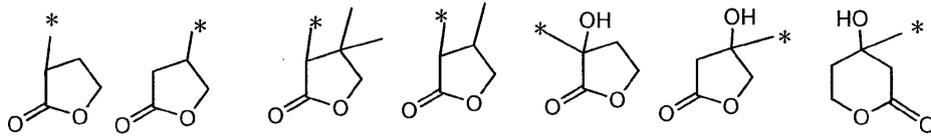
前記一般式 (a<sup>2</sup> - r - 2)、(a<sup>2</sup> - r - 3)、(a<sup>2</sup> - r - 5) 中、A<sup>2</sup> における炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に -O- または -S- が介在する基が挙げられ、たとえば -O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>- 等が挙げられる。A<sup>2</sup> 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。

#### 【0143】

下記に一般式 (a<sup>2</sup> - r - 1) ~ (a<sup>2</sup> - r - 7) でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。 30

#### 【0144】

【化 3 2】



【 0 1 4 5 】

10

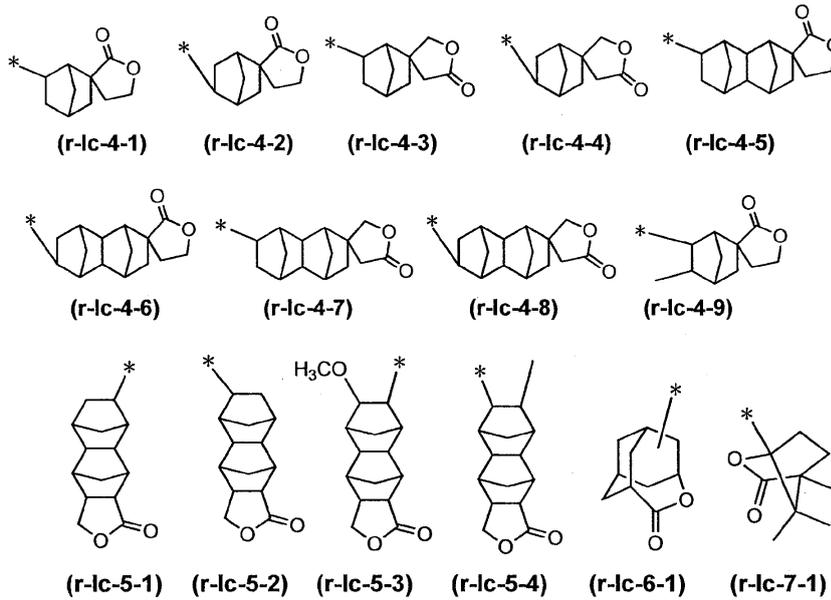
20

30

40

50

## 【化33】



10

## 【0146】

「 $-SO_2-$ 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、単環式基であってもよく多環式基であってもよい。

20

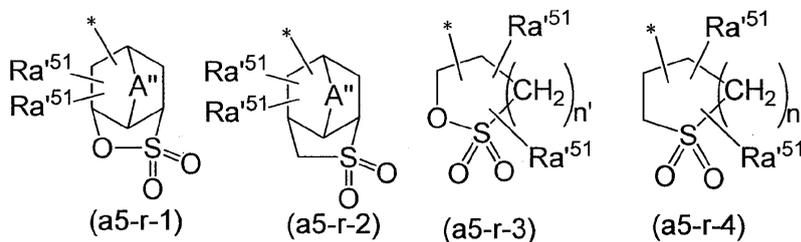
$-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するスルトン(sultone)環を含有する環式基であることが好ましい。

$-SO_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される基が挙げられる。

30

## 【0147】

## 【化34】



40

[式中、 $Ra^{51}$ はそれぞれ独立に水素原子、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、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； $R''$ は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり； $A''$ 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、 $n'$ は0~2の整数である。]

## 【0148】

前記一般式(a5-r-1)~(a5-r-2)中、 $A''$ は、前記一般式(a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5)中の $A''$ と同様である。

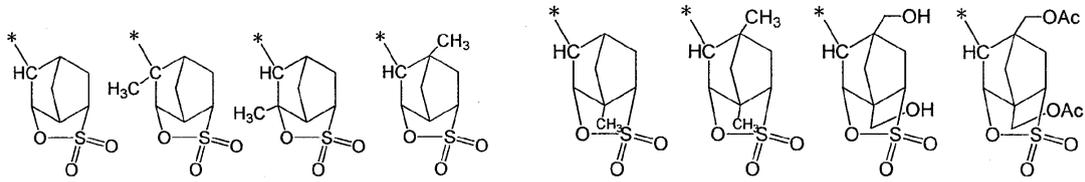
50

R a <sup>5</sup> 1におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、  
 - COOR ”、- OC(=O)R ”、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式  
 ( a 2 - r - 1 ) ~ ( a 2 - r - 7 ) 中の R a <sup>2</sup> 1 についての説明で挙げたものと同様の  
 ものが挙げられる。

下記に一般式 ( a 5 - r - 1 ) ~ ( a 5 - r - 4 ) でそれぞれ表される基の具体例を挙  
 げる。式中の「 A c 」は、アセチル基を示す。

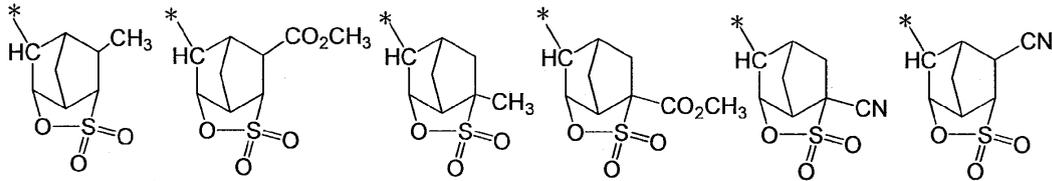
【 0 1 4 9 】

【 化 3 5 】



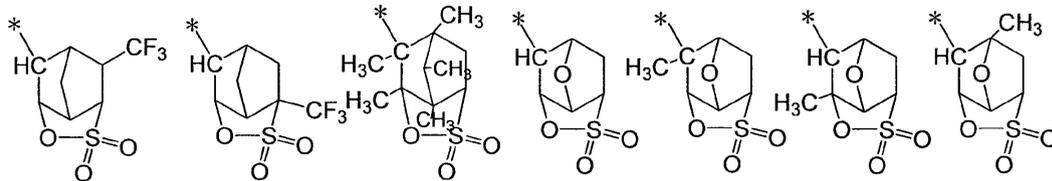
(r-sl-1-1) (r-sl-1-2) (r-sl-1-3) (r-sl-1-4) (r-sl-1-5) (r-sl-1-6) (r-sl-1-7) (r-sl-1-8)

10



(r-sl-1-9) (r-sl-1-10) (r-sl-1-11) (r-sl-1-12) (r-sl-1-13) (r-sl-1-14)

20

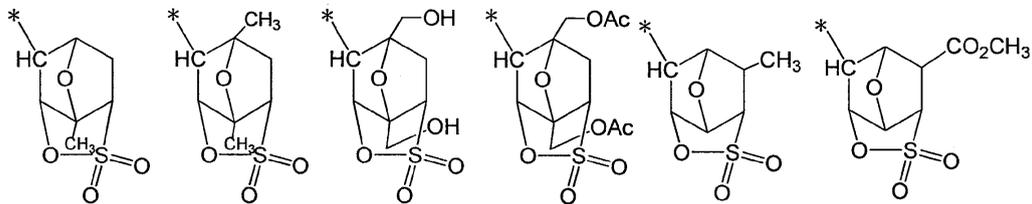


(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

30

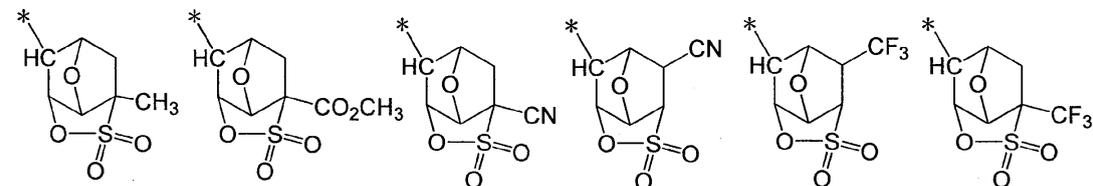
【 0 1 5 0 】

【 化 3 6 】



(r-sl-1-22) (r-sl-1-23) (r-sl-1-24) (r-sl-1-25) (r-sl-1-26) (r-sl-1-27)

40

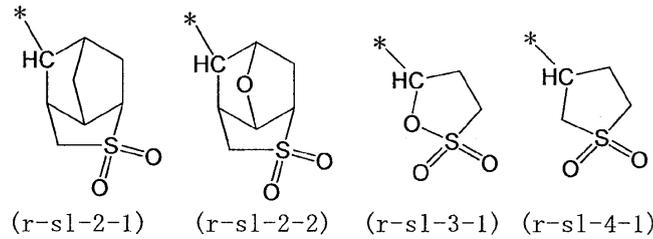


(r-sl-1-28) (r-sl-1-29) (r-sl-1-30) (r-sl-1-31) (r-sl-1-32) (r-sl-1-33)

【 0 1 5 1 】

50

【化37】



10

【0152】

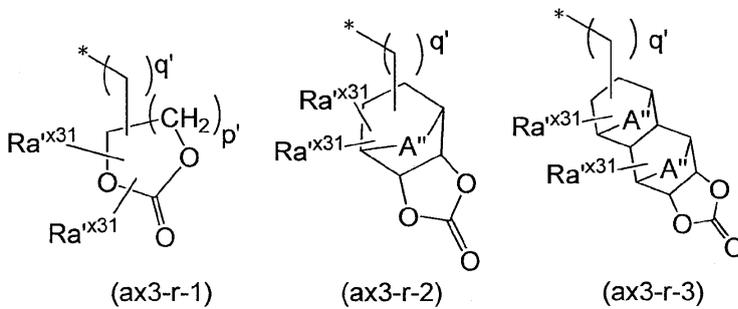
「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に - O - C ( = O ) - O - を含む環 (カーボネート環) を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

カーボネート環含有環式基としては、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、下記一般式 ( a x 3 - r - 1 ) ~ ( a x 3 - r - 3 ) でそれぞれ表される基が挙げられる。

【0153】

20

【化38】



30

[ 式中、 R a <sup>x31</sup> はそれぞれ独立に水素原子、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、 - C O O R <sup>''</sup>、 - O C ( = O ) R <sup>''</sup>、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R <sup>''</sup> は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は - S O <sub>2</sub> - 含有環式基であり； A <sup>''</sup> 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、 p ' は 0 ~ 3 の整数であり、 q ' は 0 または 1 である。 ]

【0154】

前記一般式 ( a x 3 - r - 2 ) ~ ( a x 3 - r - 3 ) 中、 A <sup>''</sup> は、前記一般式 ( a 2 - r - 2 )、 ( a 2 - r - 3 )、 ( a 2 - r - 5 ) 中の A <sup>''</sup> と同様である。

40

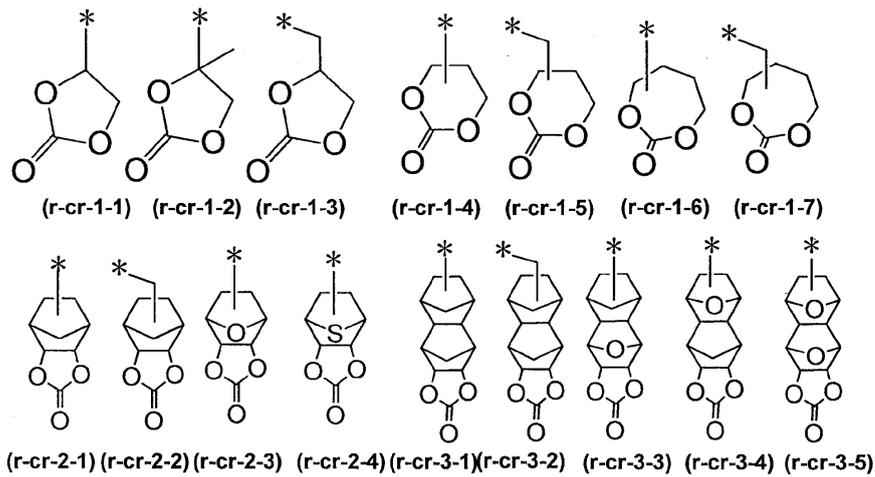
R a <sup>x31</sup> におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 - C O O R <sup>''</sup>、 - O C ( = O ) R <sup>''</sup>、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式 ( a 2 - r - 1 ) ~ ( a 2 - r - 7 ) 中の R a <sup>x21</sup> についての説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

下記に一般式 ( a x 3 - r - 1 ) ~ ( a x 3 - r - 3 ) でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

【0155】

50

## 【化 3 9】



10

## 【 0 1 5 6】

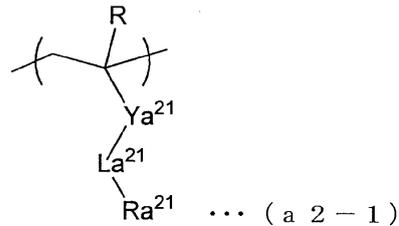
構成単位 ( a 2 ) としては、なかでも、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

20

かかる構成単位 ( a 2 ) は、下記一般式 ( a 2 - 1 ) で表される構成単位であることが好ましい。

## 【 0 1 5 7】

## 【化 4 0】



30

[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。Y a <sup>21</sup> は単結合または 2 価の連結基である。L a <sup>21</sup> は - O - 、 - C O O - 、 - C O N ( R ' ) - 、 - O C O - 、 - C O N H C O - 又は - C O N H C S - であり、R ' は水素原子またはメチル基を示す。ただし L a <sup>21</sup> が - O - の場合、Y a <sup>21</sup> は - C O - にはならない。R a <sup>21</sup> はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は - S O <sub>2</sub> - 含有環式基である。]

## 【 0 1 5 8】

前記式 ( a 2 - 1 ) 中、R は前記と同じである。R としては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

40

## 【 0 1 5 9】

前記式 ( a 2 - 1 ) 中、Y a <sup>21</sup> の 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適に挙げられる。Y a <sup>21</sup> における、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 価の連結基についての説明は、上述の一般式 ( a 1 0 - 1 ) 中の Y a <sup>x 1</sup> における、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 価の連結基についての説明とそれぞれ同様である。

50

$Y a^{21}$ としては、単結合、エステル結合  $[-C(=O)-O-]$ 、エーテル結合  $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましい。

#### 【0160】

前記式  $(a2-1)$  中、 $R a^{21}$  はラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基またはカーボネート含有環式基である。

$R a^{21}$  におけるラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基、カーボネート含有環式基としてはそれぞれ、前述した一般式  $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$  でそれぞれ表される基、一般式  $(a5-r-1) \sim (a5-r-4)$  でそれぞれ表される基、一般式  $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$  でそれぞれ表される基が好適に挙げられる。

10

中でも、ラクトン含有環式基または  $-SO_2-$ 含有環式基が好ましく、前記一般式  $(a2-r-1)$ 、 $(a2-r-2)$ 、 $(a2-r-6)$  または  $(a5-r-1)$  でそれぞれ表される基がより好ましい。具体的には、前記化学式  $(r-1c-1-1) \sim (r-1c-1-7)$ 、 $(r-1c-2-1) \sim (r-1c-2-18)$ 、 $(r-1c-6-1)$ 、 $(r-s1-1-1)$ 、 $(r-s1-1-18)$  でそれぞれ表される、いずれかの基がより好ましい。

#### 【0161】

(A1)成分が有する構成単位  $(a2)$  は、1種でもよく2種以上でもよい。

(A1)成分が構成単位  $(a2)$  を有する場合、構成単位  $(a2)$  の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計(100モル%)に対して、20~70モル%であることが好ましく、40~60モル%であることがより好ましい。

20

構成単位  $(a2)$  の割合を好ましい下限値以上とすることにより、構成単位  $(a2)$  を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

#### 【0162】

構成単位  $(a3)$

(A1)成分は、構成単位  $(a1)$  に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位  $(a3)$  (但し、構成単位  $(a1)$ 、構成単位  $(a2)$  に該当するものを除く)を有するものが好ましい。(A1)成分が構成単位  $(a3)$  を有することで、例えば酸拡散長を適切に調整する、レジスト膜の基板への密着性を高める、現像時の溶解性を適切に調整する、エッチング耐性を向上させる等の効果により、リソグラフィ特性等が良好となる。

30

#### 【0163】

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

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

40

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。

50

【 0 1 6 4 】

構成単位 ( a 3 ) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されことなく任意のものが使用可能である。

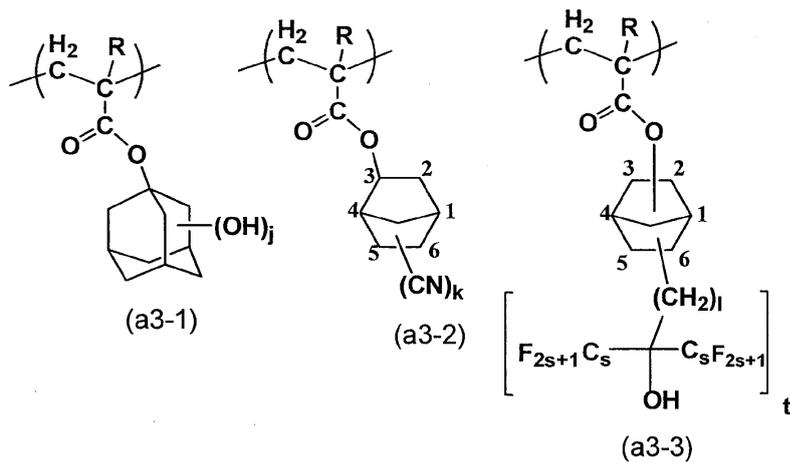
構成単位 ( a 3 ) としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

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

また、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該炭化水素基が多環式基のときは、下記の式 ( a 3 - 1 ) で表される構成単位、式 ( a 3 - 2 ) で表される構成単位、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。

【 0 1 6 5 】

【 化 4 1 】



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

【 0 1 6 6 】

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

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。

【 0 1 6 7 】

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

【 0 1 6 8 】

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

【 0 1 6 9 】

( A 1 ) 成分が有する構成単位 ( a 3 ) は、1 種でも 2 種以上でもよい。

( A 1 ) 成分が構成単位 ( a 3 ) を有する場合、当該 ( A 1 ) 成分を構成する全構成単位の合計に対して 1 ~ 40 モル% であることが好ましく、10 ~ 30 モル% がより好ましく、20 ~ 30 モル% がさらに好ましい。

