

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5677135号  
(P5677135)

(45) 発行日 平成27年2月25日(2015.2.25)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int. Cl. F I  
**G03F 7/039 (2006.01)** G O 3 F 7/039 6 O 1  
**H01L 21/027 (2006.01)** H O 1 L 21/30 5 O 2 R  
**C08F 20/38 (2006.01)** C O 8 F 20/38

請求項の数 10 (全 127 頁)

(21) 出願番号 特願2011-37534 (P2011-37534)  
 (22) 出願日 平成23年2月23日(2011.2.23)  
 (65) 公開番号 特開2012-173642 (P2012-173642A)  
 (43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)  
 審査請求日 平成25年11月29日(2013.11.29)

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

最終頁に続く

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

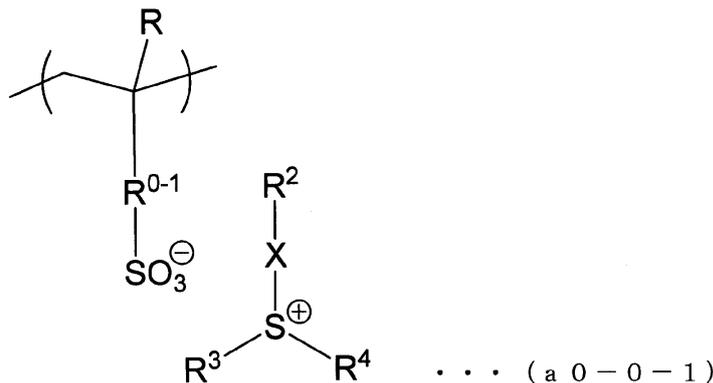
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

露光により酸を発生し且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分(A)を含有するEUV用またはEB用レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、下記一般式(a0-0-1)で表される構成単位(a0)を有する樹脂成分(A1)を含有することを特徴とするEUV用またはEB用レジスト組成物。

【化1】



[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり； $R^{0-1}$  は単結合または 2 価の連結基であり； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$  は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；X は、非芳香族の 2 価の連結基または単結合である。 ]

【請求項 2】

前記樹脂成分 ( A 1 ) が、酸の作用により極性が増大する樹脂成分である、請求項 1 に記載の E U V 用または E B 用レジスト組成物。

【請求項 3】

前記樹脂成分 ( A 1 ) が、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 ( a 1 ) を有する、請求項 2 に記載の E U V 用または E B 用レジスト組成物。

10

【請求項 4】

前記樹脂成分 ( A 1 ) が、さらに、 $\alpha$  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アクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位、および  $\beta$  位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって - S O <sub>2</sub> - 含有環式基を含む構成単位、 $\gamma$  からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位 ( a 2 ) を有する、請求項 3 に記載の E U V 用または E B 用レジスト組成物。

【請求項 5】

前記樹脂成分 ( A 1 ) が、さらに、極性基含有炭化水素基を含む構成単位 ( a 3 ) を有する、請求項 3 または 4 に記載の E U V 用または E B 用レジスト組成物。

20

【請求項 6】

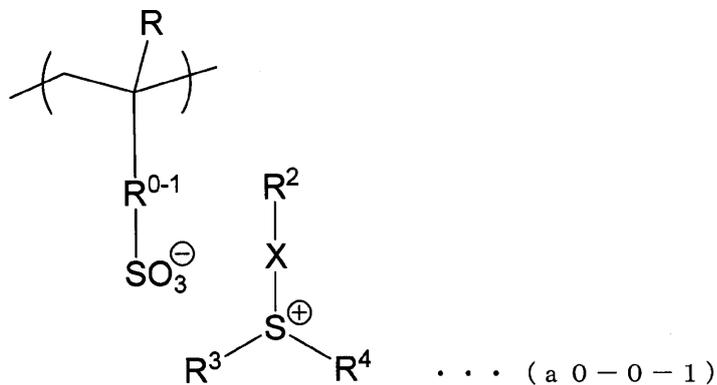
支持体上に、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の E U V 用または E B 用レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を E U V または E B により露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 7】

下記一般式 ( a 0 - 0 - 1 ) で表される構成単位 ( a 0 ) を有する、酸の作用により極性が増大する高分子化合物。

【化 2】

30



40

[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり； $R^{0-1}$  は単結合または 2 価の連結基であり； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$  は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；X は、非芳香族の 2 価の連結基または単結合である。 ]

【請求項 8】

さらに、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 ( a 1 ) を有する、請求項 7 に記載の高分子化合物。

50

## 【請求項 9】

さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位、および位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって - S O<sub>2</sub> - 含有環式基を含む構成単位、からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位 ( a 2 ) を有する、請求項 8 に記載の高分子化合物。

## 【請求項 10】

さらに、極性基含有炭化水素基を含む構成単位 ( a 3 ) を有する、請求項 8 または 9 に記載の高分子化合物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、露光により酸を発生し且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分を含有するレジスト組成物、該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、および該レジスト組成物の基材成分として有用な高分子化合物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。レジスト膜の露光部が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光部が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

20

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

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

30

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

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

たとえば上記現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用によりベース樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。そのためアルカリ現像することにより、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。

40

ここで、前記ベース樹脂は、酸の作用により樹脂の極性が高くなるものが用いられ、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する一方で、有機溶剤に対する溶解性は低下する。そのため、アルカリ現像プロセスでなく、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いた溶剤現像プロセスを適用すると、露光部では、相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、該溶剤現像プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。このようにネガ型のレジストパターンを形成する溶剤現像プロセスをネガ型現像プロ

50

セスということがある（たとえば特許文献1）。

【0003】

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用される化学増幅型レジスト組成物のベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば、特許文献2参照）。ここで、「（メタ）アクリル酸エステル」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、1位に水素原子が結合したアクリレートと、2位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリル酸」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸と、2位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。

10

また、化学増幅型レジスト組成物において使用される酸発生剤としては、これまで多種多様なものが提案されており、たとえばオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。これらのうち、オニウム塩系酸発生剤としては、従来、カチオンとしてヨードニウムイオンを有するヨードニウム塩や、カチオンとしてスルホニウムイオンを有するスルホニウム塩が用いられている。また、該カチオンと塩を形成するアニオン（酸）としては、フッ素化アルキルスルホン酸イオンが一般的である（たとえば特許文献3参照）。また、最近、アミド構造を有するフッ素化アルキルスルホン酸イオンと、トリフェニルスルホニウム塩とを有する酸発生剤が提案されている（たとえば特許文献4参照）。

20

【0004】

近年、ベース樹脂として、酸発生基を有するものが提案されている。たとえば構造中に、露光により酸を発生する酸発生基と、酸の作用により極性が変化する酸分解性基とを有する樹脂成分が提案されている（たとえば特許文献5～7参照）。かかる樹脂成分は、酸発生剤としての機能と基材成分としての機能とを併せ持ち、一成分のみで化学増幅型レジスト組成物を構成し得る。つまり、該樹脂成分に対して露光を行うと、構造中の酸発生基から酸が発生し、該酸の作用により酸分解性基が分解し、カルボキシ基等の極性基が生じて極性が増大する。そのため、該樹脂成分を用いて形成した樹脂膜（レジスト膜）に対して選択的露光を行うと、露光部の極性が増大するため、アルカリ現像液を用いて現像を行うことにより露光部が溶解、除去されてポジ型のレジストパターンが形成される。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-292975号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【特許文献3】特開2005-037888号公報

【特許文献4】国際公開第09/057769号パンフレット

【特許文献5】特開平10-221852号公報

【特許文献6】特開2006-045311号公報

【特許文献7】特開2010-095643号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

EUVリソグラフィーやEBリソグラフィーに用いられるレジスト材料には、EUVやEBに対する感度、ターゲットとする微細なレジストパターンを形成できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。

現在、EUVリソグラフィーやEBリソグラフィーにおいて、レジスト材料としては、リソグラフィー特性に優れることから、これまでKrFエキシマレーザー用、ArFエキ

50

シマレーザー用等として提案されている化学増幅型レジストが一般的に用いられている。特に、ベース樹脂としてアクリル系樹脂を含有する化学増幅型レジストは、それらのリソグラフィ特性に優れるとされている。

しかし、KrFエキシマレーザー用、ArFエキシマレーザー用等として提案されている化学増幅型レジストを用いた場合、形成されるレジストパターンの形状が不良となる問題がある。

たとえばEUVリソグラフィにおいては、EUV露光装置の光源から発生する光に含まれている、EUV領域以外の波長の光、いわゆるOoB (Out of Band) 光が問題となっている。OoB光は、同時に発生するフレア (Flare) とともにレジスト膜の未露光部に入射して(つまり、EUV照射時の露光領域の選択性を失わせ)、未露光部においても、酸発生剤成分が分解して酸を発生してしまうため、レジストパターンのコントラストの低下、膜減り、ラフネス(パターンの上面や側壁の表面荒れ)等を引き起こしてしまう。ラフネスは、レジストパターンの形状不良の原因となる。たとえばパターン側壁表面のラフネスは、ラインアンドスペースパターンにおけるライン幅の不均一、ホールパターンにおけるホール周囲の歪み等に代表される形状不良の原因となる。

このOoB光による形状不良の問題は、特に、ベース樹脂としてアクリル系樹脂を含有する化学増幅型レジストを用いた場合に顕著に見られる傾向がある。つまり、該化学増幅型レジストは、一般的に、ArFエキシマレーザー光等のDUV領域の波長の光が照射されると酸発生剤成分から酸が発生し、現像液に対する溶解性が変化する。OoB光はDUV領域の波長の光を含むことから、EUV露光時に本来未露光部となる部分も感光してコントラストの低下が引き起こされる。

EBリソグラフィにおいても、加速電圧等の電子線照射条件によっては電子がレジスト膜表面で拡散(散乱)し、上記EUVリソグラフィにおけるOoB光と同様の問題を生じることがある。

レジストパターンの形状不良は、微細な半導体素子の形成等に悪影響を与えるおそれがある。そのため、EUVリソグラフィやEBリソグラフィに用いられるレジスト材料には、リソグラフィ特性の向上とともに、パターン形状の向上が求められる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、EUV用またはEB用として有用なレジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、及び該レジスト組成物用として有用な高分子化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、レジスト組成物に含まれる成分のうち、酸発生成分のカチオン部位のみが、OoB光に含まれるDUVのうち、特定の波長領域(200~400nm)の光を吸収する場合(たとえばベース樹脂がアクリル系樹脂で、酸発生剤成分がトリフェニルスルホニウム塩等の芳香族基を有するものである場合)に、形状不良が生じやすいことを見出した。

したがって、OoB光による形状不良への対策としては、DUV光に対して酸発生成分のカチオン部位のみが吸収を持つような組成を避けることが考えられる。このような対策としてより具体的には、ベース樹脂にもDUV光への吸収を持たせ、相対的に酸発生成分のカチオン部位でのDUV光の吸収を減らす方法と、酸発生成分のカチオン部位がDUV光への吸収を持たない構造としてDUV光に対する感光性を低くする方法が考えられる。

本発明は、これらの方法のうち、酸発生成分のカチオン部位がDUV光への吸収を持たない構造としてDUV光に対する感光性を低くする方法についてさらに検討を重ねた結果見出されたものであり、以下の態様を有する。

すなわち本発明の第一の態様は、露光により酸を発生し且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分(A)を含有するEUV用またはEB用レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、下記一般式(a0-0-1)で表される構成単位(a0)を有する樹脂成分(A1)を含有することを特徴とするEUV用またはEB用レジスト組成物

10

20

30

40

50

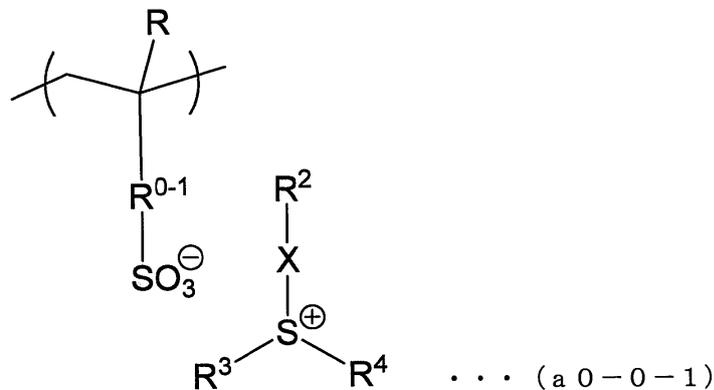
である。

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

本発明の第三の態様は、下記一般式(a0-0-1)で表される構成単位(a0)を有する、酸の作用により極性が增大する高分子化合物である。

【0008】

【化1】



10

20

[ 式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり；R<sup>0-1</sup>は単結合または2価の連結基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；Xは、非芳香族の2価の連結基または単結合である。]

【0009】

本明細書および特許請求の範囲において、「EUV用またはEB用」とは、当該レジスト組成物を用いたレジストパターンの形成が、露光光源（放射線源）としてEUV（極紫外線）露光またはEB（電子線）を用いて行われるものであることを示す。

30

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

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

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

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

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

40

「フッ素化アルキル基」はアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基であり、「フッ素化アルキレン基」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である。

「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。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、EUV用またはEB用として有用なレジスト組成物、該レジスト組成

50

物を用いるレジストパターン形成方法、及び該レジスト組成物として有用な高分子化合物を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、露光により酸を発生し且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分(A)(以下「(A)成分」という。)を含有する。そのため露光により現像液に対する溶解性が変化する性質を有しており、該レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部にて(A)成分から酸が発生し、該酸が(A)成分の現像液に対する溶解性を変化させる。その結果、露光部の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部は現像液に対する溶解性が変化しないため、該レジスト膜を現像すると、当該レジスト組成物がポジ型の場合は露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、当該レジスト組成物がネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

10

本明細書においては、露光部が溶解除去されてポジ型レジストパターンを形成するレジスト組成物をポジ型レジスト組成物といい、未露光部が溶解除去されるネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物をネガ型レジスト組成物という。

本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であってもよく、ネガ型レジスト組成物であってもよい。

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

20

【0012】

<(A)成分>

(A)成分は、露光により酸を発生し且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分である。

本明細書において、「樹脂成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であって重合体であるものを示す。樹脂成分としては、通常、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすいことから、分子量が500以上、好ましくは1000以上の高分子化合物が用いられる。樹脂成分の場合、「分子量」としてはGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

30

(A)成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が增大するものであってもよく、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少するものであってもよい。

【0013】

本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成する(または溶剤現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成する)レジスト組成物である場合、(A)成分としては、好ましくは、露光により酸を発生し且つアルカリ現像液に可溶性の樹脂成分(以下、(A-2)成分とすることがある。)が用いられ、さらに、架橋剤成分が配合される。かかるレジスト組成物は、露光により(A-2)成分から酸が発生すると、当該酸が作用して(A-2)成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、結果、アルカリ現像液に対する溶解性が減少(有機系現像液に対する溶解性が増大)する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性(有機系現像液に対して可溶性)へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性(有機系現像液に対して難溶性)のまま変化しないため、アルカリ現像液で現像することによりネガ型レジストパターンが形成できる。また、このとき現像液として有機系現像液を用いると、ポジ型のレジストパターンが形成できる。

40

(A-2)成分としては、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂(以下「アルカリ可溶性樹脂」という。)として公知の樹脂に、露光により酸を発生する酸発生基を導入したものが挙げられる。

50

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

10

なお、前記  $\text{- (ヒドロキシアルキル) アクリル酸}$  は、 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合している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  $\text{- ヒドロキシアルキルアクリル酸}$  の一方または両方を示す。

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

20

#### 【0014】

本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物である場合、(A) 成分としては、好ましくは、酸の作用により極性が増大する樹脂成分（以下、(A-1) 成分ということがある。）が用いられる。(A-1) 成分は露光前後で極性が変化するため、(A-1) 成分を用いることにより、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

つまり、アルカリ現像プロセスを適用する場合、(A-1) 成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により (A-1) 成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型レジストパターンが形成できる。一方、溶剤現像プロセスを適用する場合、(A-1) 成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光により (A-1) 成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が高くなって有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、ネガ型レジストパターンが形成できる。

30

40

本発明において、(A) 成分は、(A-1) 成分であることが好ましい。したがって、(A1) 成分は、酸の作用により極性が増大する高分子化合物であることが好ましい。

#### 【0015】

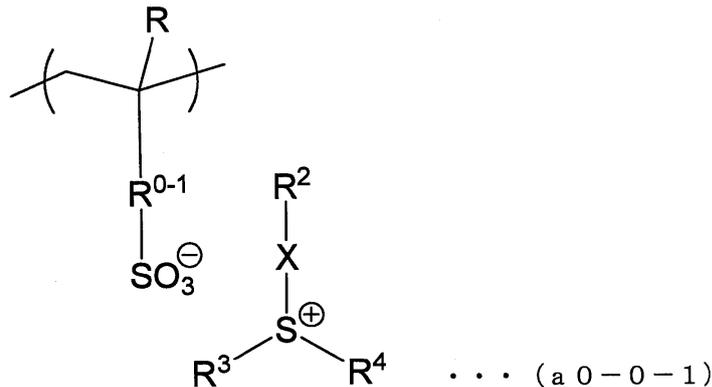
[(A1) 成分]

(構成単位 (a0))

(A1) 成分は、下記一般式 (a0-0-1) で表される構成単位 (a0) を有する。

#### 【0016】

## 【化2】



[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり； $R^{0-1}$  は単結合または 2 価の連結基であり； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$  は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；X は、非芳香族の 2 価の連結基または単結合である。]

## 【0017】

式 (a 0 - 0 - 1) 中、R における炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R における炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基としてとしては、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が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

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

## 【0018】

$R^{0-1}$  における 2 価の連結基としては、特に限定されるものではないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

前記 2 価の炭化水素基において、「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の基または原子）で置換されていることを意味する。

前記連結基における 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。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。

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

## 【0019】

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

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 [ - 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>

10

20

30

40

50

)<sub>5</sub> - ]等が挙げられる。

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

10

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

#### 【0020】

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

20

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

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

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

30

#### 【0021】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

R<sup>0-1</sup>における2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～10が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

40

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

50

特に好ましい。

前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香族炭化水素環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキソ基(=O)等が挙げられる。

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

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

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

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

#### 【0022】

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

ヘテロ原子を含む2価の連結基として、具体的には、-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-、-NH-、-NR<sup>0 4</sup>(R<sup>0 4</sup>はアルキル基、アシル基等の置換基である。)-、-NH-C(=O)-、=N-等の非炭化水素系連結基、これらの非炭化水素基の少なくとも1種と2価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。該2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい2価の炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

#### 【0023】

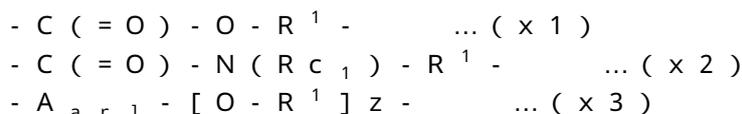
R<sup>0 1</sup>における2価の連結基は、その構造中に酸分解性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。「酸分解性部位」とは、露光により発生する酸(たとえば構成単位(a0)から発生する酸)が作用した際に解裂し得る結合が存在する部位をいう。

酸分解性部位としては、たとえば、カルボニルオキシ基と、その末端の酸素原子(-O-)に結合した第三級炭素原子とを有するものが挙げられる。かかる酸解離性部位に酸が作用すると、酸素原子と第三級炭素原子との間の結合が解裂する。

R<sup>0 1</sup>がかかる酸分解性部位を有する場合、露光時に構成単位(a0)から発生した酸がR<sup>0 1</sup>中の酸分解性部位を分解させることで極性が増大する。そのため、当該(A1)成分が構成単位(a0)のみから構成される場合でも、酸の作用により極性が増大する性質を有するものとなる。

#### 【0024】

R<sup>0 1</sup>における2価の連結基としては、下記一般式(x1)、(x2)または(x3)で表される基が好ましい。



[式中、R<sup>1</sup>は2価の連結基であり；Rc<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり；A<sub>ar<sub>1</sub></sub>は置換基を有していてもよいアリーレン基であり、zは0または1である。]

#### 【0025】

式(x1)~(x3)中、R<sup>1</sup>における2価の連結基としては、上記R<sup>0 1</sup>における2価の連結基と同様のものが挙げられる。

R<sup>1</sup>としては、特に、一般式-A-[C(R<sup>f 1</sup>)(R<sup>f 2</sup>)]<sub>m</sub>-[式中、Aは2価

10

20

30

40

50

の連結基または単結合であり、 $m$ は1～8の整数であり、 $R^{f1}$ および $R^{f2}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基であり、 $R^{f1}$ および $R^{f2}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素化アルキル基である。]で表される基が好ましい。

式 - A - [ C (  $R^{f1}$  ) (  $R^{f2}$  ) ]  $m$  - 中、Aは2価の連結基または単結合である。

Aにおける2価の連結基としては、 $R^{0-1}$ における2価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Aとしては、上記の中でも、アルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基、または単結合が好ましい。

前記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、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

前記酸素原子を含む2価の連結基は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

該組み合わせとしては、たとえば、 $- X^{02} - NH - C ( = O ) - O - R^{90} -$ 、 $- R^{91} - O -$ 、 $- R^{91} - O - C ( = O ) -$ 、 $- O - C ( = O ) - R^{92} -$ 、 $- R^{91} - O - C ( = O ) - R^{92} -$ 、 $- C ( = O ) - O - R^{93} - O - C ( = O ) -$ 等が挙げられる。各式中、 $X^{02}$ は単結合または2価の連結基であり、 $R^{90} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。

$- X^{02} - NH - C ( = O ) - O - R^{90} -$ における $X^{02}$ は単結合または2価の連結基であり、該連結基としては前記 $R^{0-1}$ における2価の連結基と同様のものが挙げられる。

$R^{90} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1または2が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 [ - CH<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> CH<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。

#### 【 0 0 2 6 】

式 - A - [ C (  $R^{f1}$  ) (  $R^{f2}$  ) ]  $m$  - 中、 $m$ は1～8の整数であり、1～4の整数であることが好ましく、1又は2であることがさらに好ましい。

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

$m$ が2以上である場合、式中の複数の $R^{f1}$ はそれぞれ同じであっても異なってもよい。同様に、 $n$ が2以上である場合、式中の複数の $R^{f2}$ はそれぞれ同じであっても異なっ

10

20

30

40

50

てもよい。

$R^{f1}$ 、 $R^{f2}$ のアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

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

$R^{f1}$ 、 $R^{f2}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化アルキル基である。特に、式中の側鎖末端の $-SO_3^-$ の硫黄原子に直接結合する炭素原子に結合する $R^{f1}$ 及び $R^{f2}$ は、共に、フッ素原子であることが好ましい。

$R^{f1}$ 、 $R^{f2}$ としては、フッ素原子が特に好ましい。

$-[C(R^{f1})(R^{f2})]_m-$ で表される基の好ましい例として、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ ； $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ ； $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 等が挙げられる。これらの中でも、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、又は $-CH_2CF_2CF_2-$ が好ましく、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-CF_2CF_2CF_2-$ がより好ましく、 $-CF_2-$ が特に好ましい。