構成単位 ( a 3 ) の割合を、前記の好ましい範囲の下限值以上とすることにより、構成単位 ( a 3 ) を含有させることによる効果が十分に得られ、前記の好ましい範囲の上限值以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィー特性が良好となる。

【 0 1 7 0 】

その他構成単位

( A 1 ) 成分は、上述した構成単位 ( a 1 )、構成単位 ( a 2 )、構成単位 ( a 3 ) 以外のその他構成単位を有してもよい。

その他構成単位としては、例えば、後述のヒドロキシステレン骨格を含む構成単位 ( a 1 0 )、一般式 ( a 9 - 1 ) で表される構成単位 ( a 9 )、スチレンから誘導される構成単位 ( 但し、構成単位 ( a 1 0 ) に該当するものを除く )、酸非解離性の脂肪族環式基を含む構成単位 ( a 4 ) などが挙げられる。

10

【 0 1 7 1 】

ヒドロキシステレン骨格を含む構成単位 ( a 1 0 )

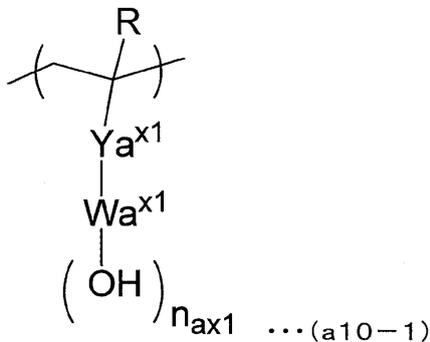
( A 1 ) 成分は、構成単位 ( a 1 ) に加えて、さらに、ヒドロキシステレン骨格を含む構成単位 ( a 1 0 ) を有するものが好ましい。

かかる構成単位 ( a 1 0 ) としては、例えば、下記一般式 ( a 1 0 - 1 ) で表される構成単位が好適に挙げられる。

【 0 1 7 2 】

【 化 4 2 】

20



30

[ 式中、R は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。Y a <sup>x1</sup> は、単結合又は 2 価の連結基である。W a <sup>x1</sup> は、( n a x 1 + 1 ) 価の芳香族炭化水素基である。n a x 1 は、1 ~ 3 の整数である。]

【 0 1 7 3 】

前記式 ( a 1 0 - 1 ) 中、R は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。

R の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。R の炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

40

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

【 0 1 7 4 】

前記式 ( a 1 0 - 1 ) 中、Y a <sup>x1</sup> は、単結合又は 2 価の連結基である。

Y a <sup>x1</sup> における 2 価の連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい 2 価の炭

50

化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好適なものとして挙げられる。

【0175】

・置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基：

$Y a \times 1$  が置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である場合、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。

【0176】

・ $Y a \times 1$  における脂肪族炭化水素基

該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

10

【0177】

・直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

該直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、炭素数 1 ~ 6 がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 がさらに好ましく、炭素数 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 [ - C H<sub>2</sub> - ]、エチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>2</sub> - ]、トリメチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>3</sub> - ]、テトラメチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>4</sub> - ]、ペンタメチレン基 [ - ( C H<sub>2</sub> )<sub>5</sub> - ] 等が挙げられる。

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 6 がより好ましく、炭素数 3 又は 4 がさらに好ましく、炭素数 3 が最も好ましい。

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

【0178】

前記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

【0179】

・構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

該構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい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 2 個を除いた基）、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、前記環状の脂肪族炭化水素基が直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては前記と同様のものが挙げられる。

40

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、炭素数 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。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素数 3 ~ 6 のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとし

50

ては、炭素数 7 ~ 12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

#### 【0180】

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。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

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

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

前記置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部又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。

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造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もよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、- O -、- C(=O) - O -、- S -、- S(=O)<sub>2</sub> -、- S(=O)<sub>2</sub> - O - が好ましい。

#### 【0181】

・・ Y a ×<sup>1</sup>における芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも 1 つ有する炭化水素基である。

この芳香環は、4n + 2 個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は 5 ~ 30 であることが好ましく、炭素数 5 ~ 20 がより好ましく、炭素数 6 ~ 15 がさらに好ましく、炭素数 6 ~ 12 が特に好ましい。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。芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子 2 つを除いた基（アリーレン基又はヘテロアリーレン基）；2 以上の芳香環を含む芳香族化合物（例えばビフェニル、フルオレン等）から水素原子 2 つを除いた基；前記芳香族炭化水素環又は芳香族複素環から水素原子 1 つを除いた基（アリール基又はヘテロアリール基）の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、1 - ナフチルエチル基、2 - ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに 1 つ除いた基）等が挙げられる。前記のアリール基又はヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 2 であることがより好ましく、炭素数 1 であることが特に好ましい。

#### 【0182】

前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてよい。例えば、当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてよい。該置換基としては、例えば、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、水酸基等が挙げられる。

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

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子及びハロゲン化アルキル基としては、

前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

【0183】

・ヘテロ原子を含む2価の連結基：

$Y a \times 1$  がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとして、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$  (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。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  または  $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$  で表される基 [ 式中、 $Y^{21}$  および  $Y^{22}$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、 $m''$  は0~3の整数である。] 等が挙げられる。

10

前記のヘテロ原子を含む2価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$  の場合、そのHはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アシル基等)は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8であることがさらに好ましく、1~5であることが特に好ましい。

一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$  または  $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$  中、 $Y^{21}$  および  $Y^{22}$  は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。該2価の炭化水素基としては、前記2価の連結基としての説明で挙げた(置換基を有していてもよい2価の炭化水素基)と同様のものが挙げられる。

20

$Y^{21}$  としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基又はエチレン基が特に好ましい。

$Y^{22}$  としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基又はアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1~3の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

30

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

【0184】

40

$Y a \times 1$  としては、単結合、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましく、中でも単結合が特に好ましい。

【0185】

前記式(a10-1)中、 $W a \times 1$  は、 $(n_{ax1} + 1)$  価の芳香族炭化水素基である。

$W a \times 1$  における芳香族炭化水素基としては、芳香環から $(n_{ax1} + 1)$  個の水素原子を除いた基が挙げられる。ここでの芳香環は、 $4n + 2$  個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は5~30であることが好ましく、炭素数5~20がより好ましく、炭素数6~15がさらに好ましく、炭素数6~12が特に好ましい。芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセ

50

ン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

## 【0186】

前記式(a10-1)中、 $n_{ax1}$ は、1~3の整数であり、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

## 【0187】

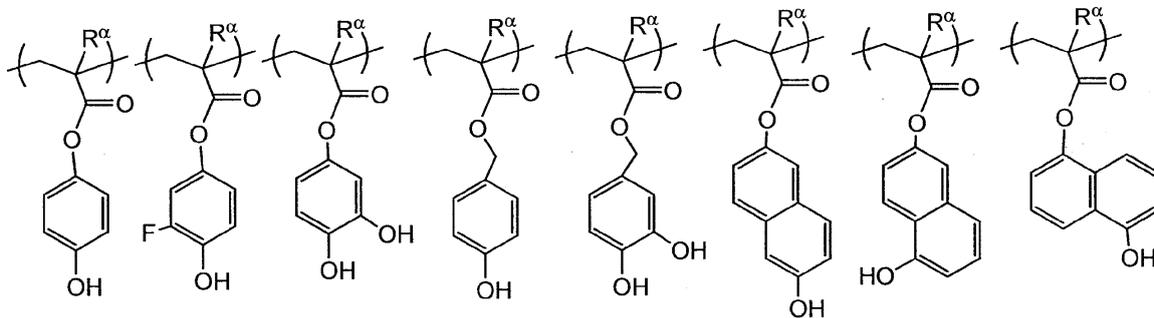
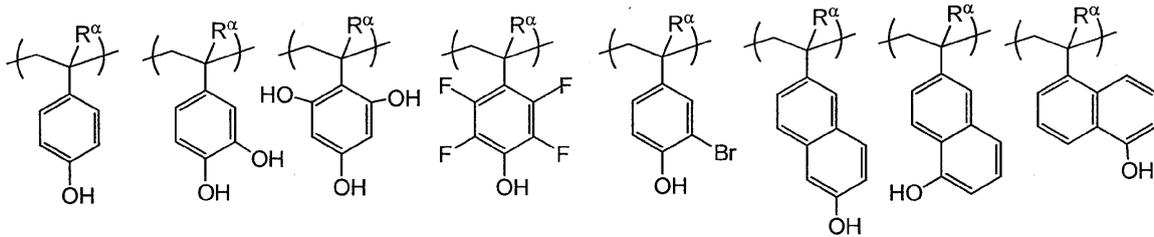
以下に、前記一般式(a10-1)で表される構成単位的具体例を示す。

下記の式中、Rは、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。

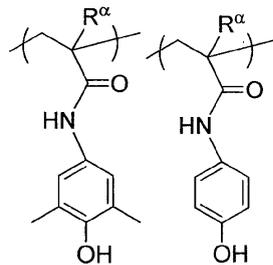
10

## 【0188】

## 【化43】



20



30

## 【0189】

(A1)成分が有する構成単位(a10)は、1種であってもよく2種以上であってもよい。

40

(A1)成分中、構成単位(a10)の割合は、該(A1)成分を構成する全構成単位の合計(100モル%)に対して、例えば、0~80モル%であり、10~80モル%が好ましく、20~70モル%がより好ましく、30~60モル%が特に好ましい。

構成単位(a10)の割合を、前記の好ましい範囲の下限值以上とすることにより、感度、解像性、ラフネス改善等のリソグラフィ特性が向上する。一方、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

## 【0190】

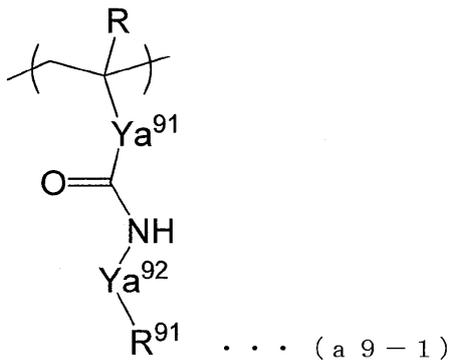
構成単位(a9)：

構成単位(a9)は、下記の一般式(a9-1)で表される構成単位である。

50

【 0 1 9 1 】

【 化 4 4 】



10

[ 式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y a<sup>91</sup>は、単結合又は2価の連結基である。Y a<sup>92</sup>は、2価の連結基である。R<sup>91</sup>は、置換基を有していてもよい炭化水素基である。]

【 0 1 9 2 】

前記式 ( a 9 - 1 ) 中、Rは前記と同じである。

Rとしては、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

20

【 0 1 9 3 】

前記式 ( a 9 - 1 ) 中、Y a<sup>91</sup>における2価の連結基は、上述した一般式 ( a 1 0 - 1 ) 中のY a<sup>x1</sup>における2価の連結基と同様のものが挙げられる。中でも、Y a<sup>91</sup>としては、単結合であることが好ましい。

【 0 1 9 4 】

前記式 ( a 9 - 1 ) 中、Y a<sup>92</sup>における2価の連結基は、上述した一般式 ( a 1 0 - 1 ) 中のY a<sup>x1</sup>の2価の連結基と同様のものが挙げられる。

Y a<sup>92</sup>における2価の連結基において、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

30

また、Y a<sup>92</sup>における2価の連結基において、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 ) - N H -、- N H -、- N H - C ( = N H ) - ( 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 )<sub>2</sub> -、- S ( = O )<sub>2</sub> - O -、- C ( = S ) -、一般式 - Y<sup>21</sup> - O - Y<sup>22</sup> -、- Y<sup>21</sup> - O -、- Y<sup>21</sup> - C ( = O ) - O -、- C ( = O ) - O - - Y<sup>21</sup>、[ Y<sup>21</sup> - C ( = O ) - O ]<sub>m'</sub> - Y<sup>22</sup> - または - Y<sup>21</sup> - O - C ( = O ) - Y<sup>22</sup> - で表される基 [ 式中、Y<sup>21</sup>およびY<sup>22</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、m'は0～3の整数である。 ] 等が挙げられる。なかでも、- C ( = O ) -、- C ( = S ) - が好ましい。

40

【 0 1 9 5 】

前記式 ( a 9 - 1 ) 中、R<sup>91</sup>における炭化水素基としては、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アリアル基、アラルキル基などが挙げられる。

R<sup>91</sup>におけるアルキル基は、炭素数1～8が好ましく、炭素数1～6がより好ましく、炭素数1～4がさらに好ましく、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が好ましいものとして挙げられる。

R<sup>91</sup>における1価の脂環式炭化水素基は、炭素数3～20が好ましく、炭素数3～12がより好ましく、多環式でもよく、単環式でもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロア

50

ルカンとしては炭素数 3 ~ 6 のものが好ましく、具体的にはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数 7 ~ 12 のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

R<sup>91</sup>におけるアリール基は、炭素数 6 ~ 18 であるものが好ましく、炭素数 6 ~ 10 であるものがより好ましく、具体的にはフェニル基が特に好ましい。

R<sup>91</sup>におけるアラルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基と上記「R<sup>91</sup>におけるアリール基」とが結合したアラルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と上記「R<sup>91</sup>におけるアリール基」とが結合したアラルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基と上記「R<sup>91</sup>におけるアリール基」とが結合したアラルキル基が特に好ましい。

10

R<sup>91</sup>における炭化水素基は、当該炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていることが好ましく、当該炭化水素基の水素原子の 30 ~ 100 % がフッ素原子で置換されていることがより好ましい。なかでも、上述したアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基であることが特に好ましい。

【0196】

R<sup>91</sup>における炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、ハロゲン原子、オキソ基(=O)、ヒドロキシ基(-OH)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>等が挙げられる。また、その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もよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、-O-、-NH-、-N=、-C(=O)-O-、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-が挙げられる。

20

R<sup>91</sup>において、置換基を有する炭化水素基としては、前記の一般式(a<sub>2</sub>-r-1)~(a<sub>2</sub>-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基が挙げられる。

【0197】

また、R<sup>91</sup>において、置換基を有する炭化水素基としては、前記の一般式(a<sub>5</sub>-r-1)~(a<sub>5</sub>-r-4)でそれぞれ表される-SO<sub>2</sub>-含有環式基；下記化学式で表される置換アリール基、1 価の複素環式基なども挙げられる。

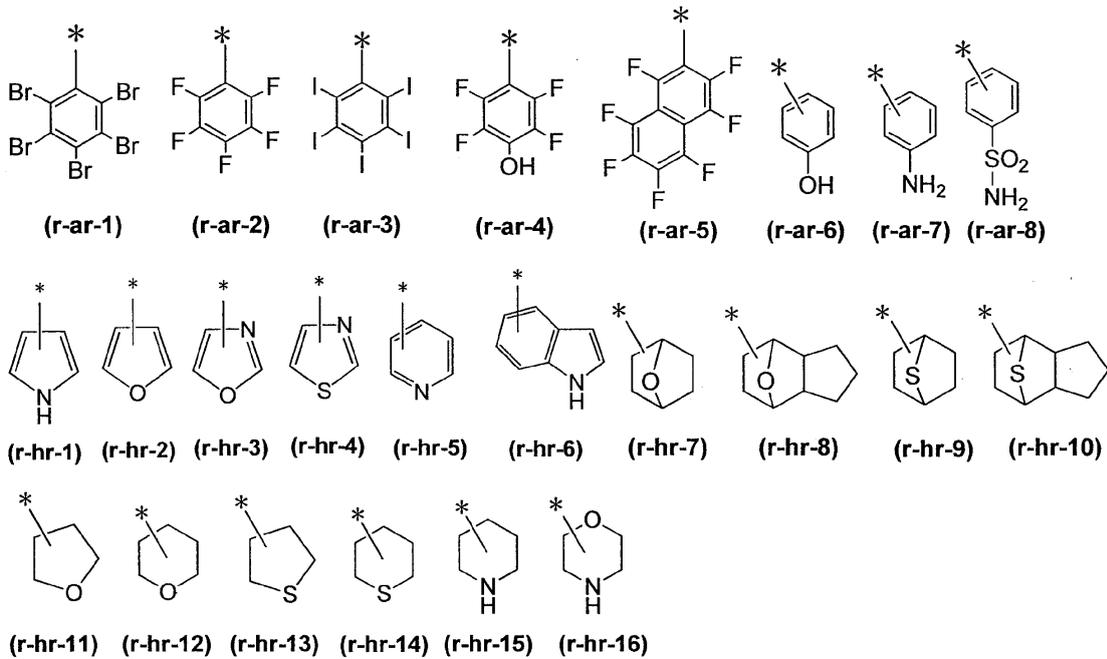
【0198】

30

40

50

## 【化 4 5】



10

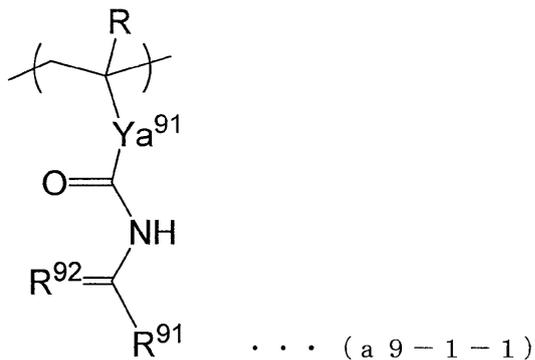
20

## 【 0 1 9 9 】

構成単位 ( a 9 ) の中でも、下記一般式 ( a 9 - 1 - 1 ) で表される構成単位が好ましい。

## 【 0 2 0 0 】

## 【化 4 6】



30

[ 式中、 R は前記と同様であり、 Y a <sup>9 1</sup> は単結合または 2 価の連結基であり、 R <sup>9 1</sup> は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 R <sup>9 2</sup> は酸素原子又は硫黄原子である。 ]

40

## 【 0 2 0 1 】

一般式 ( a 9 - 1 - 1 ) 中、 Y a <sup>9 1</sup> 、 R <sup>9 1</sup> 、 R についての説明は前記同様である。また、 R <sup>9 2</sup> は酸素原子又は硫黄原子である。