【0027】

$-A-[C(R^{f1})(R^{f2})]_m-$ で表される基としては、特に、 $-(CH_2)_a$ 、 $-(CF_2)_b$ 、 $-(CH_2)_c$ 、 $-C(=O)-O-(CH_2)_d$ 、 $-(CF_2)_e$ 、 $-(CH_2)_f$ 、 $-NH-C(=O)-O-(CH_2)_g$ 、 $-(CF_2)_h$ から選ばれる基が好ましい。

各式中、 $a$ は1～10の整数であり、 $b$ は0～10の整数であり、 $c$ は1～10の整数であり、 $d$ は1～10の整数であり、 $e$ は0～10の整数であり、 $f$ は1～10の整数であり、 $g$ は1～10の整数であり、 $h$ は0～10の整数である。

【0028】

式(x2)中、 $R_{c1}$ におけるアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

式(x3)中、 $A_{ar1}$ におけるアリーレン基は、炭素数が3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～10が最も好ましい。ただし該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

該アリーレン基として具体的には、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から水素原子を2つ除いた基が挙げられる。これらの中でも、ベンゼンまたはナフタレンから水素原子を2つ除いた基が好ましく、ベンゼンから水素原子を2つ除いた基が特に好ましい。

前記アリーレン基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、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。

【0029】

構成単位(a0)としては、下記一般式(a0-1)～(a0-4)のいずれかで表さ

10

20

30

40

50

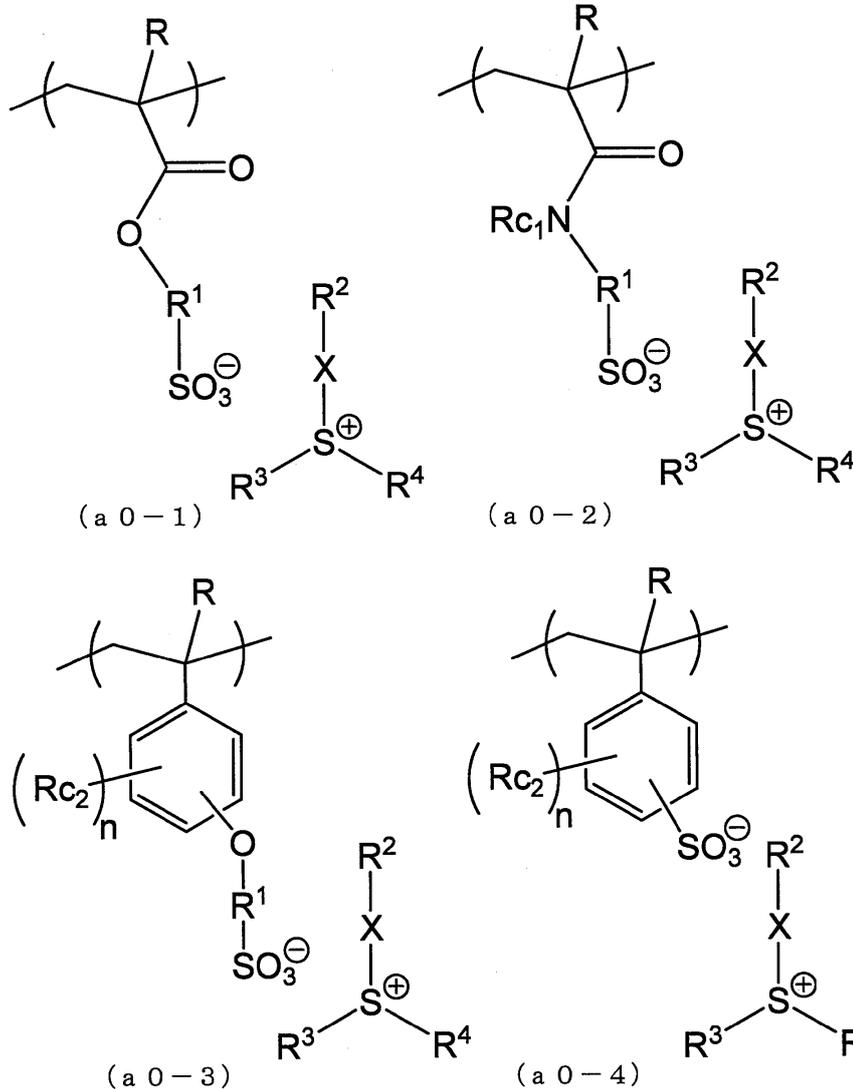
れる構成単位からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

式(a0-1)または(a0-2)で表される構成単位を有する場合、ラインエッジラフネス(LER)等のリソグラフィ特性が向上するので好ましい。

式(a0-3)または(a0-4)で表される構成単位を有する場合、(A1)成分が、露光光源(放射線源)となるEUV光またはEBのエネルギーだけでなく、OoB光をもより吸収しやすくなるため、仮に(B)成分が配合されていた場合でも、OoB光による(B)成分の分解等の悪影響が低減され、結果的にリソグラフィ特性が向上すると考えられるので好ましい。

【0030】

【化3】



[式中、Rは水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のハロゲン化アルキル基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；Xは非芳香族の2価の連結基または単結合であり；R<sup>1</sup>は2価の連結基であり；Rc<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり；nは独立に1~4の整数であり；Rc<sub>2</sub>は、独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のアルコキシ基である。]

【0031】

式(a0-1)~(a0-4)中のR、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Xはそれぞれ前記式(a0-0-1)中のR、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Xと同じである。

$R^1$  は前記式 (x1) ~ (x3) 中の  $R^1$  と同じであり、 $R_{c1}$  は前記式 (x2) 中の  $R_{c1}$  と同じである。

$R_{c2}$  におけるハロゲン原子としては、前記式 (x3) 中の  $A_{ar1}$  におけるアリーレン基が有していてもよい置換基として挙げたハロゲン原子と同様のものが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

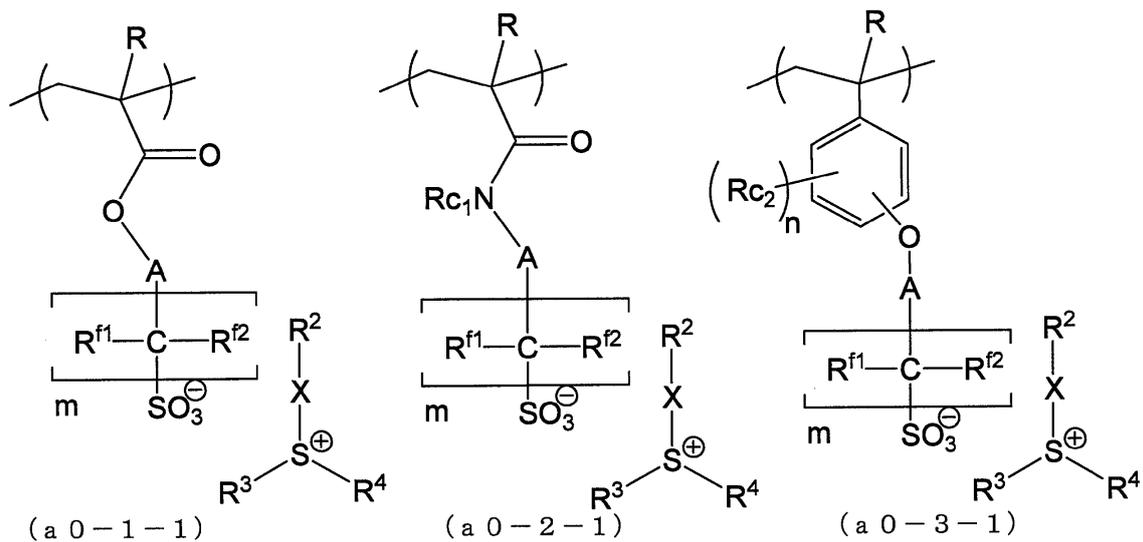
$n$  が 2 ~ 4 の整数である場合、式 (a0-3) または (a0-4) 中の  $n$  個の  $R_{c2}$  はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0032】

構成単位 (a0) としては、上記の中でも、一般式 (a0-1) ~ (a0-3) のいずれかで表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、下記一般式 (a0-1-1) ~ (a0-1-3) のいずれかで表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

【0033】

【化4】



[ 式中、 $R$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$  は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく； $X$  は非芳香族の 2 価の連結基または単結合であり； $R_{c1}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり； $n$  は独立に 1 ~ 4 の整数であり； $R_{c2}$  は、独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり； $A$  は 2 価の連結基または単結合であり； $m$  は独立に 1 ~ 8 の整数であり； $R^{f1}$  および  $R^{f2}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基であり、 $R^{f1}$  および  $R^{f2}$  のうち少なくとも 1 つはフッ素原子またはフッ素化アルキル基である。 ]

【0034】

式 (a0-1-1)、(a0-2-1)、(a0-3-1) 中の  $R$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$  はそれぞれ前記式 (a0-0-1) 中の  $R$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$  と同じである。

$R_{c1}$  は前記式 (a0-2) 中の  $R_{c1}$  と同じである。

$n$ 、 $R_{c2}$  はそれぞれ前記式 (a0-3) ~ (a0-4) 中の  $n$ 、 $R_{c2}$  と同じである。

$A$ 、 $m$ 、 $R^{f1}$ 、 $R^{f2}$  はそれぞれ前記式 -  $A$  - [  $C(R^{f1})(R^{f2})$  ]  $m$  - 中の  $A$ 、 $m$ 、 $R^{f1}$ 、 $R^{f2}$  と同じである。なお、式 (a0-3-1) における  $A$  については、-  $R^9-1-O-C(=O)-$  が特に好ましく、この場合の  $R^9-1$  におけるアルキレン基の炭素数は、1 ~ 15 が好ましく、2 ~ 12 がより好ましい。

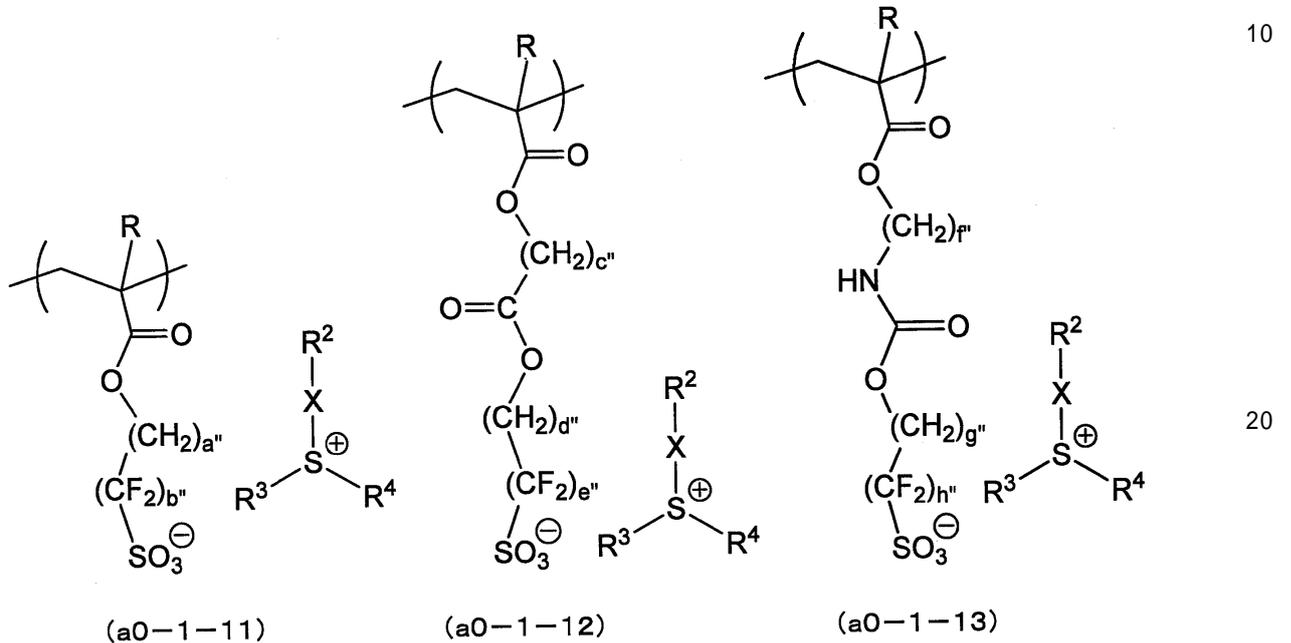
## 【 0 0 3 5 】

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

式 ( a 0 - 1 - 1 1 ) ~ ( a 0 - 1 - 1 3 ) 中の R、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X はそれぞれ前記式 ( a 0 - 0 - 1 ) 中の R、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X と同じである。

## 【 0 0 3 6 】

## 【 化 5 】



[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；X は、非芳香族の 2 価の連結基または単結合であり；a'' は 1 ~ 10 の整数であり、b'' は 0 ~ 10 の整数であり、c'' は 1 ~ 10 の整数であり、d'' は 1 ~ 10 の整数であり、e'' は 0 ~ 10 の整数であり、f'' は 1 ~ 10 の整数であり、g'' は 1 ~ 10 の整数であり、h'' は 0 ~ 10 の整数である。]

## 【 0 0 3 7 】

次に、構成単位 ( a 0 ) におけるカチオン部 ( R<sup>2</sup> - X - S<sup>+</sup> ( R<sup>3</sup> ) ( R<sup>4</sup> ) ) について説明する。

式 ( a 0 - 0 - 1 ) 中、R<sup>2</sup> は、非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基である。

R<sup>2</sup> におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれかであってもよい。その炭素数は 1 ~ 30 が好ましい。

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

分岐鎖状のアルキル基は、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。

環状のアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。その炭素数は3 ~ 30であることが好ましく、5 ~ 30であることがより好ましく、5 ~ 20がさらに好ましく、6 ~ 15が特に好ましく、6 ~ 12が最も好ましい。具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10

環状のアルキル基としては、多環式が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

#### 【0038】

R<sup>2</sup>におけるアルキル基は、非芳香族の置換基を有していてもよい。

「非芳香族」は、芳香族性を有さないことを示す。

非芳香族の置換基としては、構造中に芳香族基（芳香族炭化水素基等）を含まないものであればよい。

20

該置換基は、アルキル基を構成する水素原子の一部または全部を置換していてもよく、アルキル基を構成する炭素原子の一部を置換していてもよい。

前記非芳香族の置換基のうち、アルキル基を構成する水素原子の一部または全部を置換する置換基としては、アルキル基、ヘテロ原子を含む非芳香族の置換基、等が挙げられる。

前記アルキル基を構成する水素原子を置換する置換基としてのアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。その炭素数は1 ~ 30が好ましい。具体的には、R<sup>2</sup>における直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基としてそれぞれ挙げたものと同様のものが挙げられる。それらの中でも、置換基としての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。置換基としての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。

30

水素原子がアルキル基で置換されたアルキル基としては、たとえば、少なくとも1つの水素原子が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基で置換された環状のアルキル基、水素原子が環状のアルキル基で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、等が挙げられる。

水素原子が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基で置換された環状のアルキル基としては、たとえば後述する構成単位(a1)の説明中で挙げる式(1-1) ~ (1-9)で表される基等が挙げられる。

水素原子が環状のアルキル基で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、たとえば後述する構成単位(a1)の説明中で挙げる式(2-1) ~ (2-6)で表される基等が挙げられる。

40

#### 【0039】

前記アルキル基を構成する水素原子を置換する置換基としての「ヘテロ原子を含む非芳香族の置換基」におけるヘテロ原子としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。該置換基は、ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、ヘテロ原子と、ヘテロ原子以外の原子または基とから構成される基であってもよい。

前記水素原子を置換する「ヘテロ原子を含む非芳香族の置換基」として具体的には、八

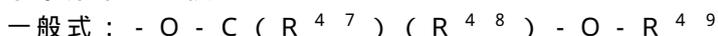
50

ロゲン原子、オキシ基 (= O)、シアノ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、 $-C(=O)-O-R^7$ 、 $-O-C(=O)-R^8$ 、 $-O-R^9$  等が挙げられる。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基または脂肪族不飽和炭化水素基である。

#### 【0040】

前記水素原子を置換するハロゲン原子としては、前記と同様のものが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記水素原子を置換するアルコキシアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup> はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、R<sup>49</sup> はアルキル基である。]

で表される基が挙げられる。

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

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

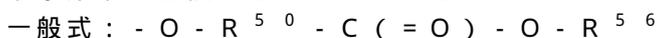
R<sup>49</sup> のアルキル基としては、好ましくは炭素数が1~15であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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

R<sup>49</sup> における環状のアルキル基としては、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的には炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

#### 【0041】

前記水素原子を置換するアルコキシカルボニルアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R<sup>50</sup> は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、R<sup>56</sup> は第3級アルキル基である。]

で表される基が挙げられる。

R<sup>50</sup> における直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が1~5であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基などが挙げられる。

R<sup>56</sup> における第3級アルキル基としては、2-メチル-2-アダマンチル基、2-(2-プロピル)-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、tert-ブチル

基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基などが挙げられる。

さらに、前記一般式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$ における $R^{56}$ を、 $R^{56'}$ で置き換えた基も挙げられる。 $R^{56'}$ は、水素原子、アルキル基、フッ素化アルキル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族環式基である。

$R^{56'}$ におけるアルキル基は、前記 $R^{49}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。 $R^{56'}$ におけるフッ素化アルキル基は、前記 $R^{49}$ のアルキル基中の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

$R^{56'}$ における、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族環式基としては、ヘテロ原子を含まない脂肪族環式基、環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基、脂肪族環式基中の水素原子がヘテロ原子に置換されたもの等が挙げられる。

10

$R^{56'}$ について、ヘテロ原子を含まない脂肪族環式基としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

$R^{56'}$ について、環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基として具体的には、後述の式(L1)~(L5)、(S1)~(S4)で表される基等が挙げられる。

$R^{56'}$ について、脂肪族環式基中の水素原子がヘテロ原子に置換されたものとして具体的には、脂肪族環式基中の水素原子がオキシ基(=O)に置換されたもの等が挙げられる。

20

#### 【0042】

$-C(=O)-O-R^{7''}$ 、 $-O-C(=O)-R^{8''}$ 、 $-O-R^{9''}$ における $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 、 $R^{9''}$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基または脂肪族不飽和炭化水素基である。

飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、それらの組み合わせであってもよい。

直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基の炭素数は1~25が好ましく、1~15がより好ましく、4~10がさらに好ましい。

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

30

分岐鎖状の飽和炭化水素基としては、例えば、前記 $R^{56}$ の説明で挙げた第3級アルキル基が挙げられる。また、第3級アルキル基以外の分岐鎖状の飽和炭化水素基として、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

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

40

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

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

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

50

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ における環状の飽和炭化水素基の炭素数は、3～20が好ましい。環状の飽和炭化水素基は、多環式基、単環式基のいずれでもよく、例えば、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

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

10

前者の例としては、前記モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンの環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された複素シクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。また、前記環の構造中にエステル結合( $-C(=O)-O-$ )を有していてもよい。具体的には、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基等のラクトン含有単環式基や、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基等のラクトン含有多環式基等が挙げられる。

後者の例における置換基としては、上述した直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有してもよい置換基として挙げたものと同様のもの、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

20

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ における飽和炭化水素基は、直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基と、環状の飽和炭化水素基との組み合わせであってもよい。

直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基と環状の飽和炭化水素基との組合せとしては、直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基に置換基として環状の飽和炭化水素基が結合した基(例えば1-(1-アダマンチル)メチル基)、環状の飽和炭化水素基に置換基として直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基が結合した基等が挙げられる。

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ における脂肪族不飽和炭化水素基は、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。直鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。これら直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

30

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ としては、それぞれ、上記のなかでも、リソグラフィ特性、レジストパターン形状が良好であることから、水素原子、炭素数1～15の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、または炭素数3～20の環状の飽和炭化水素基が好ましい。

#### 【0043】

アルキル基を構成する水素原子を置換する非芳香族の置換基としては、上記の中でも、アルキル基、ハロゲン原子、オキシ基( $=O$ )、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、 $-C(=O)-O-R^6$ 、 $-O-C(=O)-R^7$ 、 $-O-R^8$ から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

40

#### 【0044】

前記非芳香族の置換基のうち、アルキル基を構成する炭素原子の一部を置換する置換基としては、ヘテロ原子を含む非芳香族の2価の置換基が挙げられる。該置換基におけるヘテロ原子としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。該置換基は、ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、ヘテロ原子と、ヘテロ原子以外の原子または基とか

50

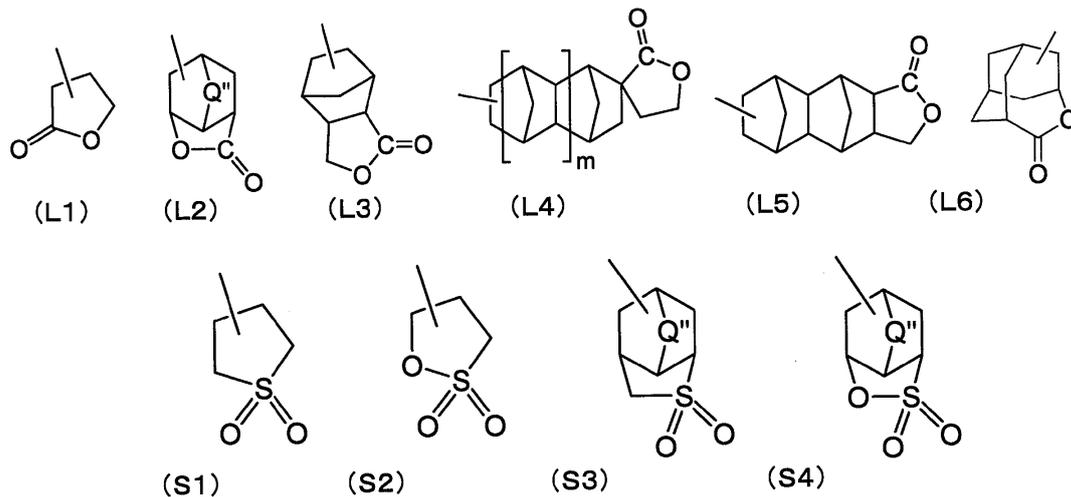
ら構成される基であってもよい。

前記炭素原子を置換する「ヘテロ原子を含む非芳香族の2価の置換基」として具体的には、たとえば - O - 、 - C ( = O ) - O - 、 - C ( = O ) - 、 - O - C ( = O ) - O - 、 - C ( = O ) - N H - 、 - N H - ( H がアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい) 、 - S - 、 - S ( = O )<sub>2</sub> - 、 - S ( = O )<sub>2</sub> - O - 等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む非芳香族の2価の置換基のうち、環状のアルキル基の環骨格を構成する炭素原子の一部を置換する置換基としては、 - O - 、 - C ( = O ) - O - 、 - S - 、 - S ( = O )<sub>2</sub> - または - S ( = O )<sub>2</sub> - O - が好ましい。かかる置換基を有する環状のアルキル基の好ましい具体例として、たとえば下記式 ( L 1 ) ~ ( L 6 ) 、 ( S 1 ) ~ ( S 4 ) で表される基等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

【 化 6 】



[ 式中、Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、 - O - 、 - S - 、 - O - R<sup>9 4</sup> - または - S - R<sup>9 5</sup> - であり、R<sup>9 4</sup> および R<sup>9 5</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、m は 0 または 1 の整数である。 ]