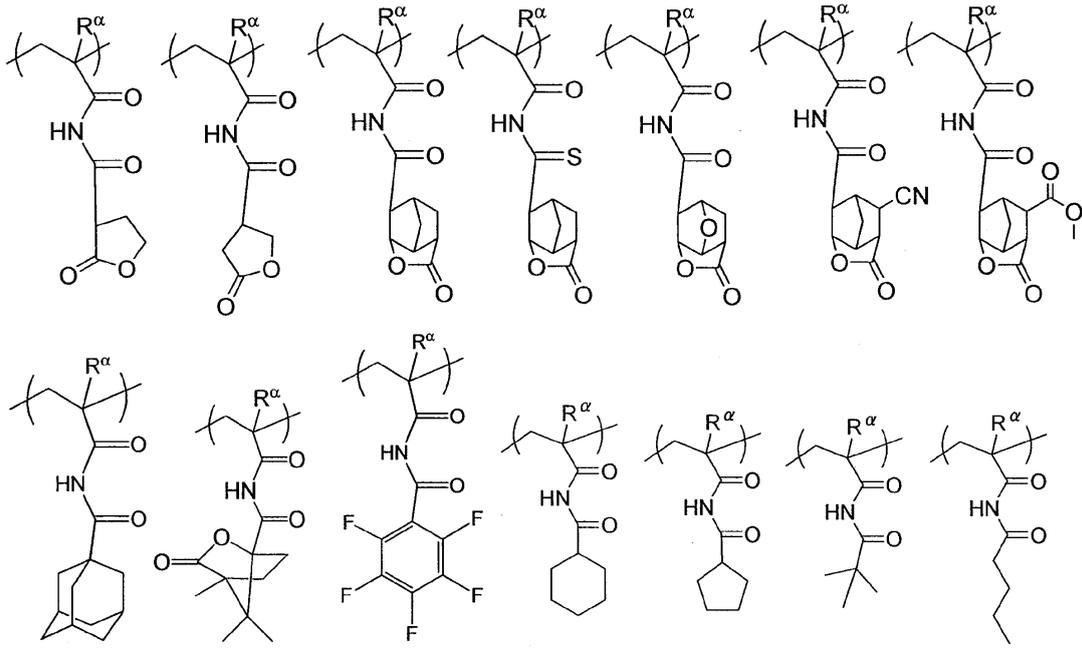
## 【 0 2 0 2 】

以下に、前記式 ( a 9 - 1 ) 又は一般式 ( a 9 - 1 - 1 ) で表される構成単位の実例を示す。下記式中、 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 2 0 3 】

50

## 【化47】

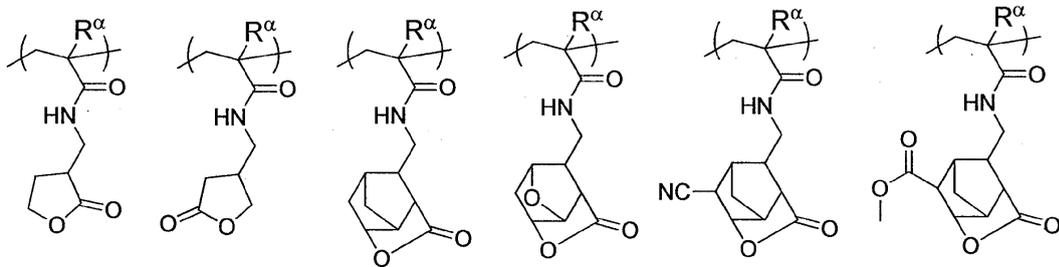


10

20

## 【0204】

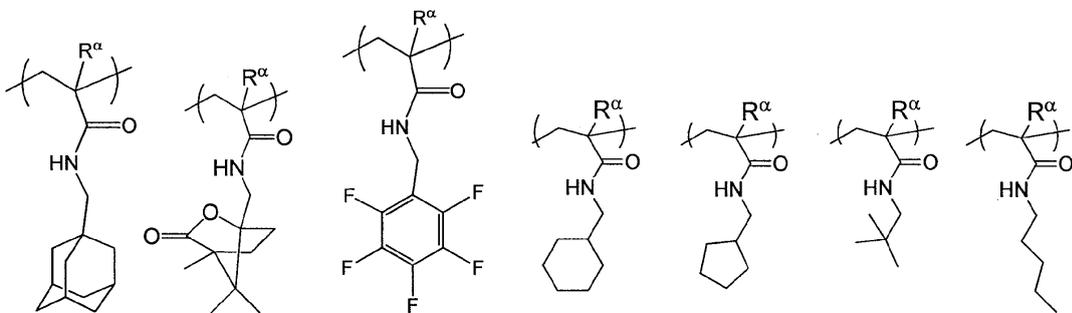
## 【化48】



30

## 【0205】

## 【化49】



40

## 【0206】

(A1)成分が含有する構成単位(a9)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分が構成単位(a9)を有する場合、構成単位(a9)の割合は、該(A1)成分を構成する全構成単位の合計(100モル%)に対して、1~40モル%であるこ

50

とが好ましく、3 ~ 30 モル%がより好ましく、5 ~ 25 モル%がさらに好ましく、10 ~ 20 モル%が特に好ましい。

構成単位 ( a 9 ) の割合を、前記の好ましい範囲の下限値以上とすることにより、例えば酸拡散長を適切に調整する、レジスト膜の基板への密着性を高める、現像時の溶解性を適切に調整する、エッチング耐性を向上させる等の効果が得られ、前記の好ましい範囲の上限値以下であると、他の構成単位とのバランスを取ることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

【 0 2 0 7 】

構成単位 ( a 4 ) :

構成単位 ( a 4 ) は、酸非解離性環式基を含む構成単位である。( A 1 ) 成分が構成単位 ( a 4 ) を有することにより、形成される感光性樹脂パターンのドライエッチング耐性が向上する。また、( A 1 ) 成分の疎水性が高まる。

構成単位 ( a 4 ) における「酸非解離性環式基」は、露光により後述の ( B ) 成分等から酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

【 0 2 0 8 】

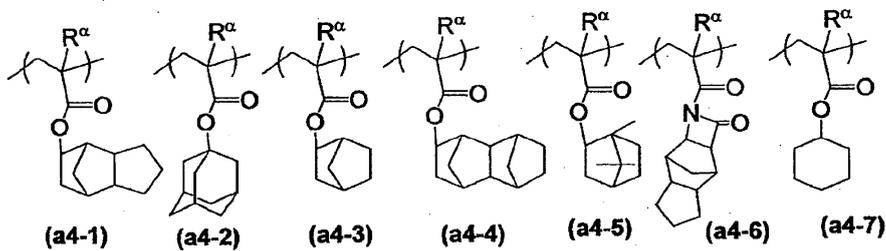
構成単位 ( a 4 ) としては、例えば、酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位 ( a 1 ) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r F エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用 (好ましくはA r F エキシマレーザー用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数1 ~ 5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

【 0 2 0 9 】

構成単位 ( a 4 ) として、具体的には、下記一般式 ( a 4 - 1 ) ~ ( a 4 - 7 ) の構造のものを例示することができる。

【 0 2 1 0 】

【 化 5 0 】



[ 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 2 1 1 】

( A 1 ) 成分が含有する構成単位 ( a 4 ) は1種であってもよく2種以上であってもよい。

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

【 0 2 1 2 】

レジスト組成物が含有する ( A 1 ) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

( A 1 ) 成分は、構成単位 ( a 1 ) を有する高分子化合物 ( A 1 - 1 ) (以下「( A 1

- 1) 成分」ともいう)を含むものが好ましい。

好ましい(A 1 - 1)成分としては、例えば、構成単位(a 1)と構成単位(a 2)との繰り返し構造を有する高分子化合物等が挙げられる。

上記2つの各構成単位の組み合わせに加えて、さらに3つ目又は3つ以上の構成単位として、上記で説明した構成単位を適宜所望の効果に合わせて組み合わせてもよい。3つ目の構成単位として好ましくは、構成単位(a 3)が挙げられる。

#### 【0213】

かかる(A 1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを重合溶媒に溶解し、ここに、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソ酪酸ジメチル(たとえばV-601など)等のラジカル重合開始剤を加えて重合することにより製造することができる。あるいは、かかる(A 1)成分は、構成単位(a 1)を誘導するモノマーと、必要に応じて構成単位(a 1)以外の構成単位を誘導する前駆体モノマー(官能基が保護されたモノマー)と、を重合溶媒に溶解し、ここに、上記のようなラジカル重合開始剤を加えて重合し、その後、脱保護反応を行うことにより製造することができる。尚、重合の際に、例えば、HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OHのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

#### 【0214】

(A 1)成分の重量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではなく、1000~50000が好ましく、2000~30000がより好ましく、3000~20000がさらに好ましい。

(A 1)成分のMwがこの範囲の好ましい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、この範囲の好ましい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。

(A 1)成分の分散度(Mw/Mn)は、特に限定されず、1.0~4.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.1~2.0が特に好ましい。なお、Mnは数平均分子量を示す。

#### 【0215】

・(A 2)成分について

本実施形態におけるレジスト組成物は、(A)成分として、前記(A 1)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「(A 2)成分」という。)を併用してもよい。

(A 2)成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のものから任意に選択して用いればよい。

(A 2)成分は、高分子化合物又は低分子化合物の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。

#### 【0216】

(A)成分中の(A 1)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%以上がより好ましく、75質量%以上がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高感度化や解像性、ラフネス改善などの種々のリソグラフィ特性に優れたレジストパターンが形成されやすくなる。

#### 【0217】

本実施形態におけるレジスト組成物中、(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。

#### 【0218】

<(B)成分>

本実施形態におけるレジスト組成物の(B)成分は、下記一般式(b 1 - 1)で表され

10

20

30

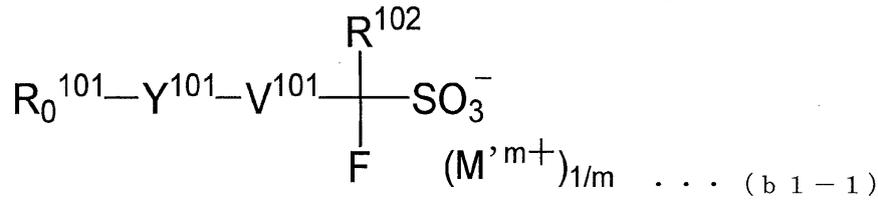
40

50

る化合物 ( B 1 ) ( 以下「 ( B 1 ) 成分」ともいう ) を含む。

【 0 2 1 9 】

【 化 5 1 】



10

[ 式中、  $R_0^{101}$  は多環式脂肪族炭化水素基である。但し、多環式脂肪族炭化水素基の水素原子が置換基で置換されていてもよい。  $R^{102}$  はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。  $Y^{101}$  は単結合、又は酸素原子を含む 2 価の連結基である。  $V^{101}$  は単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。  $m$  は 1 以上の整数であって、  $M^{m+}$  は  $m$  価のオニウムカチオンである。 ]

【 0 2 2 0 】

{ アニオン部 }

式 ( b 1 - 1 ) 中、  $R_0^{101}$  は、多環式脂肪族炭化水素基である。但し、多環式脂肪族炭化水素基の水素原子が置換基で置換されていてもよい。

20

【 0 2 2 1 】

多環式脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素数 7 ~ 30 のものが好ましい。その中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン等が挙げられる。その中でも、架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンが好ましい。多環式脂肪族炭化水素基の好適な具体例としては、アダマンチル基が挙げられる。

【 0 2 2 2 】

上記多環式脂肪族炭化水素基の水素原子が、置換されている場合、その置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子 ( フッ素原子、塩素原子、臭素原子等 )、アルコキシ基 ( メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等 )、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。置換基としては、その中でも、レジスト膜の未露光部のディフェクトの発生がより抑制されやすいことから、ヒドロキシ基が好ましい。多環式脂肪族炭化水素基の複数の水素原子が、それぞれ独立に上記置換基等で置換されていてもよい。

30

【 0 2 2 3 】

式 ( b 1 - 1 ) 中、  $Y^{101}$  は、単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。

$Y^{101}$  が酸素原子を含む 2 価の連結基である場合、該  $Y^{101}$  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、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

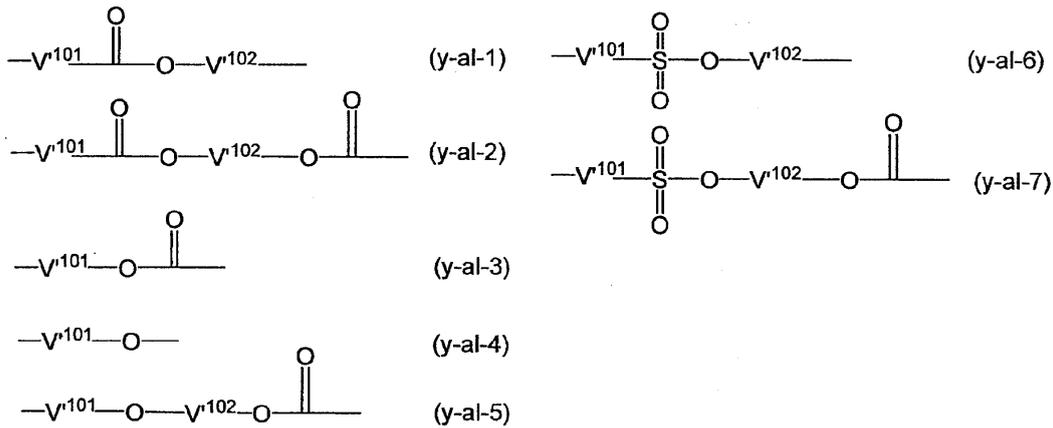
40

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 (  $-C(=O)-O-$  )、オキシカルボニル基 (  $-O-C(=O)-$  )、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。この組み合わせに、さらにスルホニル基 (  $-SO_2-$  ) が連結されていてもよい。かかる酸素原子を含む 2 価の連結基としては、たとえば下記一般式 ( y - a 1 - 1 ) ~ ( y - a 1 - 7 ) でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

50

【 0 2 2 4 】

【 化 5 2 】



10

[ 式中、 $V^{101}$  は単結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 $V^{102}$  は炭素数 1 ~ 30 の 2 価の飽和炭化水素基である。 ]

【 0 2 2 5 】

$V^{102}$  における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であることがさらに好ましい。

20

【 0 2 2 6 】

$V^{101}$  および  $V^{102}$  におけるアルキレン基としては、直鎖状のアルキレン基でもよく分岐鎖状のアルキレン基でもよく、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

$V^{101}$  および  $V^{102}$  におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 [ - CH<sub>2</sub> - ] ; - CH ( CH<sub>3</sub> ) - 、 - CH ( CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> ) - 、 - C ( CH<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 、 - C ( CH<sub>3</sub> ) ( CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> ) - 、 - C ( CH<sub>3</sub> ) ( CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> ) - 、 - C ( CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 等のアルキルメチレン基 ; エチレン基 [ - CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - ] ; - CH ( CH<sub>3</sub> ) CH<sub>2</sub> - 、 - CH ( CH<sub>3</sub> ) CH ( CH<sub>3</sub> ) - 、 - C ( CH<sub>3</sub> )<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - 、 - CH ( CH<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> ) CH<sub>2</sub> - 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<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - ] ; - CH ( CH<sub>3</sub> ) CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> CH ( CH<sub>3</sub> ) CH<sub>2</sub> - 等のアルキルトリメチレン基 ; テトラメチレン基 [ - CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - ] ; - CH ( CH<sub>3</sub> ) CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> CH ( CH<sub>3</sub> ) CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - 等のアルキルテトラメチレン基 ; ペンタメチレン基 [ - CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> - ] 等が挙げられる。

30

【 0 2 2 7 】

$V^{101}$  としては、エステル結合を含む 2 価の連結基、またはエーテル結合を含む 2 価の連結基が好ましい。

【 0 2 2 8 】

式 ( b 1 - 1 ) 中、 $V^{101}$  は、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。 $V^{101}$  におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数 1 ~ 4 であることが好ましい。 $V^{101}$  におけるフッ素化アルキレン基としては、 $V^{101}$  における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が挙げられる。なかでも、 $V^{101}$  は、単結合、又は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基であることがより好ましい。

40

【 0 2 2 9 】

式 ( b 1 - 1 ) 中、 $R^{102}$  は、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。その中でも、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

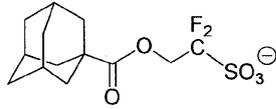
50

## 【0230】

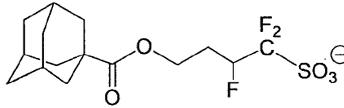
(b1-1)成分のアニオン部の具体例としては、例えば、下記式(a n - b - 1) ~ (a n - b - 3)で表されるアニオンが挙げられる。

## 【0231】

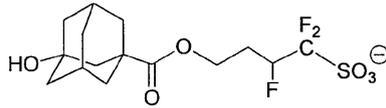
## 【化53】



(a n - b - 1)



(a n - b - 2)



(a n - b - 3)

10

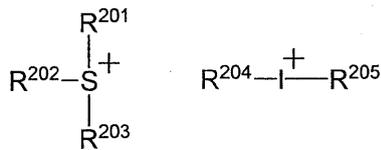
## 【0232】

## {カチオン部}

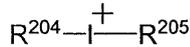
式(b1-1)中、mは1以上の整数であって、M<sup>m+</sup>はm価のオニウムカチオンであり、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好適に挙げられ、例えば下記の一般式(c a - 1) ~ (c a - 4)でそれぞれ表される有機カチオンが挙げられる。

## 【0233】

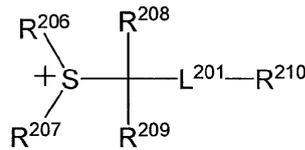
## 【化54】



(c a - 1)



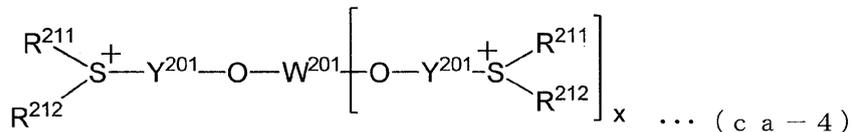
(c a - 2)



(c a - 3)

20

30



... (c a - 4)

[式中、R<sup>201</sup> ~ R<sup>207</sup>及びR<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup>はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルケニル基を表す。R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup>、R<sup>206</sup> ~ R<sup>207</sup>、R<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup>はそれぞれ、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよい。R<sup>208</sup> ~ R<sup>209</sup>は、それぞれ独立に、水素原子もしくは炭素数1 ~ 5のアルキル基を表すか、又は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよい。R<sup>210</sup>は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよい-SO<sub>2</sub>-含有環式基である。L<sup>201</sup>は、-C(=O)-又は-C(=O)-O-を表す。複数のY<sup>201</sup>はそれぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。xは、1又は2である。W<sup>201</sup>は、(x+1)価の連結基を表す。

40

]

## 【0234】

50

R<sup>201</sup> ~ R<sup>207</sup> および R<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup> におけるアリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