【 0 0 4 6 】

式中、Q'' 、 R<sup>9 4</sup> および R<sup>9 5</sup> におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 A における2価の連結基の説明で挙げた R<sup>9 0</sup> ~ R<sup>9 3</sup> におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの環状のアルキル基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が、非芳香族の置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキシ基 ( = O ) 等が挙げられる。前記アルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基であることが特に好ましい。前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

式 ( a 0 - 0 - 1 ) 中、X は、非芳香族の2価の連結基または単結合である。

X における2価の連結基としては、R<sup>0 - 1</sup> の説明で挙げた2価の連結基として挙げたものと同様のもの ( ただし芳香族炭化水素基を有するものは除く。 ) が挙げられる。

X としては、上記の中でも、酸素原子を含む2価の連結基、または単結合が好ましい。酸素原子を含む2価の連結基の具体例としては、前記式 ( a 0 - 1 ) ~ ( a 0 - 3 ) 中の R<sup>1</sup> の説明中、一般式 - A - [ C ( R<sup>f 1</sup> ) ( R<sup>f 2</sup> ) ]<sub>m</sub> - における A の2価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられ、特に、 - O - C ( = O ) - R<sup>5</sup> - が好ましい

10

20

30

40

50

。R<sup>5</sup>のアルキレン基は、前記Aにおける2価の連結基の説明で挙げた-O-C(=O)-R<sup>9 2</sup>-におけるR<sup>9 2</sup>のアルキレン基と同様である。

【0048】

式(a0-0-1)中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基である。該アルキル基としては、前記R<sup>2</sup>と同様のものが挙げられる。

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>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。該環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。たとえば環を形成する2つのうちの一方または両方が環状のアルキル基である場合、それらが結合すると、多環式の環(縮合環)が形成される。

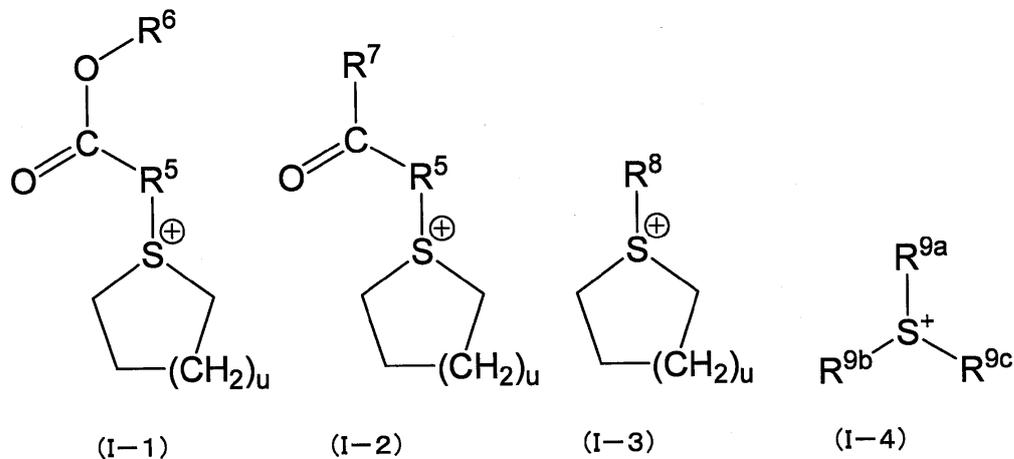
R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が結合して環を形成する場合、式中のイオウ原子をその環骨格に含む1つの環が、イオウ原子を含めて、3~10員環であることが好ましく、5~7員環であることが特に好ましい。

【0049】

本発明において、式(a0-0-1)中のカチオン部(R<sup>2</sup>-X-S<sup>+</sup>(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>))としては特に、下記一般式(I-1)、(I-2)、(I-3)または(I-4)で表されるものが好ましい。

【0050】

【化7】



[式中、uは1~3の整数であり、R<sup>5</sup>は非芳香族の置換基を有していてもよいアルキレン基であり、R<sup>6</sup>は非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基であり、R<sup>7</sup>は、非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基、または水酸基であり、R<sup>8</sup>は、非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基であり、R<sup>9 a</sup>~R<sup>9 c</sup>はそれぞれ独立に非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基である。]

【0051】

式(I-1)~(I-3)中、uは1~3の整数であり、1または2が最も好ましい。

R<sup>5</sup>のアルキレン基としては、前記一般式-A-[C(R<sup>f 1</sup>)(R<sup>f 2</sup>)]<sub>m</sub>-中のAの説明で挙げた-O-C(=O)-R<sup>9 2</sup>-におけるR<sup>9 2</sup>のアルキレン基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基の炭素数は、1~12が好ましく、1~5がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1または2が特に好ましい。該アルキレン基が有していてもよい非芳香族の置換基としては、前記R<sup>2</sup>の説明でアルキル基が有してもよい非芳香族の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R<sup>6</sup>における非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基、該アルキル基が有していてもよい非芳香族の置換基としては、それぞれ、前記R<sup>2</sup>の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

R<sup>6</sup>は、酸解離性基であることが好ましい。これにより、極限解像性能が向上する。該

酸解離性基としては、後述する構成単位 ( a 1 ) の説明中で挙げるものと同様のもの、たとえば第3級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性基等が挙げられる。それらのなかでも、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましく、脂肪族環式基を含有する酸解離性基が特に好ましい。

R<sup>7</sup>における非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基、該アルキル基が有していてもよい非芳香族の置換基としては、それぞれ、前記R<sup>2</sup>の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

非芳香族の置換基を有していてもよいアルコキシ基としては、前記非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基に - O - が結合したものが挙げられる。

R<sup>8</sup>における非芳香族の置換基を有していてもよいアルキル基、該アルキル基が有していてもよい非芳香族の置換基としては、それぞれ、前記R<sup>2</sup>の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

R<sup>9a</sup> ~ R<sup>9c</sup>におけるアルキル基としては、それぞれ、前記R<sup>2</sup>の説明で挙げたものと同様のものが挙げられ、その炭素数は、5 ~ 15が好ましい。該アルキル基は、鎖状であっても環状であってもよい。環状のアルキル基である場合、リソグラフィ特性が向上すると考えられ好ましい。鎖状アルキル基、特に直鎖状のアルキル基は、合成容易の点で好ましい。該アルキル基が有していてもよい非芳香族の置換基としては、前記R<sup>2</sup>の説明でアルキル基が有してもよい非芳香族の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

#### 【 0 0 5 2 】

( A 1 ) 成分が有する構成単位 ( a 0 ) は、1種でも2種以上でもよい。

( A 1 ) 成分中、構成単位 ( a 0 ) の割合は、( A 1 ) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 30モル%が好ましく、5 ~ 20モル%がより好ましい。該割合が5モル%以上であると感度が向上する。20モル%以下であると、レジスト溶剤 ( 後述する ( S ) 成分 ) に対する十分な溶解性が確保できる。

#### 【 0 0 5 3 】

( A 1 ) 成分が、酸の作用により極性が増大する高分子化合物である場合、( A 1 ) 成分は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含むことが好ましい。

「酸分解性基」は、酸 ( 露光により構成単位 ( a 0 ) から発生する酸や、任意成分である後述する ( B ) 成分から発生する酸 ) の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。酸分解性基について、詳しくは、後述する構成単位 ( a 1 ) で説明する。

構成単位 ( a 0 ) が、酸解離性基を含む場合 ( たとえばR<sup>1</sup>がその構造中に酸分解性部位を有する場合や、前記式 ( I - 1 ) 中のR<sup>6</sup>が酸解離性基である場合 )、( A 1 ) 成分は、構成単位 ( a 0 ) のみからなるものであってもよく、さらに、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 ( a 1 ) を有してもよい。

構成単位 ( a 0 ) として、酸解離性基を含むものを有さない場合、( A 1 ) 成分は、構成単位 ( a 0 ) 以外に、さらに、構成単位 ( a 1 ) を有する必要がある。

#### 【 0 0 5 4 】

( 構成単位 ( a 1 ) )

構成単位 ( a 1 ) 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、上述したとおり、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

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

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基 ( - S O<sub>3</sub> H ) 等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に - O - H を含有する極性基 ( 以下、OH含有極性基ということがある。 ) が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

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

「酸解離性基」は、酸（露光により構成単位（a0）から発生する酸等）の作用により、少なくとも、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基である。酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。結果、（A1）成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、アルカリ現像プロセスを適用する場合であれば、相対的に、アルカリ現像液に対する溶解性が増大し、他方、溶剤現像プロセスを適用する場合であれば、有機溶剤を含有する有機系現像液に対する溶解性が減少する。

10

#### 【0055】

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

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

20

前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

#### 【0056】

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

30

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

脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、たとえば、 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基が挙げられる。式中、 $R^{71} \sim R^{73}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基である。 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基は、炭素数が4～8であることが好ましく、具体的にはtert-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

40

#### 【0057】

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

「脂肪族環式基を含有する酸解離性基」における脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、オキシ基(=O)等が挙げられる。

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

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

50

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などの脂環式炭化水素基が挙げられる。また、これらの脂環式炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子(-O-)で置換されたものであってもよい。

【0058】

10

脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、たとえば、下記(i)の基、(ii)の基等が挙げられる。

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

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

前記(i)の基において、脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に結合する置換基としては、たとえばアルキル基が挙げられる。該アルキル基としては、たとえば後述する式(1-1)~(1-9)中の R<sup>14</sup> と同様のものが

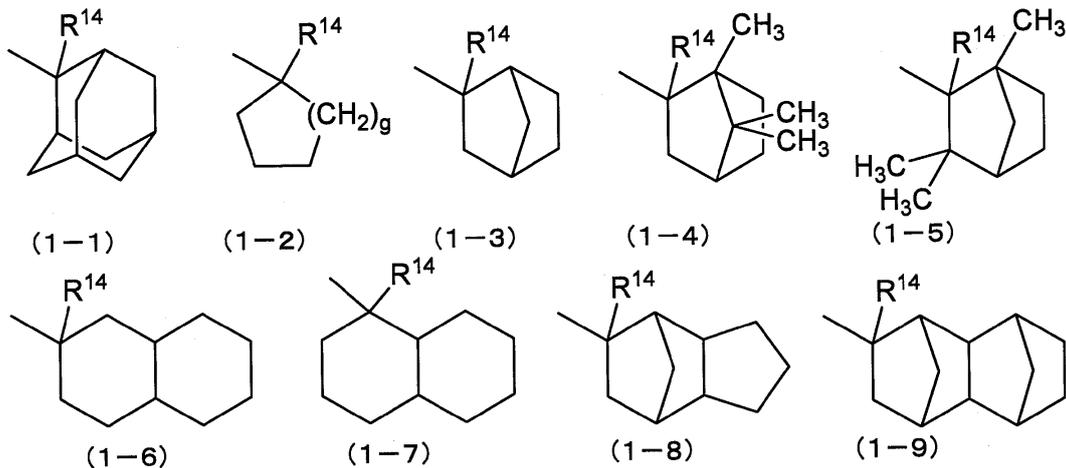
20

挙げられる。

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

【0059】

【化 8】



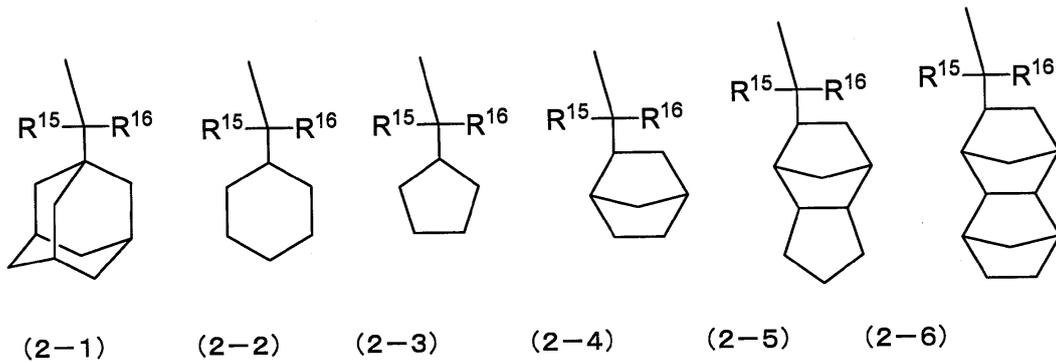
30

40

[ 式中、R<sup>14</sup> はアルキル基であり、g は 0 ~ 8 の整数である。 ]