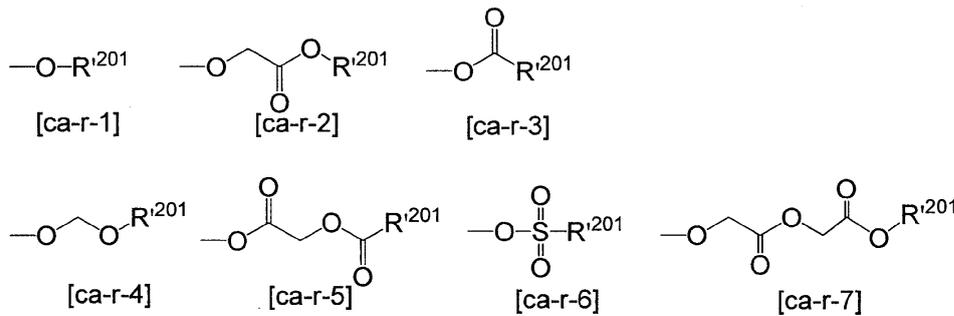
R<sup>201</sup> ~ R<sup>207</sup> および R<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup> におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数 1 ~ 30 のものが好ましい。

R<sup>201</sup> ~ R<sup>207</sup> および R<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup> におけるアルケニル基としては、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましい。

R<sup>201</sup> ~ R<sup>207</sup> および R<sup>211</sup> ~ R<sup>212</sup> が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、下記的一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

【0235】

【化55】



[式中、R<sup>201</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。]

【0236】

R<sup>201</sup> の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。

【0237】

置換基を有していてもよい環式基：

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、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。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。

【0238】

R<sup>201</sup> における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 ~ 10 が最も好ましい。但し、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

R<sup>201</sup> における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピフェニル、又はこれらの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た芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R<sup>201</sup> における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香環から水素原子を 1 つ除いた基 (アリール基：たとえば、フェニル基、ナフチル基など)、前記芳香環の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基 (たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など) 等が挙げられる。前記アルキレン基 (アリールアルキル基中のアルキル鎖) の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好

10

20

30

40

50

ましく、1であることが特に好ましい。

【0239】

R<sup>201</sup>における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

この構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を1個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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

10

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素数7～30のものが好ましい。中でも、該ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン；ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。

【0240】

置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基：

R<sup>201</sup>の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状の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、デカニル基、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。

20

分岐鎖状の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。

30

【0241】

置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基：

R<sup>201</sup>の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5がより好ましく、2～4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

40

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

【0242】

R<sup>201</sup>の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、たとえば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記R<sup>201</sup>における環式基等が挙げられる。

【0243】

50

$R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、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、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (該 $R_N$ は炭素数1~5のアルキル基である。)等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む1つの環が、イオウ原子を含めて、3~10員環であることが好ましく、5~7員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、たとえばチオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、チアントレン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、9H-チオキサテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオフェニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

10

## 【0244】

$R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合、相互に結合して環を形成してもよい。

## 【0245】

$R^{210}$ は、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、又は置換基を有していてもよい $-SO_2-$ 含有環式基である。

$R^{210}$ におけるアリール基としては、炭素数6~20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

20

$R^{210}$ におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数1~30のものが好ましい。

$R^{210}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が2~10であることが好ましい。 $R^{210}$ における、置換基を有していてもよい $-SO_2-$ 含有環式基としては、「 $-SO_2-$ 含有多環式基」が好ましく、上記一般式(a5-r-1)で表される基がより好ましい。

## 【0246】

$Y^{201}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。

$Y^{201}$ におけるアリーレン基は、上述の $R^{210}$ におけるアリール基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

$Y^{201}$ におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上述の $R^{201}$ における鎖状のアルキル基、鎖状のアルケニル基として例示した基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

30

## 【0247】

前記式(c a - 4)中、xは、1または2である。

$W^{201}$ は、(x+1)価、すなわち2価または3価の連結基である。

$W^{201}$ における2価の連結基としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基が好ましく、上述の一般式(a2-1)中の $Y a^{21}$ と同様の、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、が例示できる。 $W^{201}$ における2価の連結基は、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れた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

40

$W^{201}$ における3価の連結基としては、前記 $W^{201}$ における2価の連結基から水素原子を1個除いた基、前記2価の連結基にさらに前記2価の連結基が結合した基などが挙げられる。 $W^{201}$ における3価の連結基としては、アリーレン基に2個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

## 【0248】

前記式(c a - 1)で表される好適なカチオンとして具体的には、下記の化学式(c a - 1 - 1)~(c a - 1 - 78)、(c a - 1 - 101)~(c a - 1 - 149)でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

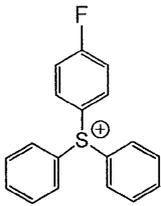
下記の化学式中、g1は繰返し数を示し、g1は1~5の整数である。g2は繰返し数を示し、g2は0~20の整数である。g3は繰返し数を示し、g3は0~20の整数で

50

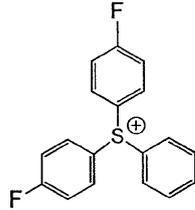
ある。

【 0 2 4 9 】

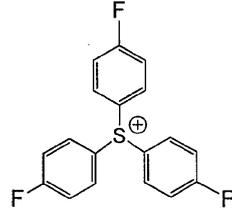
【 化 5 6 】



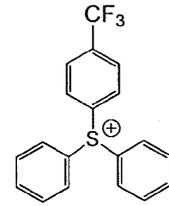
(ca-1-1)



(ca-1-2)

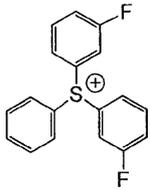


(ca-1-3)

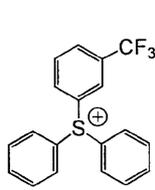


(ca-1-4)

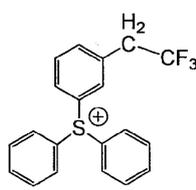
10



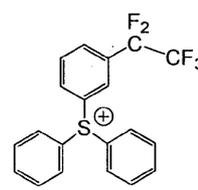
(ca-1-5)



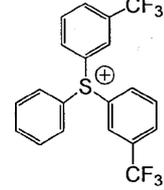
(ca-1-6)



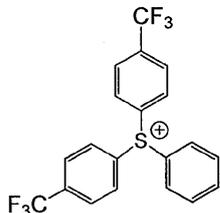
(ca-1-7)



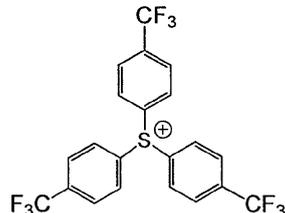
(ca-1-8)



(ca-1-9)



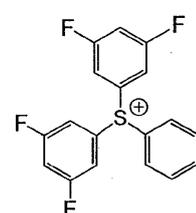
(ca-1-10)



(ca-1-11)



(ca-1-12)

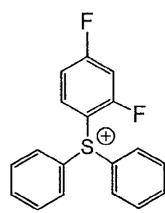


(ca-1-13)

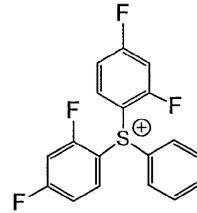
20



(ca-1-14)



(ca-1-15)



(ca-1-16)



(ca-1-17)

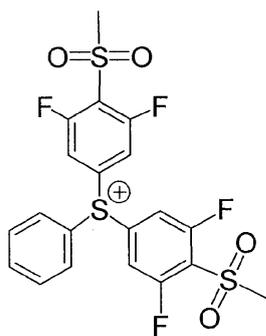
30

【 0 2 5 0 】

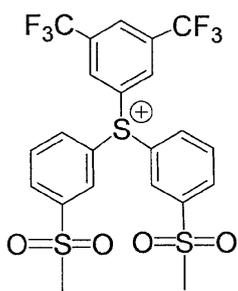
40

50

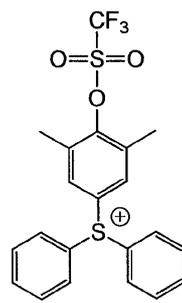
【化 5 7】



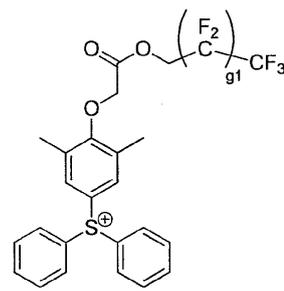
(ca-1-18)



(ca-1-19)

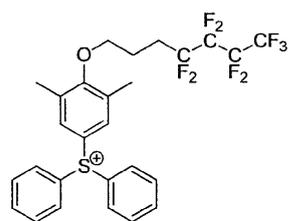


(ca-1-20)

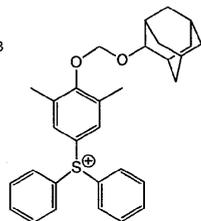


(ca-1-21)

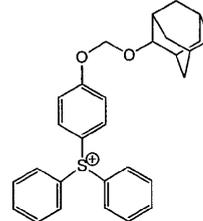
10



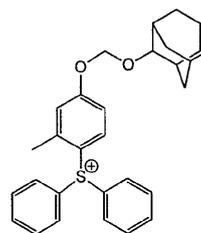
(ca-1-22)



(ca-1-23)

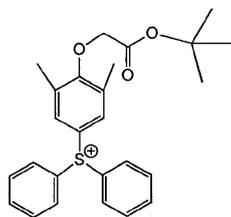


(ca-1-24)

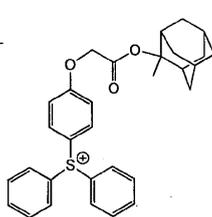


(ca-1-25)

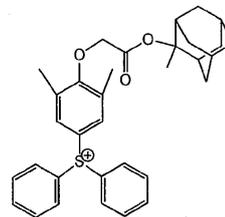
20



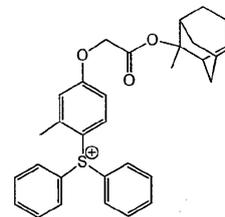
(ca-1-26)



(ca-1-27)



(ca-1-28)



(ca-1-29)

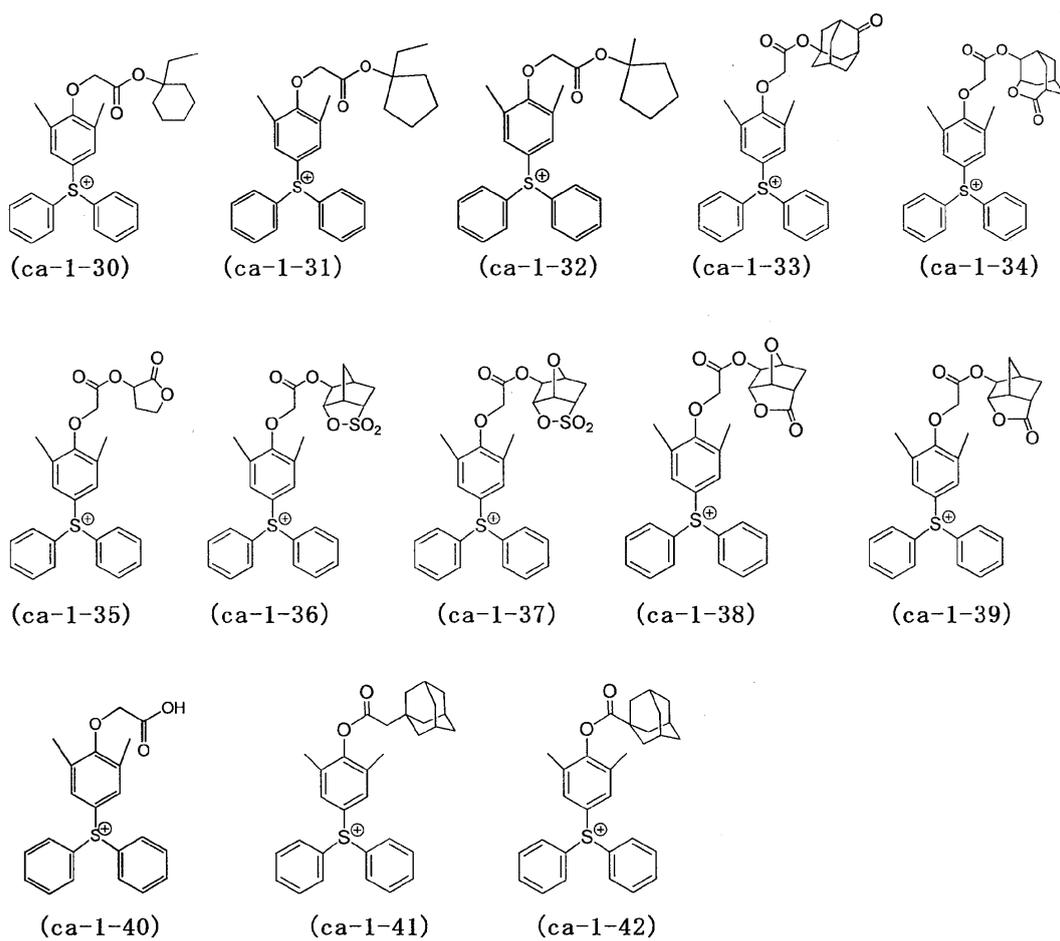
30

【 0 2 5 1】

40

50

## 【化 5 8】



10

20

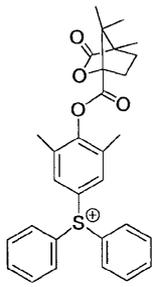
## 【 0 2 5 2】

30

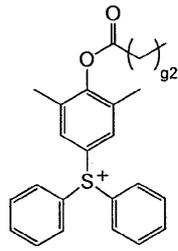
40

50

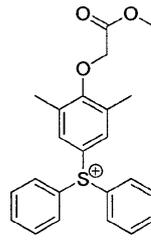
## 【化 5 9】



(ca-1-43)

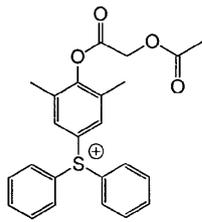


(ca-1-44)

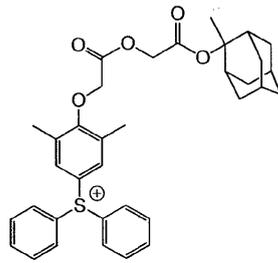


(ca-1-45)

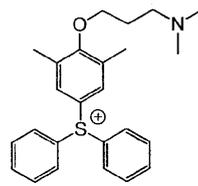
10



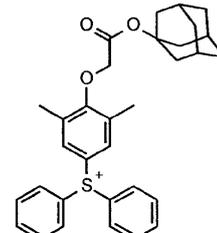
(ca-1-46)



(ca-1-47)

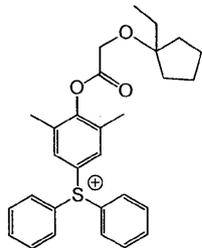


(ca-1-48)

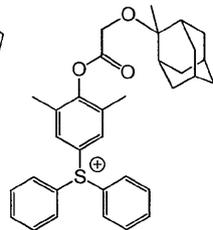


(ca-1-49)

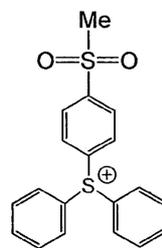
20



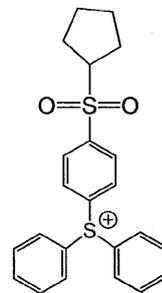
(ca-1-50)



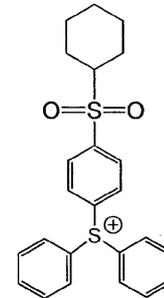
(ca-1-51)



(ca-1-52)



(ca-1-53)



(ca-1-54)

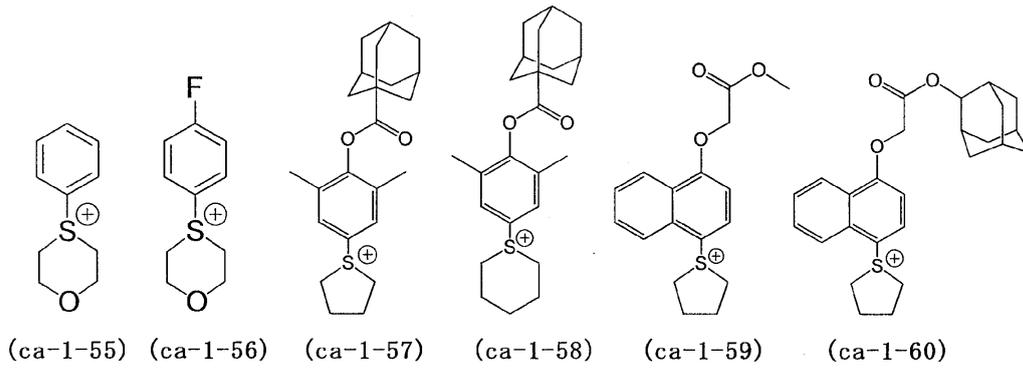
30

## 【 0 2 5 3】

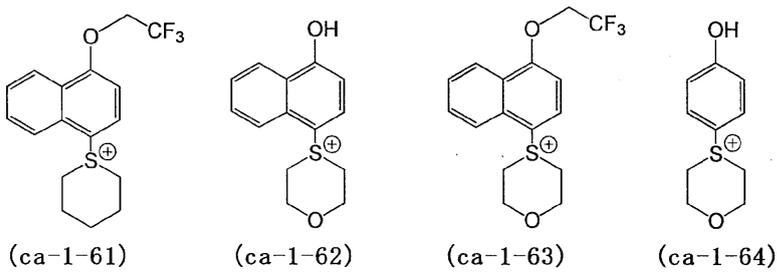
40

50

【化 6 0】



10



20

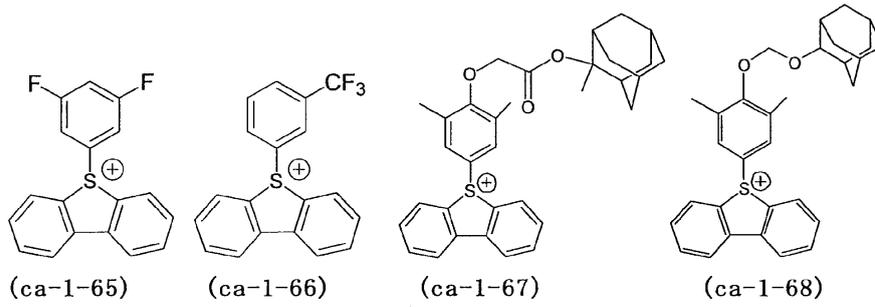
【 0 2 5 4】

30

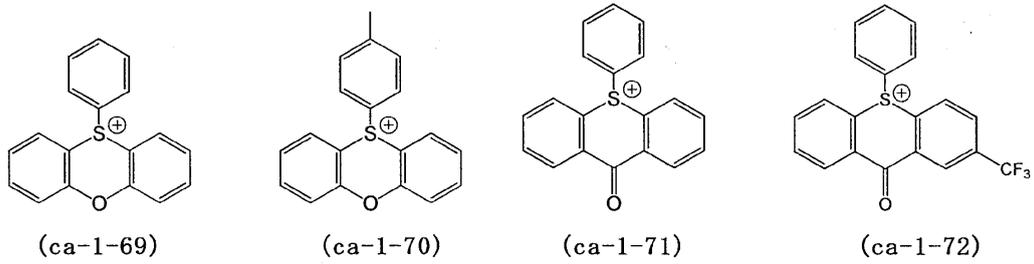
40

50

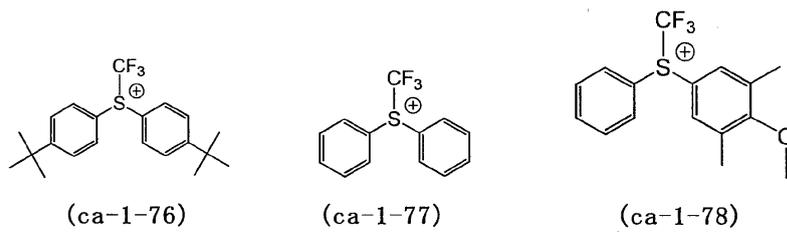
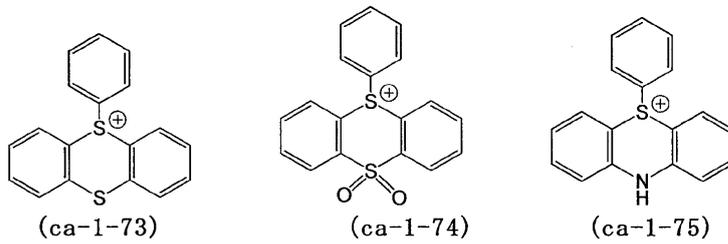
## 【化 6 1】