【0060】

## 【化 9】



10

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

## 【 0 0 6 1 】

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

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

20

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

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

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

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

30

また、式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 9 )、( 2 - 1 ) ~ ( 2 - 6 ) 中、環を構成する炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基、オキシ基 ( = O ) 等が挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

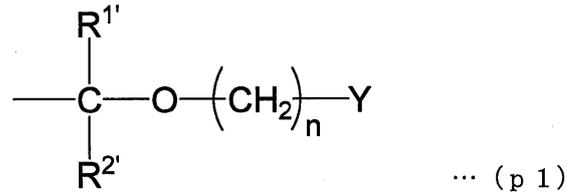
「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等の OH 含有極性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等の OH 含有極性基が形成される。

40

アセタール型酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 ( p 1 ) で表される基が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

【化10】



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

10

【0064】

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

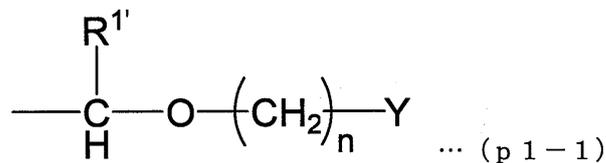
$\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ のアルキル基としては、上記アクリル酸エステルについての説明で、位の置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

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

20

【0065】

【化11】



30

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

【0066】

$\text{Y}$ のアルキル基としては、上記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する置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

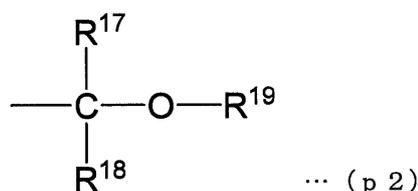
$\text{Y}$ の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基を含有する酸解離性基」で挙げた脂肪族環式基と同様のものが例示できる。

【0067】

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

【0068】

【化12】



[式中、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ はそれぞれ独立して直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり； $\text{R}^{19}$ は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基である。または、

50

$R^{17}$  および  $R^{19}$  がそれぞれ独立に直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であって、 $R^{17}$  の末端と  $R^{19}$  の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

【0069】

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

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

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

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

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

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

【0070】

構成単位(a1)において、主鎖は特に限定されないが、具体的には、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸分解性基を含む構成単位(a11)、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、ベンゼン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいヒドロキシシスチレンから誘導される構成単位の水酸基の水素原子が酸解離性基または酸解離性基を含む置換基で置換されてなる構成単位(a12)、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、ナフタレン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいビニル(ヒドロキシナフタレン)から誘導される構成単位の水酸基の水素原子が酸解離性基または酸解離性基を含む置換基で置換されてなる構成単位(a13)、等が挙げられる。ラインエッジラフネスの点では構成単位(a11)が好ましく、EUV波長を吸収しやすくまた、OoB光の酸発生成分への影響をより低減できる点では構成単位(a12)～(a13)が好ましい。

【0071】

{ 構成単位(a11) }

構成単位(a11)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸分解性基を含む構成単位である。

ここで、「アクリル酸エステル」は、アクリル酸( $CH_2=CH-COOH$ )のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

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

本明細書において、 $\alpha$ 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。

置換アクリル酸エステルの $\alpha$ 位の炭素原子に結合する置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の $\alpha$ 位( $\alpha$ 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

前記 $\alpha$ 位の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

前記 $\alpha$ 位の置換基としての炭素数1~5のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

前記 $\alpha$ 位の置換基としての炭素数1~5のハロゲン化アルキル基として具体的には、上記の炭素数1~5のアルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

前記 $\alpha$ 位の置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数1~5のヒドロキシアルキル基が好ましく、具体的には、上記の炭素数1~5のアルキル基の水素原子の一部または全部がヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

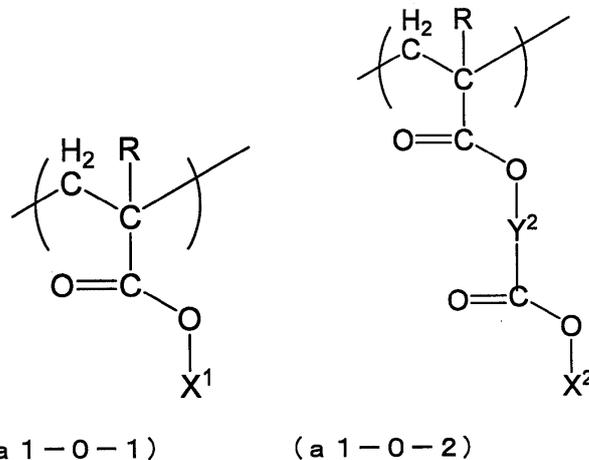
本発明において、(置換)アクリル酸エステルの $\alpha$ 位の炭素原子に結合しているのは、水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

【0072】

構成単位(a11)としては、たとえば、下記一般式(a1-0-1)で表される構成単位、下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位等が挙げられる。

【0073】

【化13】



[ 式中、Rは水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のハロゲン化アルキル基であり； $X^1$ は酸解離性基であり； $Y^2$ は2価の連結基であり； $X^2$ は酸解離性基である。 ]

## 【0074】

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

X<sup>1</sup>は、酸解離性基であれば特に限定されることはなく、たとえば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

一般式 ( a 1 - 0 - 2 ) において、Rは上記と同様である。

X<sup>2</sup>は、式 ( a 1 - 0 - 1 ) 中のX<sup>1</sup>と同様である。

Y<sup>2</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なものとして挙げられる。これら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価の連結基としては、それぞれ、前記構成単位 ( a 0 ) の説明で挙げた一般式 ( a 0 - 0 - 1 ) 中のR<sup>0-1</sup>の2価の連結基と同様のものが挙げられる。

Y<sup>2</sup>としては、特に、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。

Y<sup>2</sup>が直鎖状または分岐鎖状アルキレン基である場合、該アルキレン基は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～6であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが特に好ましく、炭素数1～3であることが最も好ましい。具体的には、前記R<sup>1</sup>における2価の連結基の説明中、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

Y<sup>2</sup>が2価の脂環式炭化水素基である場合、該脂環式炭化水素基としては、前記R<sup>0-1</sup>における2価の連結基の説明中、「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」として挙げた脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

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

## 【0075】

Y<sup>2</sup>がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとして、-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-、一般式-Y<sup>2 1</sup>-O-Y<sup>2 2</sup>-、-[Y<sup>2 1</sup>-C(=O)-O]<sub>m</sub>、-Y<sup>2 2</sup>-または-Y<sup>2 1</sup>-O-C(=O)-Y<sup>2 2</sup>-で表される基[式中、Y<sup>2 1</sup>およびY<sup>2 2</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。

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

式-Y<sup>2 1</sup>-O-Y<sup>2 2</sup>-、-[Y<sup>2 1</sup>-C(=O)-O]<sub>m</sub>、-Y<sup>2 2</sup>-または-Y<sup>2 1</sup>-O-C(=O)-Y<sup>2 2</sup>-中、Y<sup>2 1</sup>およびY<sup>2 2</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る。該2価の炭化水素基としては、前記でY<sup>2</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」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Y<sup>2 1</sup>としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

$Y^{2,2}$ としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

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

10

$Y^2$ におけるヘテロ原子を含む2価の連結基としては、少なくとも1種と非炭化水素基と2価の炭化水素基との組み合わせからなる有機基が好ましい。なかでも、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合またはエステル結合を含む基、が好ましく、前記式 -  $Y^{2,1} - O - Y^{2,2}$  -、 $- [Y^{2,1} - C(=O) - O]_m$ 、 $-Y^{2,2}$  - または  $-Y^{2,1} - O - C(=O) - Y^{2,2}$  - で表される基がより好ましく、前記式 -  $[Y^{2,1} - C(=O) - O]_m$ 、 $-Y^{2,2}$  - または  $-Y^{2,1} - O - C(=O) - Y^{2,2}$  - で表される基好ましい。

20

【0076】

$Y^2$ としては、上記のなかでも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましく、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、前記式 -  $Y^{2,1} - O - Y^{2,2}$  - で表される基、前記式 -  $[Y^{2,1} - C(=O) - O]_m$ 、 $-Y^{2,2}$  - で表される基、または前記式 -  $Y^{2,1} - O - C(=O) - Y^{2,2}$  - で表される基がさらに好ましい。

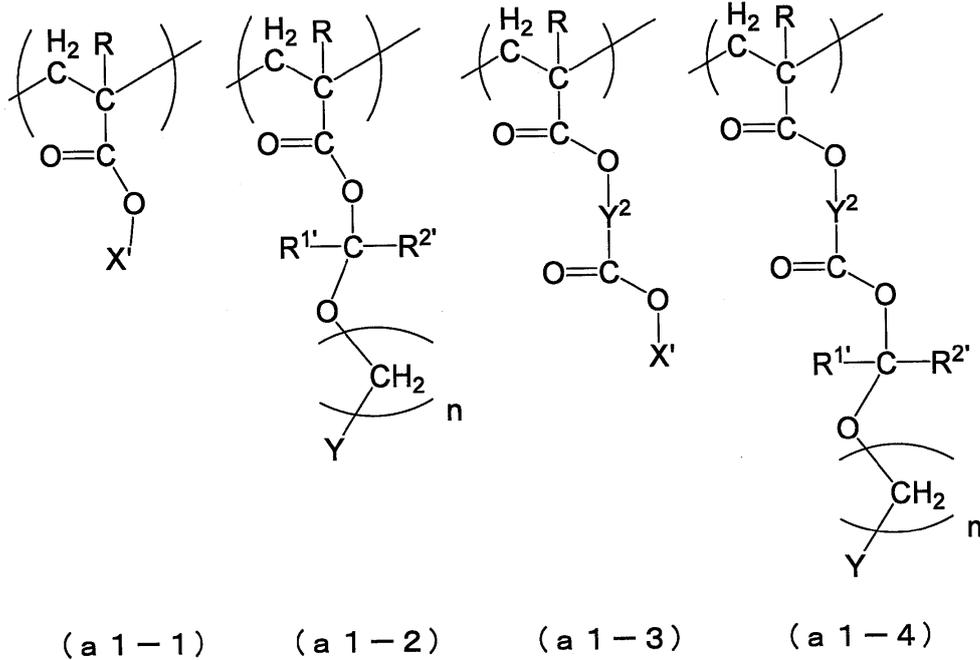
【0077】

構成単位 ( $a11$ ) として、より具体的には、下記一般式 ( $a1-1$ ) ~ ( $a1-4$ ) で表される構成単位が挙げられる。

【0078】

30

## 【化14】



10

20

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

## 【0079】

式中、X'は、前記第3級アルキルエステル型酸解離性基と同様のものが挙げられる。

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

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

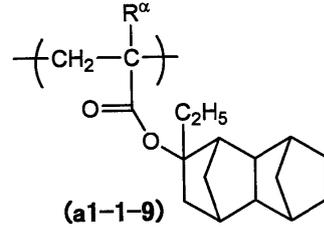
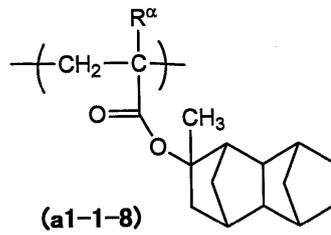
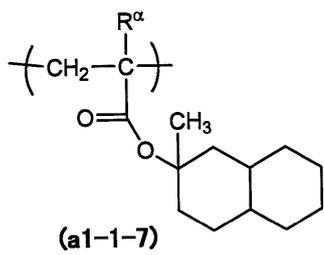
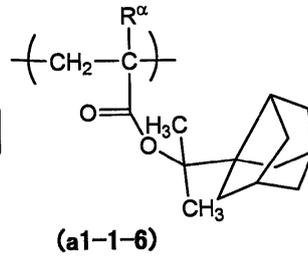
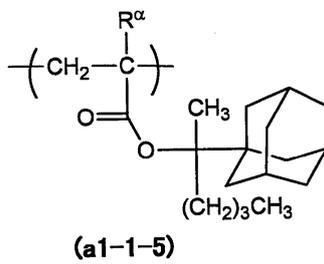
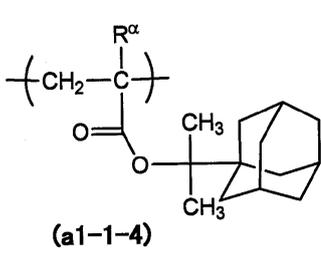
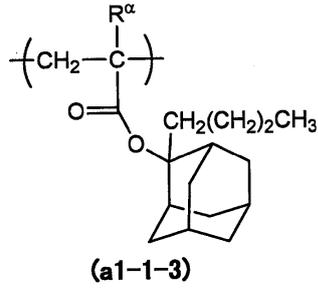
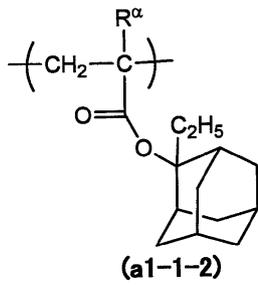
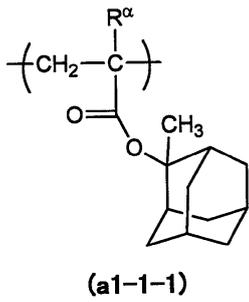
30

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

以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

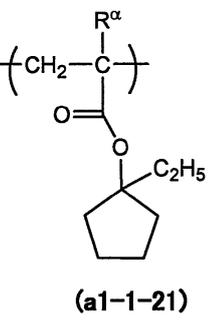
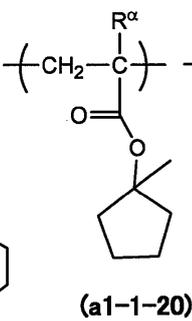
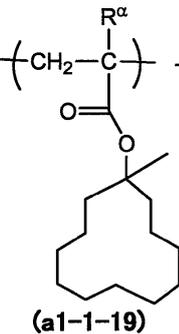
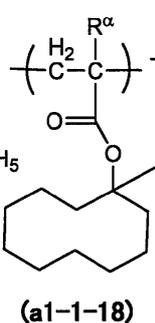
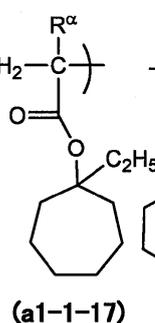
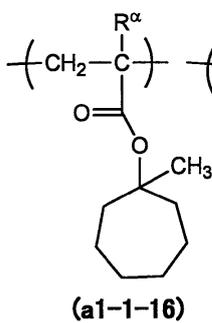
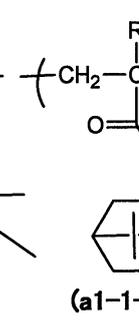
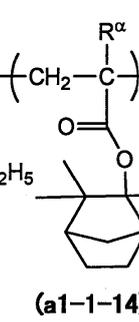
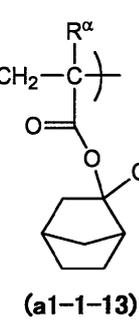
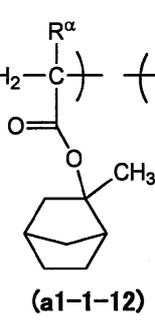
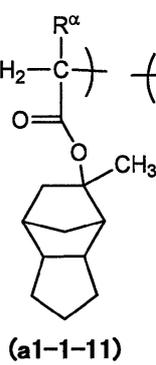
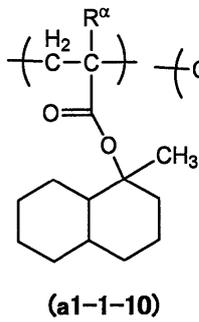
## 【0080】

【化 1 5】



【 0 0 8 1】

【化 1 6】



10

20

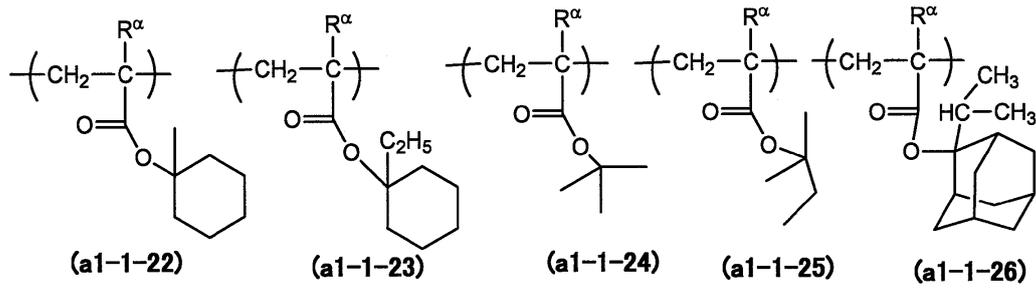
30

40

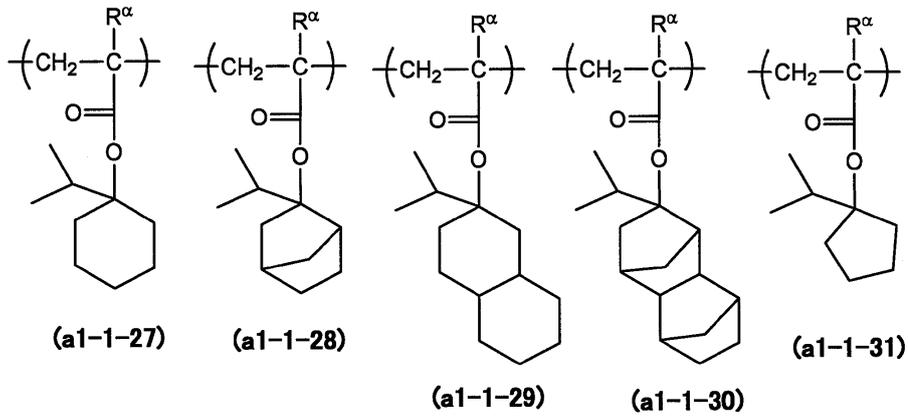
50

【 0 0 8 2 】

【 化 1 7 】



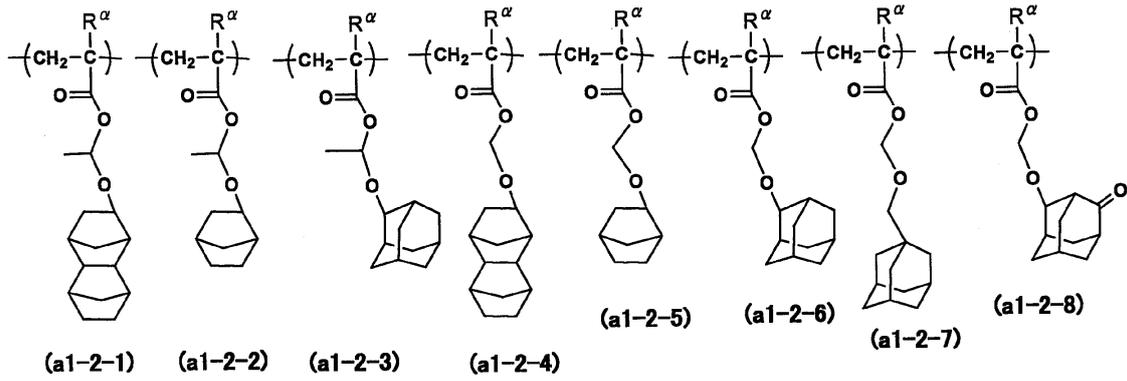
10



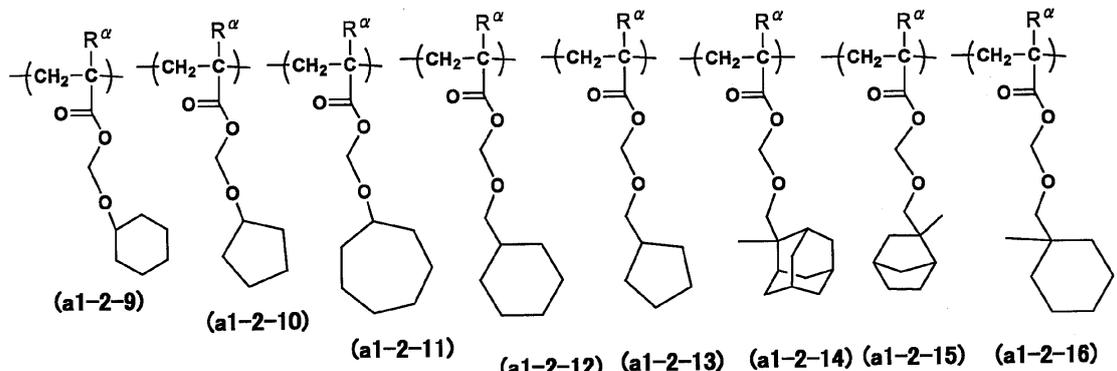
20

【 0 0 8 3 】

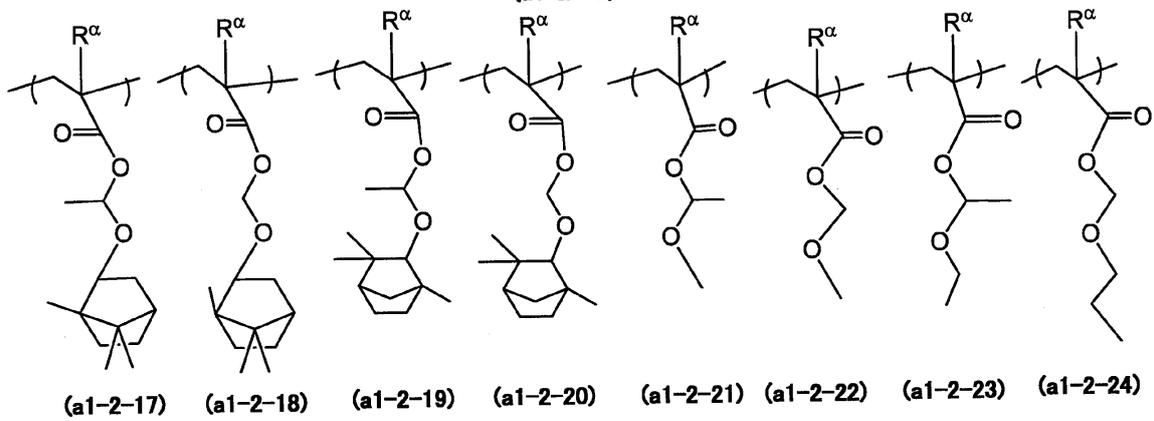
## 【化 1 8】



10



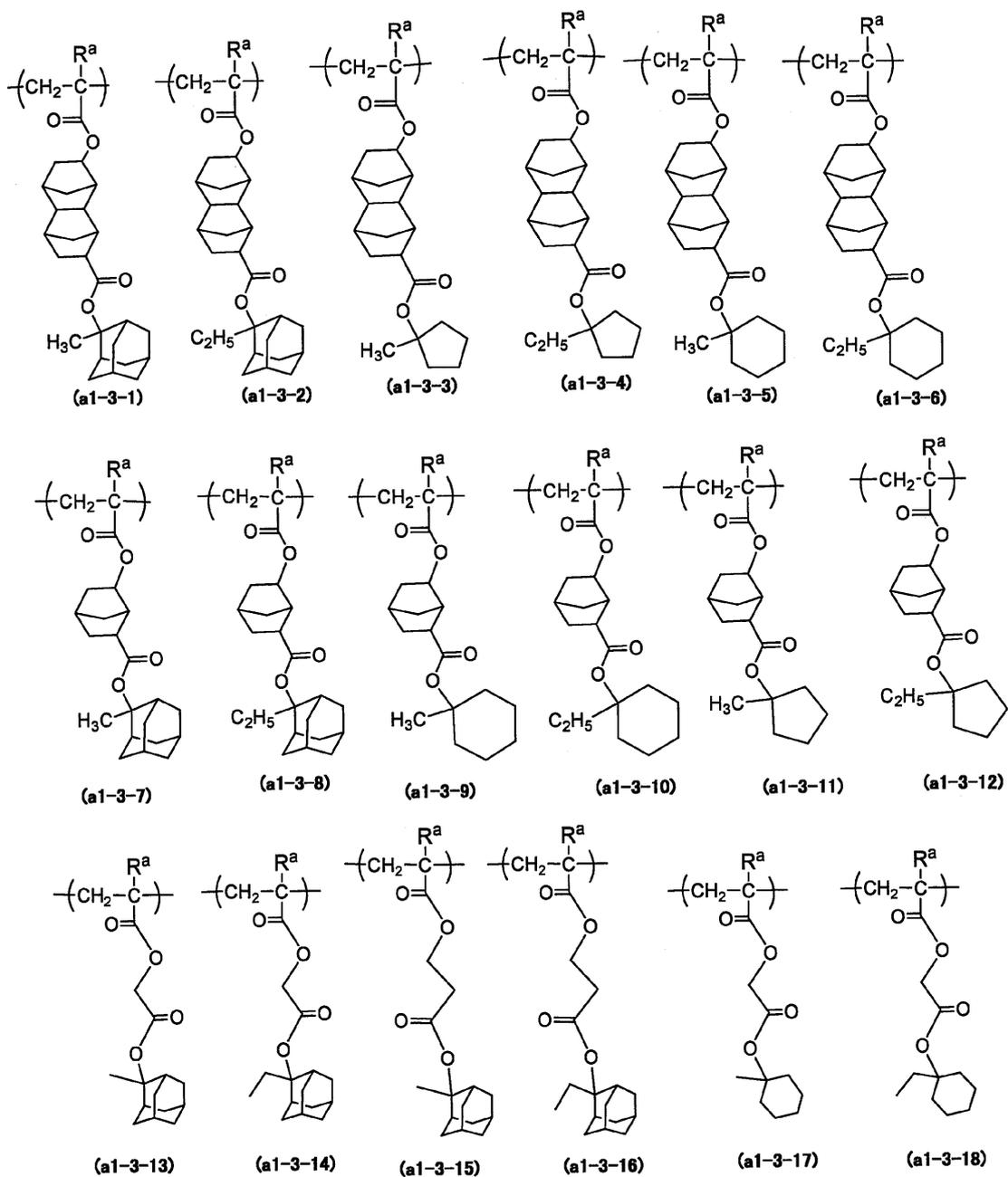
20



30

## 【 0 0 8 4 】

【化 19】



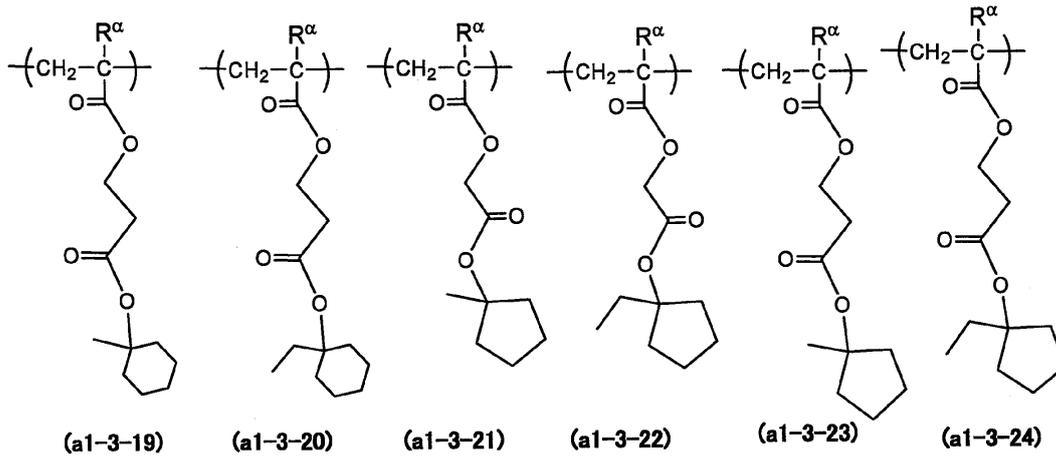
10

20

30

【 0 0 8 5 】

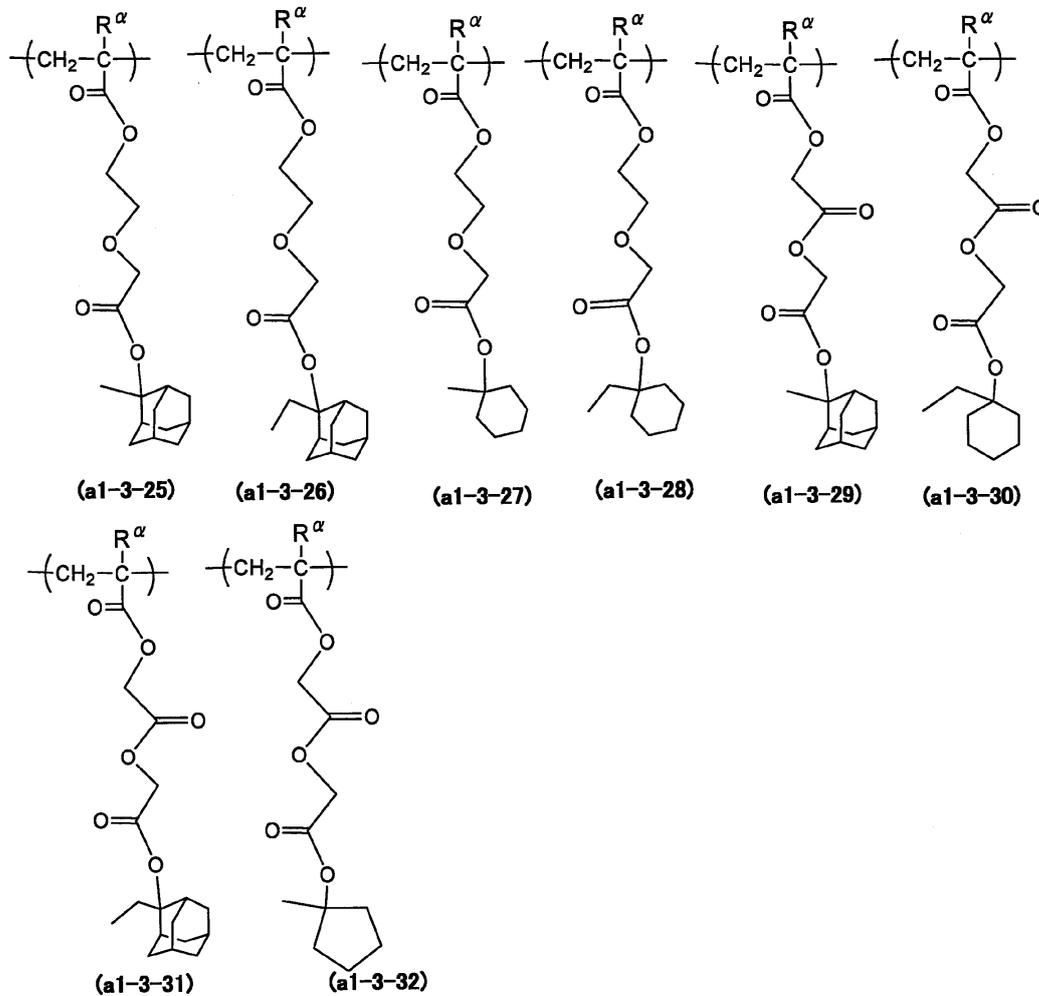
【化20】



10

【0086】

【化21】



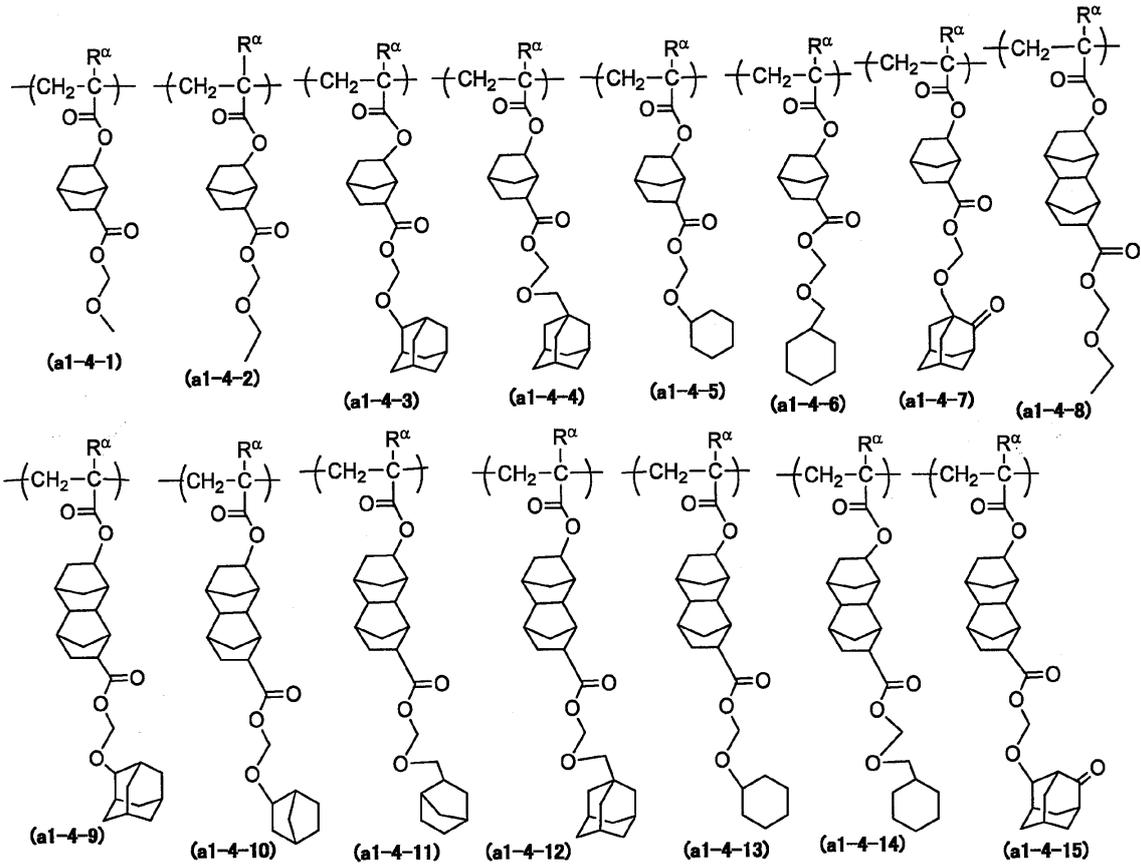
20

30

40

【0087】

## 【化22】



10

20