10



20



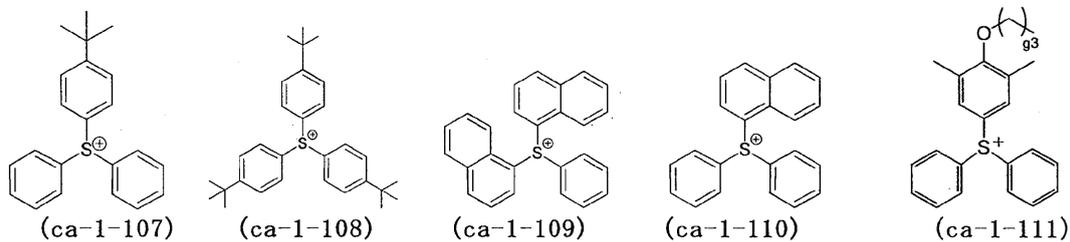
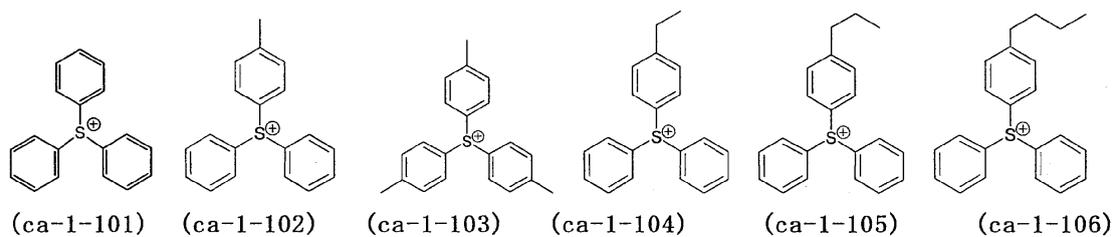
30

## 【 0 2 5 5】

40

50

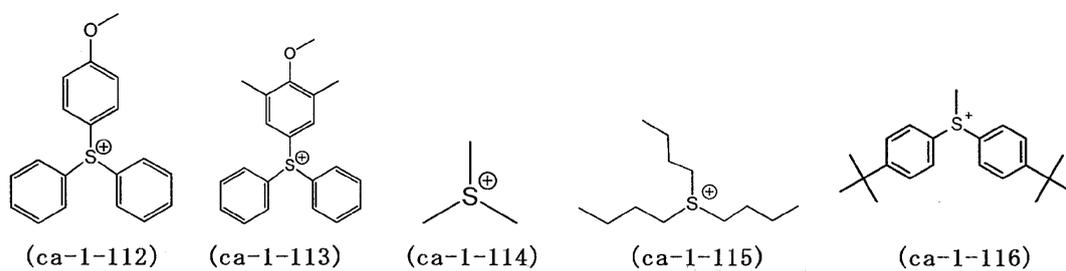
【化 6 2】



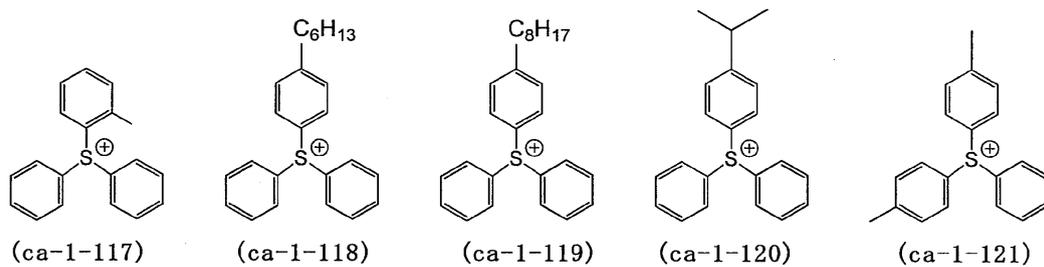
10

【 0 2 5 6】

【化 6 3】



20



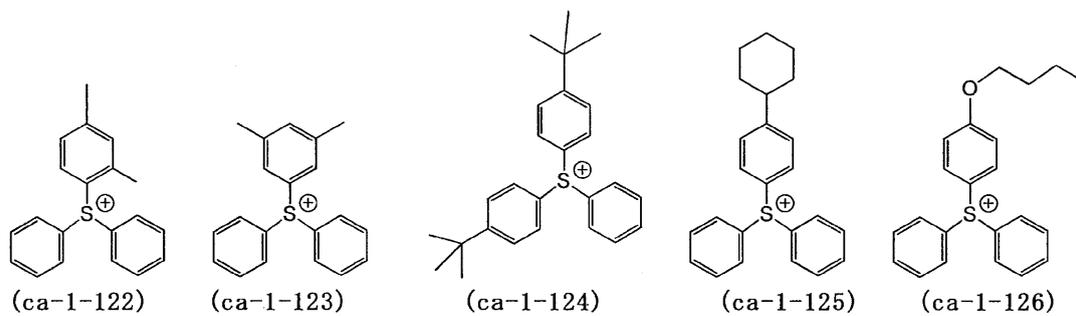
30

【 0 2 5 7】

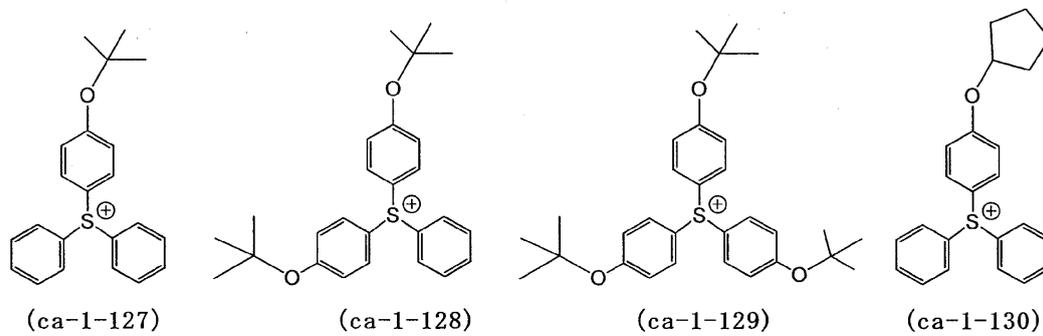
40

50

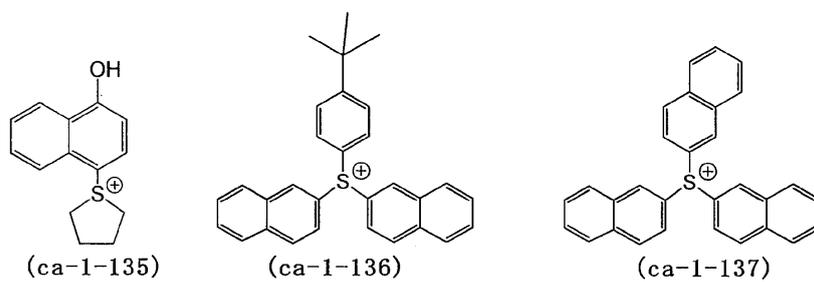
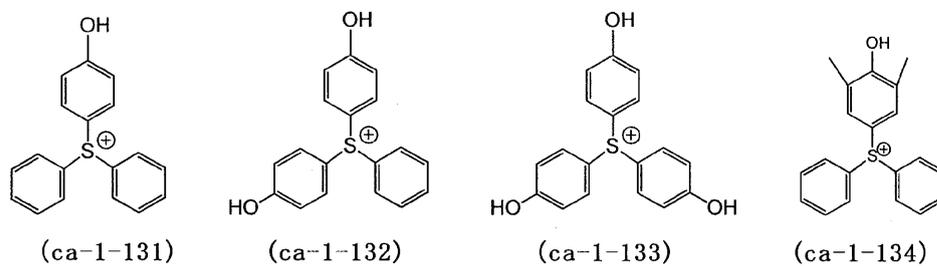
## 【化 6 4】



10



20



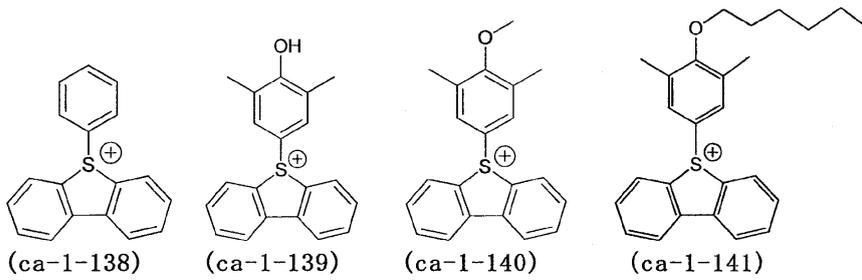
30

## 【 0 2 5 8】

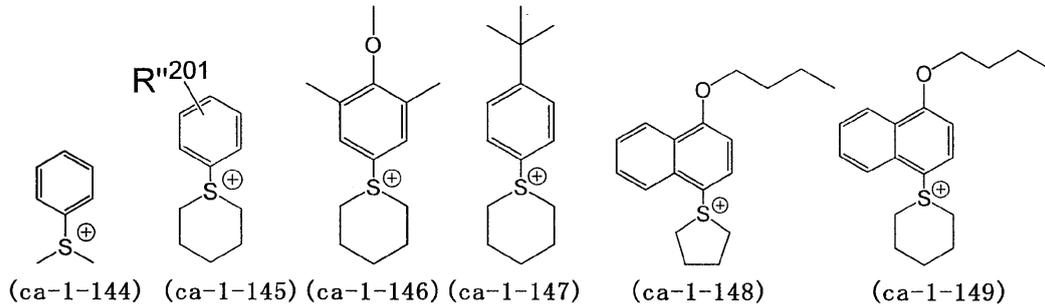
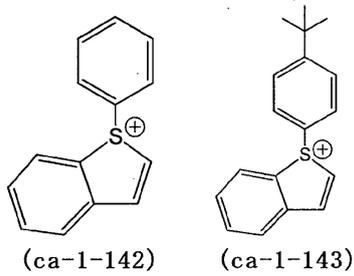
40

50

## 【化65】



10



20

[ 式中、 $R^{201}$  は水素原子又は置換基である。該置換基としては、上記  $R^{201} \sim R^{207}$  および  $R^{211} \sim R^{212}$  が有してもよい置換基として挙げた、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。]

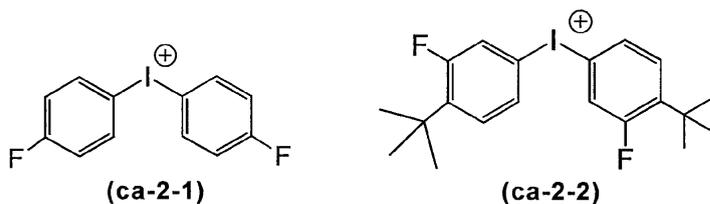
30

## 【0259】

前記式 (ca-2) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-2-1) ~ (ca-2-2) でそれぞれ表されるカチオン、ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオンが挙げられる。

## 【0260】

## 【化66】



40

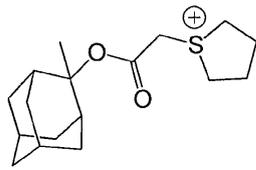
## 【0261】

前記式 (ca-3) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-3-1) ~ (ca-3-7) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

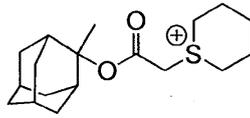
50

【 0 2 6 2 】

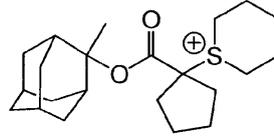
【 化 6 7 】



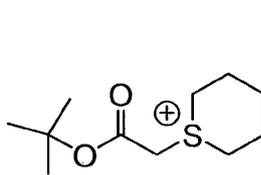
(ca-3-1)



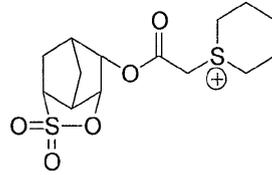
(ca-3-2)



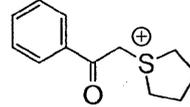
(ca-3-3)



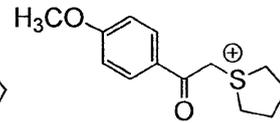
(ca-3-4)



(ca-3-5)



(ca-3-6)



(ca-3-7)

10

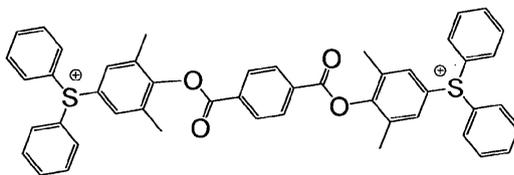
【 0 2 6 3 】

前記式 (ca-4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

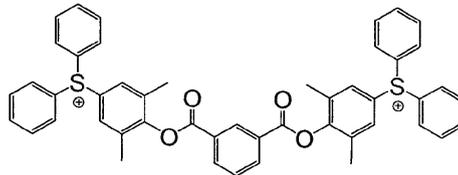
20

【 0 2 6 4 】

【 化 6 8 】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

30

【 0 2 6 5 】

上記の中でも、カチオン部 ( $(M^{m+})_{1/m}$ ) は、一般式 (ca-1) で表されるカチオンが好ましく、化学式 (ca-1-1) ~ (ca-1-78)、(ca-1-101) ~ (ca-1-149) でそれぞれ表されるカチオンがより好ましい。

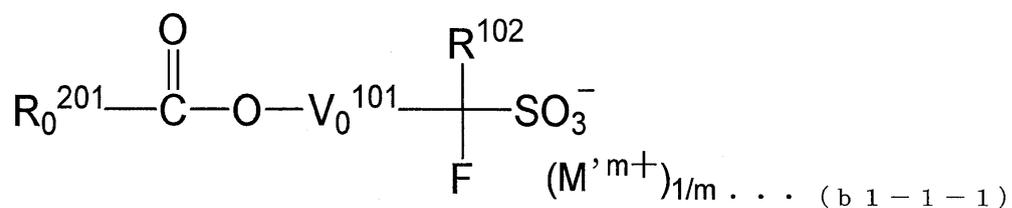
【 0 2 6 6 】

(B1) 成分は、上記の中でも、下記式 (b1-1-1) 表される化合物 (B11) がさらに好ましい。

【 0 2 6 7 】

【 化 6 9 】

40



[ 式中、 $R_0^{201}$  はヒドロキシ基を有する多環式脂肪族炭化水素基である。 $R^{102}$  はフッ素原子又は炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。 $V_0^{101}$  は炭素数 1 ~ 4 のフッ

50

素化アルキレン基である。mは1以上の整数であって、 $M^{m+}$ はm価のオニウムカチオンである。]

【0268】

式(b1-1-1)中、 $R_0^{201}$ は、ヒドロキシ基を有する多環式脂肪族炭化水素基である。多環式脂肪族炭化水素基の複数の水素原子が、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

多環式脂肪族炭化水素基としては、式(b1-1)中の $R_0^{101}$ で説明した内容と同様である。

【0269】

式(b1-1-1)中、 $R^{102}$ は、フッ素原子又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基であり、式(b1-1)中で説明した内容と同様である。

式(b1-1-1)中、 $V_0^{101}$ は、炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。 $V_0^{101}$ におけるフッ素化アルキレン基としては、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が挙げられる。なかでも、アルキレン基の水素原子の一部がフッ素原子で置換された基が好ましい。 $V_0^{101}$ のフッ素化アルキレン基における、フッ素原子の数は1~6が好ましく、1~3がより好ましい、2又は3がさらに好ましい。

【0270】

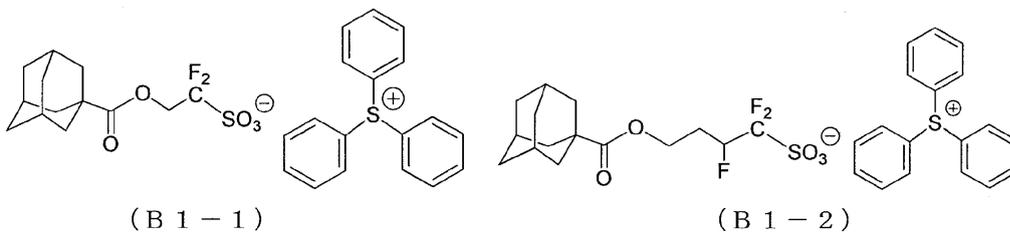
式(b1-1-1)中、 $M^{m+}$ は式(b1-1)中で説明した内容と同様である。

【0271】

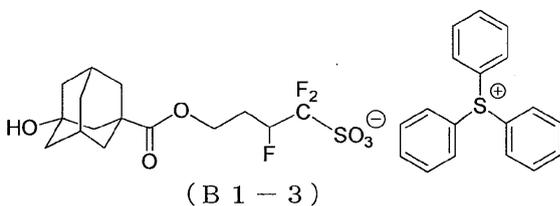
本実施形態におけるレジスト組成物の(B1)成分として、好適な具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

【0272】

【化70】



30



【0273】

本実施形態におけるレジスト組成物の(B1)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。

【0274】

本実施形態におけるレジスト組成物の(B1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、1~40質量部がより好ましく、5~30質量部がさらに好ましい。

(B1)成分の含有量が上記下限値以上であれば、レジストパターン形成において、感度、解像性能、LWR(ラインワイズラフネス)低減、形状等のリソグラフィー特性やレジスト膜の未露光部のディフェクト発生の抑制効果がより向上する。

(B1)成分の含有量が上記上限値以下であれば、各成分を有機溶剤に溶解した際、均

40

50

一な溶液が得られやすく、レジスト組成物としての保存安定性がより高まる。

【0275】

レジスト組成物における、(A)成分に作用する酸を発生する酸発生剤成分(B)成分全体のうち、上記(B1)成分の割合は、例えば、50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上である。なお、100質量%であってもよい。

(B1)成分の割合が、前記の好ましい範囲の下限値以上であると、レジスト膜の未露光部のディフェクトの発生をより低減することができる。

【0276】

<任意成分>

本実施形態におけるレジスト組成物は、上述した(A)成分及び(B1)成分以外の成分(任意成分)をさらに含有してもよい。

かかる任意成分としては、例えば、以下に示す(B2)成分、(D)成分、(E)成分、(F)成分、(S)成分などが挙げられる。

【0277】

(B2)成分

本実施形態におけるレジスト組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の(B1)成分以外の酸発生剤成分(以下「(B2)成分」という)を含有してもよい。

(B2)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として提案されているものを用いることができる。

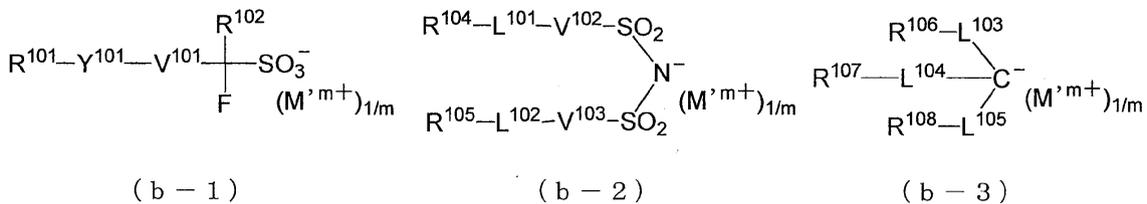
このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤；ビスアルキル又はビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。

【0278】

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式(b-1)で表される化合物(以下「(b-1)成分」ともいう)、一般式(b-2)で表される化合物(以下「(b-2)成分」ともいう)又は一般式(b-3)で表される化合物(以下「(b-3)成分」ともいう)が挙げられる。尚、(b-1)成分は、上述の(B1)成分に該当する化合物を含まないものである。

【0279】

【化71】



[式中、R<sup>101</sup>、R<sup>104</sup>~R<sup>108</sup>はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>は、相互に結合して環を形成していてもよい。R<sup>102</sup>はフッ素原子又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基である。Y<sup>101</sup>は単結合、又は酸素原子を含む2価の連結基である。V<sup>101</sup>~V<sup>103</sup>はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。L<sup>101</sup>~L<sup>102</sup>はそれぞれ独立に単結合又は酸素原子である。L<sup>103</sup>~L<sup>105</sup>はそれぞれ独立に単結合、-CO-又は-SO<sub>2</sub>-である。mは1以上の整数であって、M<sup>m+</sup>はm価のオニウムカチオンである。]

【0280】

{ アニオン部 }

・ ( b - 1 ) 成分のアニオン部

式 ( b - 1 ) 中、 $R^{101}$  は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。

【 0 2 8 1 】

置換基を有してもよい環式基 :

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、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。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。

10

【 0 2 8 2 】

$R^{101}$  における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、炭素数 5 ~ 30 であることがより好ましく、炭素数 5 ~ 20 がさらに好ましく、炭素数 6 ~ 15 が特に好ましく、炭素数 6 ~ 12 が最も好ましい。但し、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

$R^{101}$  における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピフェニル、又はこれらの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た芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

$R^{101}$  における芳香族炭化水素基が有する芳香環は、( A ) 成分との相溶性の観点から、ヘテロ原子を含まないことが好ましく、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピフェニル等の芳香環が好ましい。

20

$R^{101}$  における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香環から水素原子を 1 つ除いた基 ( アリール基 : たとえば、フェニル基、ナフチル基など )、前記芳香環の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基 ( たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、1 - ナフチルエチル基、2 - ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など ) 等が挙げられる。前記アルキレン基 ( アリールアルキル基中のアルキル鎖 ) の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 2 であることがより好ましく、炭素数 1 であることが特に好ましい。

【 0 2 8 3 】

$R^{101}$  における環状の脂肪族炭化水素基は、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が挙げられる。

30

この構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基 ( 脂肪族炭化水素環から水素原子を 1 個除いた基 )、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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

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

40

【 0 2 8 4 】

なかでも、 $R^{101}$  における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を 1 つ以上除いた基が好ましく、モノシクロアルカンから水素原子を 1 つ除いた基がより好ましく、シクロペンタン又はシクロヘキサンから水素原子を 1 つ除いた基が特に好ましい。

【 0 2 8 5 】

脂環式炭化水素基に結合してもよい、直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、炭素数 1 ~ 6 がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 がさらに好ましく、炭素数 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

50

基が好ましく、具体的には、メチレン基 [ - CH<sub>2</sub> - ]、エチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ]、トリメチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - ]、テトラメチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - ]、ペンタメチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> - ] 等が挙げられる。

脂環式炭化水素基に結合してもよい、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 3 ~ 6 がより好ましく、炭素数 3 又は 4 がさらに好ましく、炭素数 3 が最も好ましい。分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、- CH(CH<sub>3</sub>)-、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、- C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、- C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、- C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 等のアルキルメチレン基；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、- CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、- C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 等のアルキルエチレン基；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 等のアルキルトリメチレン基；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 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。

#### 【0286】

R<sup>101</sup> の環式基における置換基としては、例えば、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、ニトロ基、カルボニル基等が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基が最も好ましい。

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-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

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。

置換基としての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、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等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。

置換基としてのカルボニル基は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基 (-CH<sub>2</sub>-) を置換する基である。

中でも、R<sup>101</sup> の環式基における置換基としては、(A) 成分との相溶性の観点から、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基等が好ましく、アルキル基がより好ましい。

#### 【0287】

置換基を有してもよい鎖状のアルキル基：

R<sup>101</sup> の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状の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、炭素数 1 ~ 15 であることがより好ましく、炭素数 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、デカニル基、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、炭素数 3 ~ 15 であることがより好ましく、炭素数 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、1,1-ジメチルエチル基、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。

#### 【0288】

10

20

30

40

50

置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基：

$R^{101}$ の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が2～10であることが好ましく、炭素数2～5がより好ましく、炭素数2～4がさらに好ましく、炭素数3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、直鎖状のアルケニル基が好ましく、ビニル基、プロペニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

【0289】

$R^{101}$ の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、たとえば、アルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記 $R^{101}$ における環式基等が挙げられる。

中でも、 $R^{101}$ の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、（A）成分との相溶性の観点から、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、上記 $R^{101}$ における環式基として挙げた基等が好ましく、上記 $R^{101}$ における環式基として挙げた基がより好ましい。

【0290】

上記の中でも、 $R^{101}$ は、置換基を有してもよい環式基が好ましく、置換基を有してもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；前記一般式（a2-r-1）、（a2-r-3）～（a2-r-7）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基；前記一般式（a5-r-1）～（a5-r-4）でそれぞれ表される-SO<sub>2</sub>-含有環式基などが好ましい。

【0291】

前記式（b-1）中、 $Y^{101}$ は、単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。

$Y^{101}$ が酸素原子を含む2価の連結基である場合、該 $Y^{101}$ 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、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

かかる酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、上記一般式（y-a1-1）～（y-a1-8）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

$Y^{101}$ としては、エステル結合を含む2価の連結基、またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、上記一般式（y-a1-1）～（y-a1-5）でそれぞれ表される連結基がより好ましい。

【0292】

前記式（b-1）中、 $V^{101}$ は、単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。 $V^{101}$ におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数1～4であることが好ましい。 $V^{101}$ におけるフッ素化アルキレン基としては、 $V^{101}$ における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が挙げられる。なかでも、 $V^{101}$ は、単結合、又は炭素数1～4のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

【0293】

前記式（b-1）中、 $R^{102}$ は、フッ素原子又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基である。 $R^{102}$ は、フッ素原子または炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0294】

（b-1）成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、 $Y^{101}$ が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； $Y^{101}$ が酸素原子を含む2価の連結基である場合、下記式（an1）～（an3）のいずれかで表されるアニオンが挙げ

10

20

30

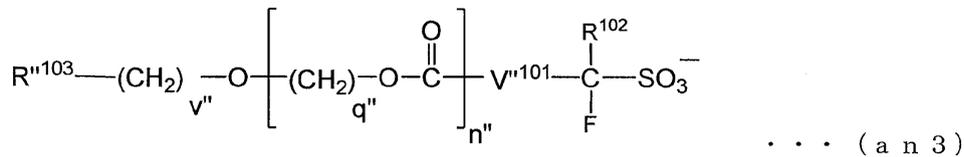
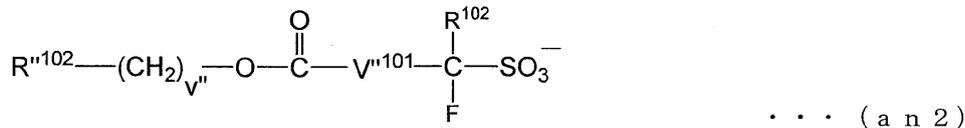
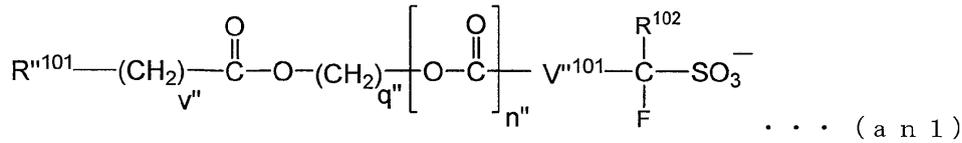
40

50

られる。

【0295】

【化72】



[式中、 $R^{101}$ は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、上記の化学式(r-hr-1)~(r-hr-6)でそれぞれ表される1価の複素環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基である。 $R^{102}$ は、置換基を有してもよい脂肪族環式基、前記一般式(a2-r-1)、(a2-r-3)~(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO<sub>2</sub>-含有環式基である。 $R^{103}$ は、置換基を有してもよい芳香族環式基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。 $V^{101}$ は、炭素数1~4のアルキレン基、又は炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。 $R^{102}$ は、フッ素原子又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基である。 $v''$ はそれぞれ独立に0~3の整数であり、 $q''$ はそれぞれ独立に1~20の整数であり、 $n''$ は0または1である。]

【0296】

$R^{101}$ 、 $R^{102}$ および $R^{103}$ の置換基を有してもよい脂肪族環式基は、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0297】

$R^{103}$ における置換基を有してもよい芳香族環式基は、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0298】

$R^{101}$ における置換基を有してもよい鎖状のアルキル基は、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。 $R^{103}$ における置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基は、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。

【0299】

・(b-2)成分のアニオン部

式(b-2)中、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケ

10

20

30

40

50

ニル基と同様のものが挙げられる。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ は、相互に結合して環を形成していてもよい。

$R^{104}$ 、 $R^{105}$ は、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

該鎖状のアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～7、さらに好ましくは炭素数1～3である。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト用溶剤への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、酸の強度が強くなるため好ましい。前記鎖状の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ル基である。

10

式(b-2)中、 $V^{102}$ 、 $V^{103}$ は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式(b-1)中の $V^{101}$ と同様のものが挙げられる。

式(b-2)中、 $L^{101}$ 、 $L^{102}$ は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

#### 【0300】

・(b-3)成分のアニオン部

式(b-3)中、 $R^{106}$ ～ $R^{108}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、前記式(b-1)中の $R^{101}$ における、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基と同様のものが挙げられる。

20

$L^{103}$ ～ $L^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。

#### 【0301】

{カチオン部}

式(b-1)、(b-2)及び(b-3)中、 $m$ は1以上の整数であって、 $M^{m+}$ は $m$ 価のオニウムカチオンであり、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好適に挙げられ、例えば上記式(ca-1-1)～(ca-1-78)、(ca-1-101)～(ca-1-149)でそれぞれ表される有機カチオンが挙げられる。

30

#### 【0302】

また、式(b-1)、(b-2)及び(b-3)中の $M^{m+}$ としては、ジフェニルヨードニウムカチオン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカチオン、上記式(ca-3-1)～(ca-3-6)でそれぞれ表されるカチオン、上記式(ca-4-1)～(ca-4-2)でそれぞれ表されるカチオンも挙げられる。

#### 【0303】

上記の中でも、カチオン部 $[(M^{m+})_{1/m}]$ は、式(ca-1-1)～(ca-1-78)、(ca-1-101)～(ca-1-149)でそれぞれ表される有機カチオンでそれぞれ表される有機カチオンがより好ましい。

40

#### 【0304】

本実施形態におけるレジスト組成物において、(B2)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が(B2)成分を含有する場合、レジスト組成物中、(B2)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、1～40質量部がより好ましく、5～30質量部がさらに好ましい。

また、レジスト組成物が(B2)成分を含有する場合、レジスト組成物中、(A)成分に作用する酸を発生する酸発生剤成分(B)成分全体のうち、(B2)成分の含有量は、例えば、50質量%以下であり、30質量%以下がより好ましく、0質量%以上5質量%以下がさらに好ましい。

50

( B 2 ) 成分の含有量を上記範囲とすることで、パターン形成が充分に行われる。

【 0 3 0 5 】

( D ) 成分

本実施形態におけるレジスト組成物は、( A ) 成分及び( B ) 成分に加えて、さらに、酸拡散制御剤成分(以下「( D ) 成分」という。)を含有してもよい。( D ) 成分は、レジスト組成物において露光により発生する酸をトラップするクエンチャー(酸拡散制御剤)として作用するものである。

( D ) 成分としては、例えば、含窒素有機化合物( D 1 ) (以下「( D 1 ) 成分」、該( D 1 ) 成分に該当しない露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基( D 2 ) (以下「( D 2 ) 成分」という。)という。)等が挙げられる。

( D ) 成分を含有するレジスト組成物とすることで、レジストパターンを形成する際に、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストをより向上させることができる。

【 0 3 0 6 】

・( D 1 ) 成分について

( D 1 ) 成分は、塩基成分であって、レジスト組成物中で酸拡散制御剤として作用する含窒素有機化合物成分である。

【 0 3 0 7 】

( D 1 ) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであれば特に限定されず、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

【 0 3 0 8 】

脂肪族アミンは、中でも、第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。

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

脂肪族アミンとしては、アンモニア  $\text{NH}_3$  の水素原子の少なくとも 1 つを、炭素数 1 2 以下のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンもしく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、トリイソプロパノールアミン、ジ - n - オクタノールアミン、トリ - n - オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数 5 ~ 1 0 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。

【 0 3 0 9 】

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 ~ 1 0 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。

【 0 3 1 0 】

その他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

10

20

30

40

50

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。

【0311】

芳香族アミンとしては、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、トリベンジルアミン、アニリン化合物、N-tert-ブトキシカルボニルピロリジン等が挙げられる。

【0312】

(D1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D1)成分は、上記の中でも、芳香族アミンが好ましく、アニリン化合物がより好ましい。アニリン化合物としては、例えば、2,6-ジイソプロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジヘキシルアニリン等が挙げられる。

【0313】

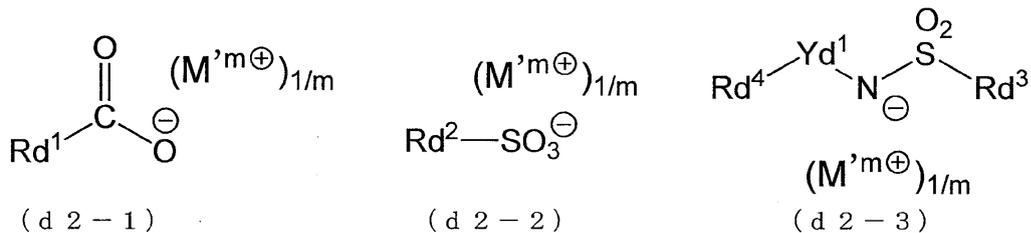
・(D2)成分について

(D2)成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式(d2-1)で表される化合物(以下「(d2-1)成分」という。)、下記一般式(d2-2)で表される化合物(以下「(d2-2)成分」という。)及び下記一般式(d2-3)で表される化合物(以下「(d2-3)成分」という。)からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

(d2-1)~(d2-3)成分は、レジスト膜の露光部において分解して酸拡散制御性(塩基性)を失うためクエンチャーとして作用せず、レジスト膜の未露光部においてクエンチャーとして作用する。

【0314】

【化73】



[式中、Rd<sup>1</sup>~Rd<sup>4</sup>は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基である。但し、一般式(d2-2)中のRd<sup>2</sup>における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子が結合していないものとする。Yd<sup>1</sup>は単結合又は2価の連結基である。mは1以上の整数であって、M<sup>m+</sup>はそれぞれ独立にm価のオニウムカチオンである。]

【0315】

{(d2-1)成分}

・アニオン部

式(d2-1)中、Rd<sup>1</sup>は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ前記式(b-1)中のR<sup>101</sup>等と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、Rd<sup>1</sup>としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい脂肪族環式基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルキル基が好ましい。これらの基が有してもよい置換基としては、水酸基、オキソ基、アルキル基、アリール基

10

20

30

40

50

、フッ素原子、フッ素化アルキル基、上記一般式 ( a 2 - r - 1 ) ~ ( a 2 - r - 7 ) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、エーテル結合、エステル結合、またはこれらの組み合わせが挙げられる。エーテル結合やエステル結合を置換基として含む場合、アルキレン基を介していてもよく、この場合の置換基としては、上記式 ( y - a 1 - 1 ) ~ ( y - a 1 - 5 ) でそれぞれ表される連結基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビシクロオクタン骨格を含む多環構造（例えば、ビシクロオクタン骨格の環構造とこれ以外の環構造とからなる多環構造など）が好適に挙げられる。

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等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であることがより好ましい。

10

前記鎖状のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、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が挙げられる。

【 0 3 1 6 】

前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素数は、 1 ~ 11 が好ましく、 1 ~ 8 がより好ましく、 1 ~ 4 がさらに好ましい。該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

20

R d <sup>1</sup> としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換された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フッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが特に好ましい。

【 0 3 1 7 】

以下に ( d 2 - 1 ) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

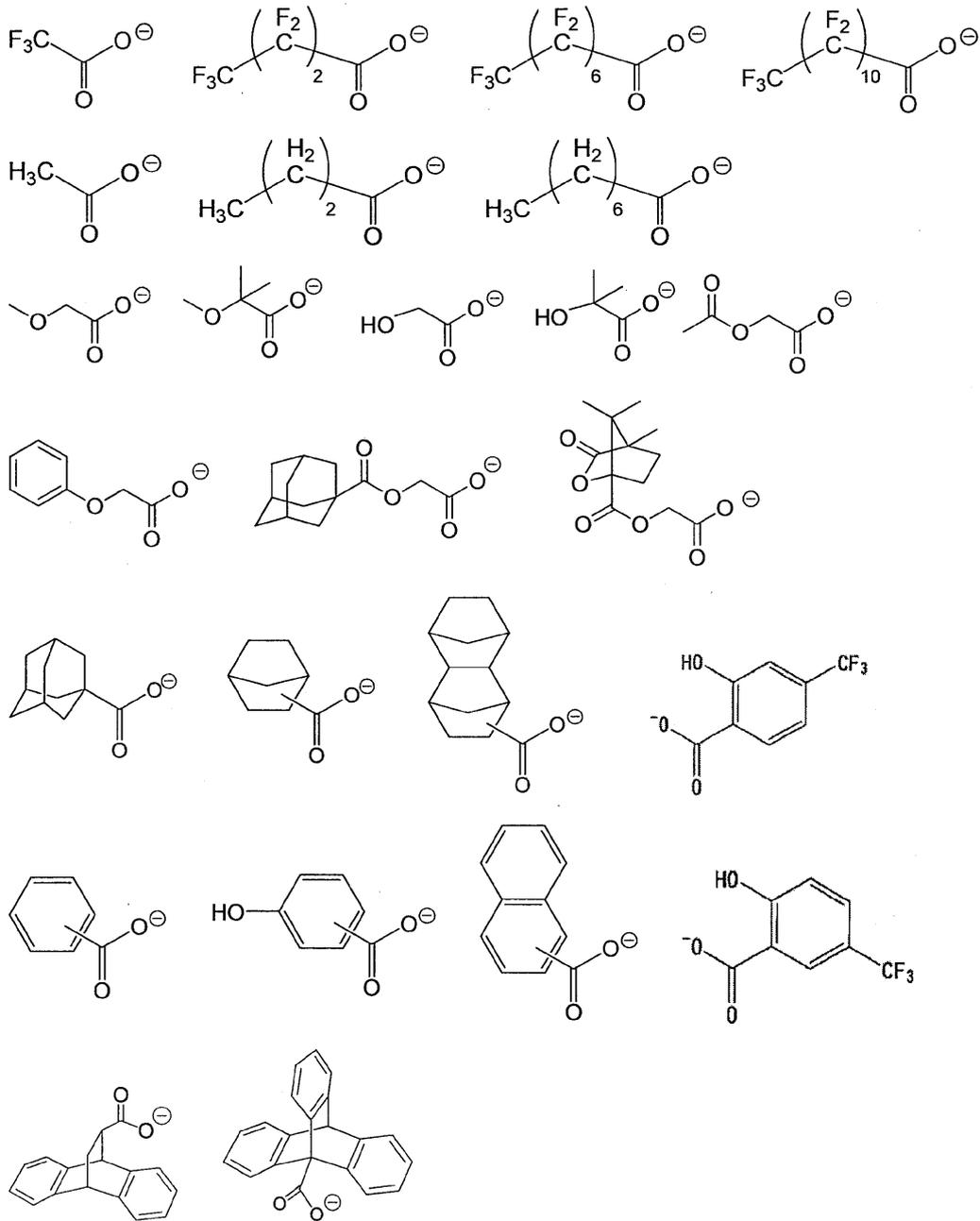
30

【 0 3 1 8 】

40

50

## 【化 7 4】



10

20

30

## 【0319】

・カチオン部

式 (d 2 - 1) 中、 $M^{m+}$  は、 $m$  価のオニウムカチオンである。

$M^{m+}$  のオニウムカチオンとしては、前記一般式 (ca - 1) ~ (ca - 4) でそれぞれ表されるカチオンと同様のものが好適に挙げられ、前記一般式 (ca - 1) で表されるカチオンがより好ましく、前記式 (ca - 1 - 1) ~ (ca - 1 - 78)、(ca - 1 - 101) ~ (ca - 1 - 149) でそれぞれ表されるカチオンがさらに好ましい。

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

## 【0320】

{ (d 2 - 2) 成分 }

・アニオン部

式 (d 2 - 2) 中、 $R^{d^2}$  は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖

40

50

状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式 ( b - 1 ) 中の  $R^{101}$  等と同様のものが挙げられる。

但し、 $Rd^2$  における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない ( フッ素置換されていない ) もとする。これにより、( d 2 - 2 ) 成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、( D 2 ) 成分としてのクエンチング能が向上する。

$Rd^2$  としては、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい脂肪族環式基であることが好ましい。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、3 ~ 10 であることがより好ましい。脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から 1 個以上の水素原子を除いた基 ( 置換基を有してもよい ) ; カンファー等から 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

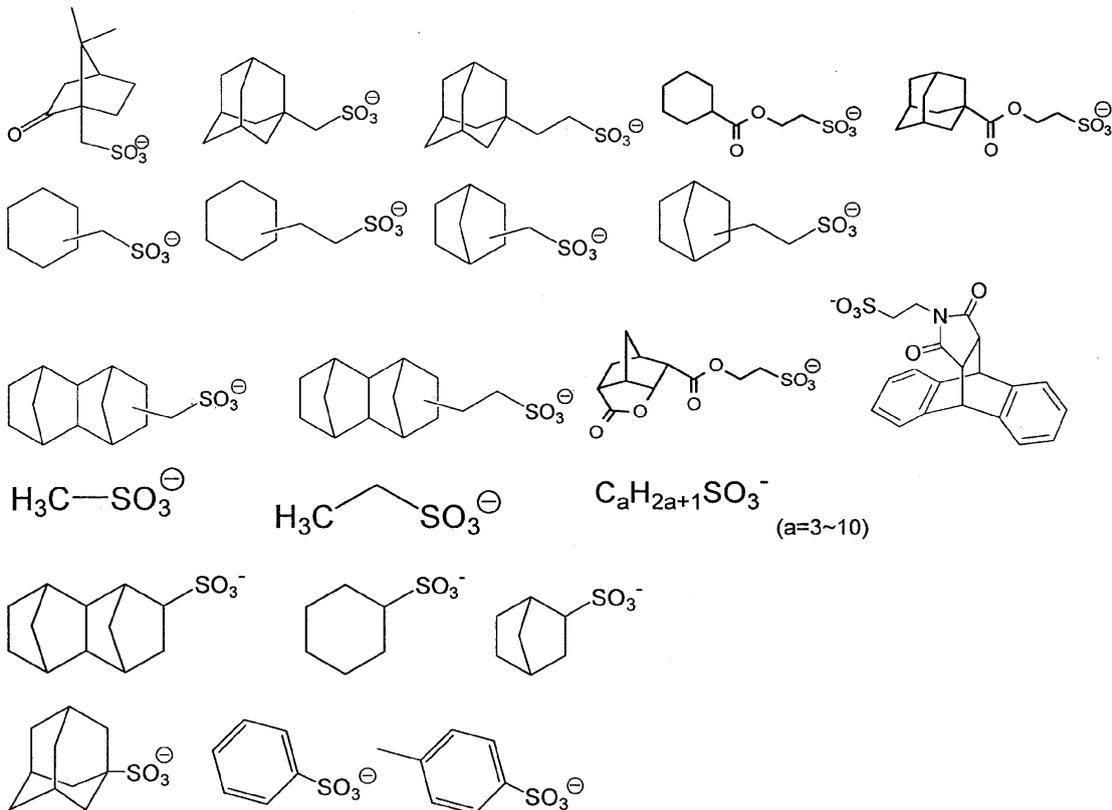
$Rd^2$  の炭化水素基は置換基を有してもよく、該置換基としては、前記式 ( d 2 - 1 ) の  $Rd^1$  における炭化水素基 ( 芳香族炭化水素基、脂肪族環式基、鎖状のアルキル基 ) が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【 0 3 2 1 】

以下に ( d 2 - 2 ) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【 0 3 2 2 】

【 化 7 5 】



【 0 3 2 3 】

・カチオン部

式 ( d 2 - 2 ) 中、 $M^{m+}$  は、 $m$  価のオニウムカチオンであり、前記式 ( d 2 - 1 ) 中の  $M^{m+}$  と同様である。

( d 2 - 2 ) 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。

【 0 3 2 4 】

{ ( d 2 - 3 ) 成分 }

・アニオン部

式 (d 2 - 3) 中、 $R d^3$  は置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式 (b - 1) 中の  $R^{101}$  等と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記  $R d^1$  のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

【0325】

式 (d 2 - 3) 中、 $R d^4$  は、置換基を有してもよい環式基、置換基を有してもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有してもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式 (b - 1) 中の  $R^{101}$  等と同様のものが挙げられる。

なかでも、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、環式基であることが好ましい。

$R d^4$  におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。 $R d^4$  のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

$R d^4$  におけるアルコキシ基は、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基として具体的には、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。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0326】

$R d^4$  におけるアルケニル基は、前記式 (b - 1) 中の  $R^{101}$  等と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、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を有してもよい。

【0327】

$R d^4$  における環式基は、前記式 (b - 1) 中の  $R^{101}$  等と同様のものが挙げられ、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。 $R d^4$  が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。

【0328】

式 (d 2 - 3) 中、 $Y d^1$  は、単結合または 2 価の連結基である。

$Y d^1$  における 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基 (脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、上記式 (a 10 - 1) 中の  $Y a^{\times 1}$  における 2 価の連結基についての説明のなかで挙げた、置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

$Y d^1$  としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、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、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

【0329】

以下に (d 2 - 3) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0330】

10

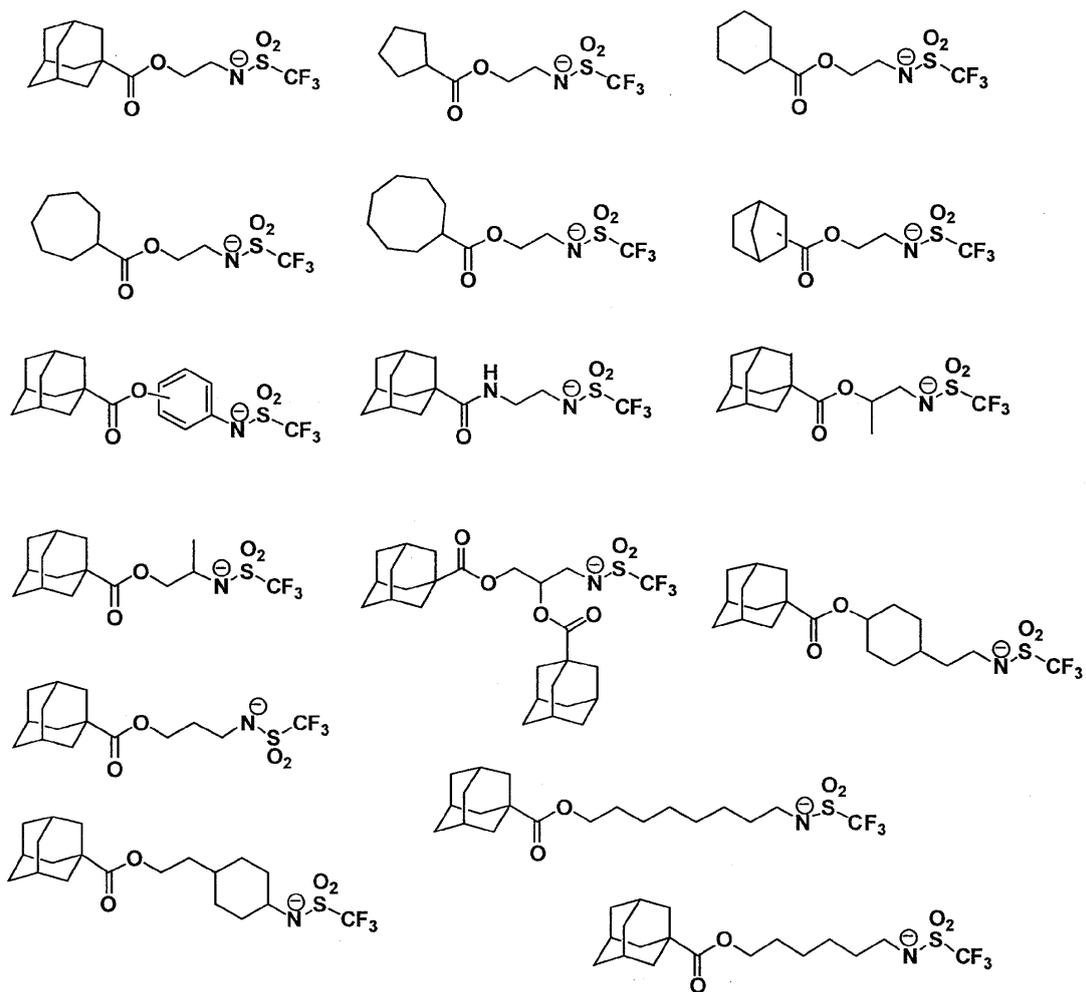
20

30

40

50

【化 7 6】



10

20

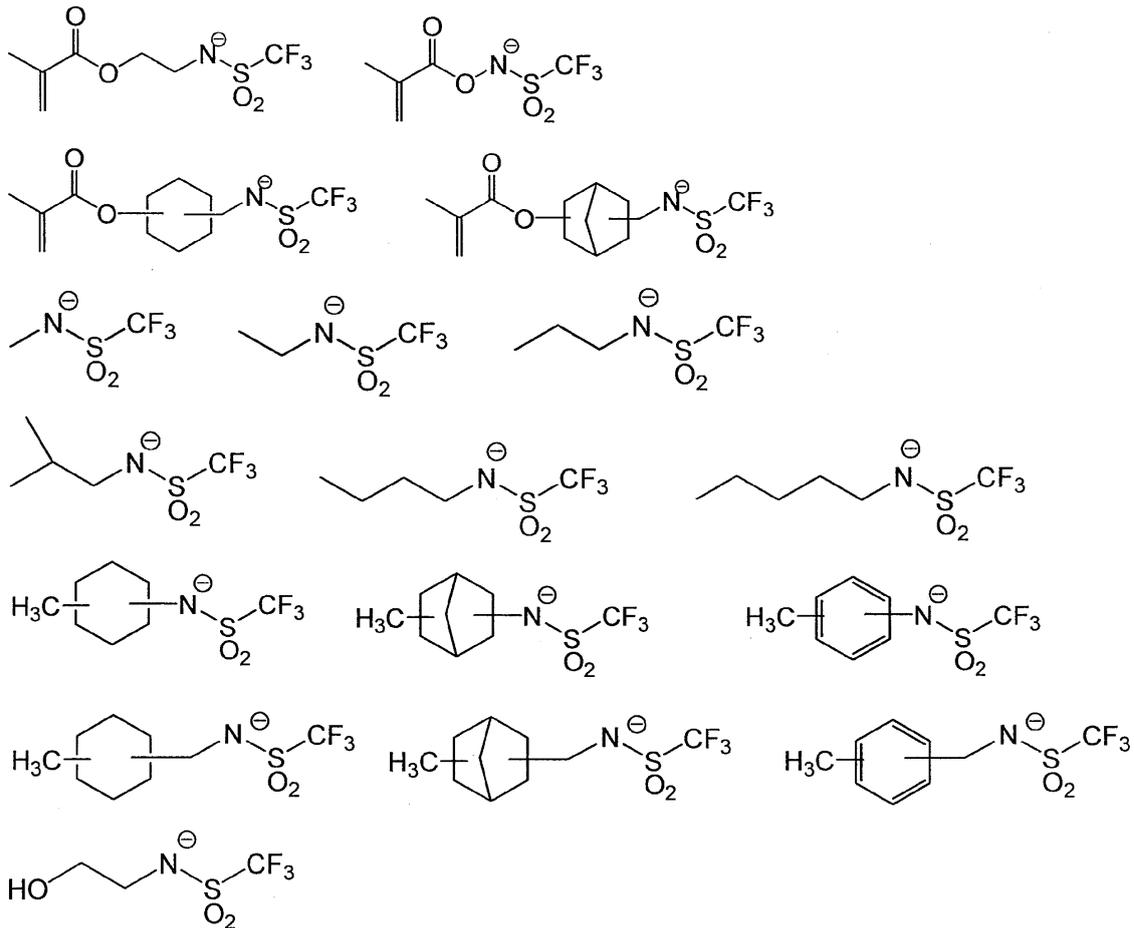
30

【 0 3 3 1】

40

50

## 【化 7 7】



10

20

## 【0 3 3 2】

・カチオン部

式 (d 2 - 3) 中、 $M^{m+}$  は、 $m$  価のオニウムカチオンであり、前記式 (d 2 - 1) 中の  $M^{m+}$  と同様である。

(d 2 - 3) 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。

## 【0 3 3 3】

(D 2) 成分は、上記 (d 2 - 1) ~ (d 2 - 3) 成分のいずれか 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

レジスト組成物が (D 2) 成分を含有する場合、レジスト組成物中、(D 2) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 3.5 質量部が好ましく、1 ~ 2.5 質量部がより好ましく、2 ~ 2.0 質量部がさらに好ましく、3 ~ 1.5 質量部が特に好ましい。

(D 2) 成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得られやすい。一方、上限値以下であると、他成分とのバランスをとることができ、種々のリソグラフィー特性が良好となる。

## 【0 3 3 4】

(D 2) 成分の製造方法：

前記の (d 2 - 1) 成分、(d 2 - 2) 成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

また、(d 2 - 3) 成分の製造方法は、特に限定されず、例えば、US 2012 - 0149916 号公報に記載の方法と同様にして製造される。

## 【0 3 3 5】

30

40

50

(E)成分：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より選択される少なくとも1種の化合物

本実施形態におけるレジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸並びにリンのオキソ酸及びその誘導体からなる群より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。

【0336】

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタ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、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

リンのオキソ酸の誘導体としては、例えば、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-j-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、ホスフィン酸エステルやフェニルホスフィン酸などが挙げられる。

【0337】

(E)成分は、上記の中でも、有機カルボン酸が好ましく、芳香族カルボン酸がより好ましい。具体的には、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0338】

本実施形態におけるレジスト組成物において、(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。

レジスト組成物が(E)成分を含有する場合、(E)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましく、0.1~1.5質量部であることがより好ましい。

上記範囲とすることにより、他成分とのバランスをとることができ、種々のリソグラフィ特性が良好となる。

【0339】

(F)成分：フッ素添加剤成分

本実施形態におけるレジスト組成物は、レジスト膜に撥水性を付与するため又はリソグラフィ特性を向上させるために、フッ素添加剤成分(以下「(F)成分」という)を含有してもよい。

(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226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(f1)を有する重合体が挙げられる。この重合体としては、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー)；該構成単位(f1)と前記構成単位(a4)との共重合体；該構成単位(f1)と前記構成単位(a1)との共重合体；該構成単位(f1)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、該構成単位(f1)と共重合される前記構成単位(a1)としては、1-エチル-1-シクロオクチル(メタ)アクリレートが

10

20

30

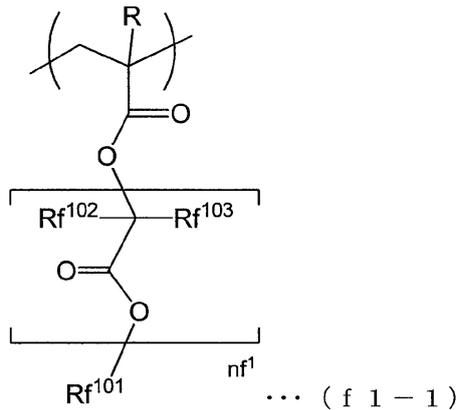
40

50

ら誘導される構成単位、1 - メチル - 1 - アダマンチル (メタ) アクリレートから誘導される構成単位が好ましい。

【0340】

【化78】



[ 式中、Rは前記と同様であり、 $Rf^{102}$ および $Rf^{103}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、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を表し、 $Rf^{102}$ および $Rf^{103}$ は同じであっても異なってもよい。 $nf^1$ は0~5の整数であり、 $Rf^{101}$ はフッ素原子を含む有機基である。]

20

【0341】

式(f1-1)中、 $f^1$ 位の炭素原子に結合したRは、前記と同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(f1-1)中、 $Rf^{102}$ および $Rf^{103}$ 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、特にフッ素原子が好ましい。 $Rf^{102}$ および $Rf^{103}$ 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い。 $Rf^{102}$ および $Rf^{103}$ の炭素数1~5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、炭素数1~5のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。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。なかでも $Rf^{102}$ および $Rf^{103}$ としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~5のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

30

【0342】

式(f1-1)中、 $nf^1$ は0~5の整数であり、0~3の整数が好ましく、0又は1であることがより好ましい。

【0343】

式(f1-1)中、 $Rf^{101}$ は、フッ素原子を含む有機基であり、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

40

フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、炭素数は1~20であることが好ましく、炭素数1~15であることがより好ましく、炭素数1~10が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の25%以上がフッ素化されていることが好ましく、50%以上がフッ素化されていることがより好ましく、60%以上がフッ素化されていることが、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから特に好ましい。

なかでも、 $Rf^{101}$ としては、炭素数1~6のフッ素化炭化水素基がより好ましく、トリフルオロメチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$

50

、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$  が特に好ましい。

【0344】

(F)成分の重量平均分子量(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、1000~50000が好ましく、5000~40000がより好ましく、10000~30000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レジスト用溶剤への十分な溶解性があり、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。

(F)成分の分散度(Mw/Mn)は、1.0~5.0が好ましく、1.0~3.0がより好ましく、1.2~2.5が最も好ましい。

10

【0345】

本実施形態におけるレジスト組成物において、(F)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

レジスト組成物が(F)成分を含有する場合、(F)成分の含有量は、(A)成分10質量部に対して、通常、0.5~10質量部の割合で用いられる。

【0346】

(S)成分：有機溶剤成分

本実施形態におけるレジスト組成物は、レジスト材料を有機溶剤成分(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組成物の溶剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

20

(S)成分としては、例えば、 $\gamma$ -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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体[これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい]；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキシド(DMSO)等が挙げられる。

30

40

本実施形態におけるレジスト組成物において、(S)成分は、1種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、PGMEA、PGME、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、EL、シクロヘキサノンが好ましい。

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

より具体的には、極性溶剤としてEL又はシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA:EL又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましく

50

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。さらに、 P G M E A と P G M E とシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。

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、 $\epsilon$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートの中から選ばれる少なくとも 1 種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 60 : 40 ~ 99 : 1、より好ましくは 70 : 30 ~ 95 : 5 とされる。

( S ) 成分の使用量は、特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が 0 . 1 ~ 20 質量%、好ましくは 0 . 2 ~ 15 質量% の範囲内となるように ( S ) 成分は用いられる。

10

【 0 3 4 7 】

本実施形態におけるレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

【 0 3 4 8 】

以上説明した本実施形態のノニオン界面活性剤を含むアルカリ現像液で現像して、レジストパターンを形成するレジストパターン形成方法は、特定のレジスト組成物、すなわち、上述の ( A ) 成分と ( B ) 成分とを含有し、前記 ( B ) 成分が ( B 1 ) 成分を含むレジスト組成物が用いられるため、レジスト膜の未露光部のディフェクトの発生を低減でき、かつ良好な形状のレジストパターンを形成することができる。

20

【 実施例 】

【 0 3 4 9 】

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

【 0 3 5 0 】

< レジスト組成物の調製 >

表 1 に示す各成分を混合して溶解し、レジスト組成物 ( 1 ) ~ ( 5 ) をそれぞれ調製した。

【 0 3 5 1 】

30

【 表 1 】

|            | (A)成分          | (B)成分            |                  | (D)成分           | (E)成分           | (F)成分           | (S)成分           |
|------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|            |                | (B1)成分           | (B2)成分           |                 |                 |                 |                 |
| レジスト組成物(1) | (A)-1<br>[100] | (B1)-1<br>[8.04] | —                | (D)-1<br>[0.75] | (E)-1<br>[1.00] | (F)-1<br>[2.00] | (S)-1<br>[2120] |
| レジスト組成物(2) | (A)-1<br>[100] | (B1)-2<br>[8.68] | —                | (D)-1<br>[0.75] | (E)-1<br>[1.00] | (F)-1<br>[2.00] | (S)-1<br>[2140] |
| レジスト組成物(3) | (A)-1<br>[100] | (B1)-3<br>[8.68] | —                | (D)-1<br>[0.50] | (E)-1<br>[1.00] | (F)-1<br>[2.00] | (S)-1<br>[2130] |
| レジスト組成物(4) | (A)-1<br>[100] | —                | (B2)-1<br>[8.41] | (D)-1<br>[0.50] | (E)-1<br>[1.00] | (F)-1<br>[2.00] | (S)-1<br>[2130] |
| レジスト組成物(5) | (A)-1<br>[100] | —                | (B2)-2<br>[8.90] | (D)-1<br>[0.75] | (E)-1<br>[1.00] | (F)-1<br>[2.00] | (S)-1<br>[2140] |

40

【 0 3 5 2 】

表 1 中、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。[ ] 内の数値は配合量 ( 質量部 ) である。

【 0 3 5 3 】

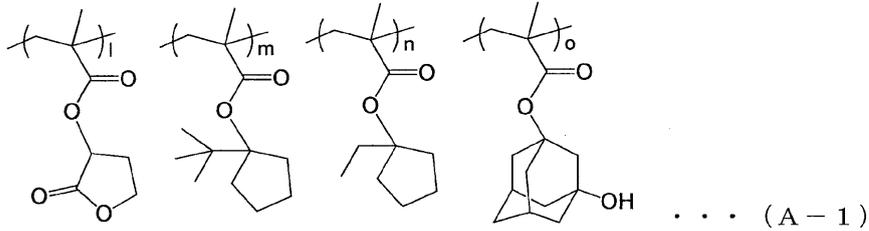
( A ) - 1 : 下記の化学式 ( A - 1 ) で表される高分子化合物。この高分子化合物 ( A ) - 1 は、該高分子化合物を構成する構成単位を誘導するモノマーを、所定のモル比で用いてラジカル重合させることによって得た。この高分子化合物 ( A ) - 1 について、G P

50

C 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 7000、分子量分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 1.68。 $^{13}\text{C}$ -NMR により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は  $1/m/n/o = 45/30/15/10$ 。

【0354】

【化79】

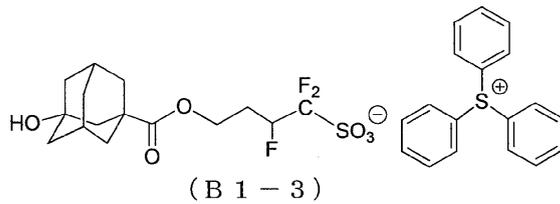
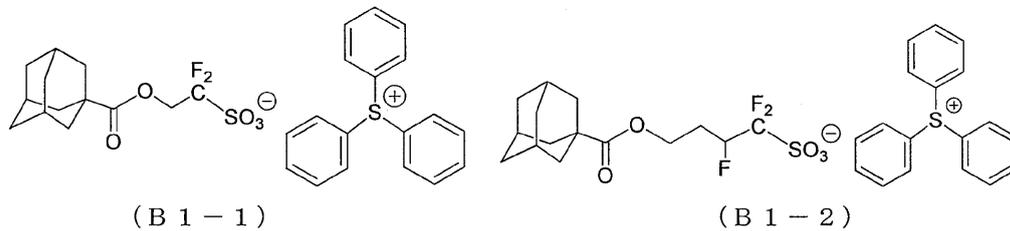


【0355】

(B1) - 1 ~ (B1) - 3 : 下記の化合物 (B1 - 1) ~ (B1 - 3) のそれぞれからなる酸発生剤。

【0356】

【化80】



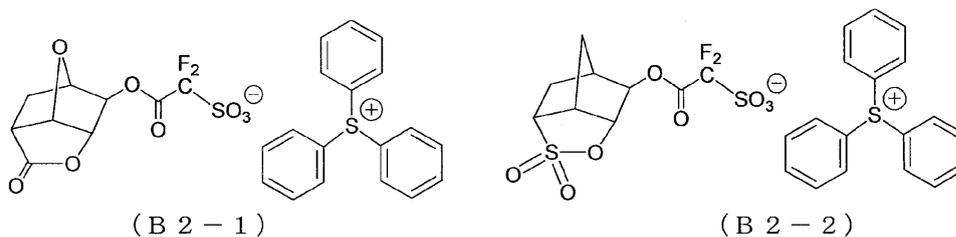
【0357】

(B2) - 1 : 下記の化合物 (B2 - 1) からなる酸発生剤。

(B2) - 2 : 下記の化合物 (B2 - 2) からなる酸発生剤。

【0358】

【化81】



【0359】

50

(D) - 1 : 下記の化学式 (D - 1) で表される化合物からなる酸拡散制御剤。

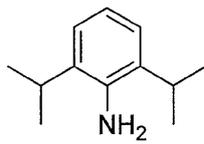
(E) - 1 : 下記の化学式 (E - 1) で表される化合物。

(F) - 1 : 下記化学式 (F - 1) で表される含フッ素高分子化合物。GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は 23000、分子量分散度 (Mw / Mn) は 1.40。

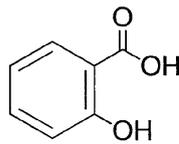
(S) - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / プロピレングリコールモノメチルエーテル (質量比 60 / 40) の混合溶剤。

【0360】

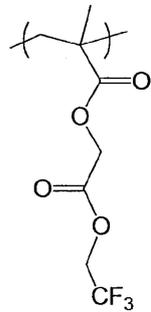
【化82】



(D - 1)



(E - 1)



(F - 1)

【0361】

<レジストパターンの形成 (1)>

(実施例 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「ARC 29 A」(商品名、プリューワサイエンス社製)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 89 nm の有機系反射防止膜を形成した。

表 1 のレジスト組成物 (1) を、上記反射防止膜上にコータ / デベロッパ Lithius (東京エレクトロン社製) を用いて塗布し、ホットプレート上で、105 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 150 nm のレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、液浸用 ArF 露光装置 NSR - S609B [ニコン社製 ; NA (開口数) = 1.07, Dipole (in / out) = 0.78 / 0.97) with Polano, 液浸媒体 : 水] により、透過型位相シフトマスクを介して、ArF エキシマレーザー (193 nm) を選択的に照射した。

その後、100 で 60 秒間の PEB 処理を行った。

次いで、コータ / デベロッパ Lithius (東京エレクトロン社製) を用いて、23 にて、アセチレン系活性剤を含む 2.38 質量 % の TMAH 水溶液 (商品名 : NMD - W、東京応化工業社製) で 30 秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水を用いて 30 秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、レジスト膜の露光部は、上記現像液により溶解除去され、未露光部は残膜した。

【0362】

(実施例 2、3、比較例 1、2)

表 1 のレジスト組成物 (1) をそれぞれレジスト組成物 (2) ~ (5) に変更したこと以外は、上記実施例 1 と同様の方法で、レジストパターンを形成した。なお、実施例 2 はレジスト組成物 (2)、実施例 3 はレジスト組成物 (3)、比較例 1 はレジスト組成物 (4)、比較例 2 はレジスト組成物 (5) を用いた。

但し、実施例 1 及び 2 のレジストパターン形成方法は、参考例のレジストパターン形成方

10

20

30

40

50

法である。

【 0 3 6 3 】

<レジストパターンの評価 ( 1 ) >

[ ディフェクトの評価 ]

上記<レジストパターンの形成 ( 1 ) >により、形成したレジストパターンについて、表面欠陥観察装置 ( K L A テンコール社製、製品名 : K L A - 2 3 7 1 ) を用い、未露光部である残膜部分の  $0.1 \mu\text{m}$  以上のディフェクトの個数を測定した。

ディフェクトの評価は、下記の評価基準に従い、その評価結果を「ディフェクト」として表 2 に示した。

評価基準

○ : 1 0 0 個以下

× : 1 0 0 個超

【 0 3 6 4 】

【表 2】

|       | PAB<br>(°C) | PEB<br>(°C) | ディフェクト |
|-------|-------------|-------------|--------|
| 実施例 1 | 105         | 100         | ○      |
| 実施例 2 | 105         | 100         | ○      |
| 実施例 3 | 105         | 100         | ○      |
| 比較例 1 | 105         | 100         | ×      |
| 比較例 2 | 105         | 100         | ×      |

【 0 3 6 5 】

本発明を適用した実施例 1 ~ 3 のレジストパターン形成方法は、比較例 1 及び 2 のレジストパターン形成方法に比べ、未露光部である残膜部分の  $0.1 \mu\text{m}$  以上のディフェクトの発生が抑制されていることが確認された。その中でも、特に実施例 3 のレジストパターン形成方法が、ディフェクト発生の抑制効果が高く、実施例 3、実施例 2、実施例 1 の順でディフェクト発生の抑制効果が高かった。

【 0 3 6 6 】

<レジストパターンの形成 ( 2 ) >

( 実施例 4 )

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「A R C 2 9 A」( 商品名、ブリューワサイエンス社製 ) を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 2 0 5 、 6 0 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚  $89 \text{ nm}$  の有機系反射防止膜を形成した。

表 1 のレジスト組成物 ( 3 ) を、上記反射防止膜上にコータ / デベロッパ L i t h i u s ( 東京エレクトロン社製 ) を用いて塗布し、ホットプレート上で、1 0 5 で 6 0 秒間のプレバーク ( P A B ) 処理を行い、乾燥することにより、膜厚  $150 \text{ nm}$  のレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、液浸用 A r F 露光装置 N S R - S 6 0 9 B [ ニコン社製 ; N A ( 開口数 ) = 1 . 0 7 , D i p o l e ( i n / o u t = 0 . 7 8 / 0 . 9 7 ) w i t h P o l a n o , 液浸媒体 : 水 ] により、透過型位相シフトマスクを介して、A r F エキシマレーザー (  $193 \text{ nm}$  ) を選択的に照射した。

その後、1 0 0 で 6 0 秒間の P E B 処理を行った。

次いで、コータ/デベロッパ Lithius（東京エレクトロン社製）を用いて、23にて、アセチレン系活性剤を含む2.38質量%のTMAH水溶液（商品名：NMD-W、東京応化工業社製）で30秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水を用いて30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、ライン幅65nm、ピッチ130nmの1:1のラインアンドスペース（LS）パターンが形成された。

【0367】

（比較例3）

現像液を、2.38質量%のTMAH水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業株式会社製）に変更したこと以外は、実施例4と同様の方法で、LSパターンを形成した。

10

【0368】

<レジストパターンの評価（2）>

[レジストパターン形状の評価]

上記<レジストパターンの形成（2）>によって形成されたLS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。

その結果、本発明を適用した実施例4のレジストパターン形成方法によれば、レジストパターンは矩形性が高く良好な形状であった。一方で、アルカリ現像液にノニオン界面活性剤を含有していない比較例3のレジストパターン形成方法では、アルカリ現像液がレジスト膜に濡れにくくなるなど、解像性の点で問題があり、レジストパターンがテーパー形状になってしまった。

20

【0369】

以上の結果から、本発明を適用した実施例のレジストパターン形成方法によれば、レジスト膜の未露光部のディフェクトの発生を低減でき、かつ良好な形状のレジストパターンを形成すること、が確認できる。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

|                |                       |         |      |       |   |
|----------------|-----------------------|---------|------|-------|---|
|                |                       | F I     |      |       |   |
| <b>C 0 9 K</b> | <b>3/00 (2006.01)</b> | C 0 9 K | 3/00 |       | K |
| <b>G 0 3 F</b> | <b>7/20 (2006.01)</b> | G 0 3 F | 7/20 | 5 2 1 |   |

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

審査官 塚田 剛士

(56)参考文献

特開 2 0 1 0 - 2 5 0 0 6 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 7 - 1 5 5 0 3 7 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 5 / 1 7 4 2 1 5 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 4 - 1 0 2 4 2 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 6 - 1 2 6 1 8 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 1 8 6 0 9 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 8 - 1 2 8 4 7 6 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 0 6 3 6 4 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4  
 G 0 3 F 7 / 3 2  
 G 0 3 F 7 / 0 3 9  
 C 0 7 C 3 0 9 / 1 2  
 C 0 7 C 3 8 1 / 1 2  
 C 0 9 K 3 / 0 0  
 G 0 3 F 7 / 2 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )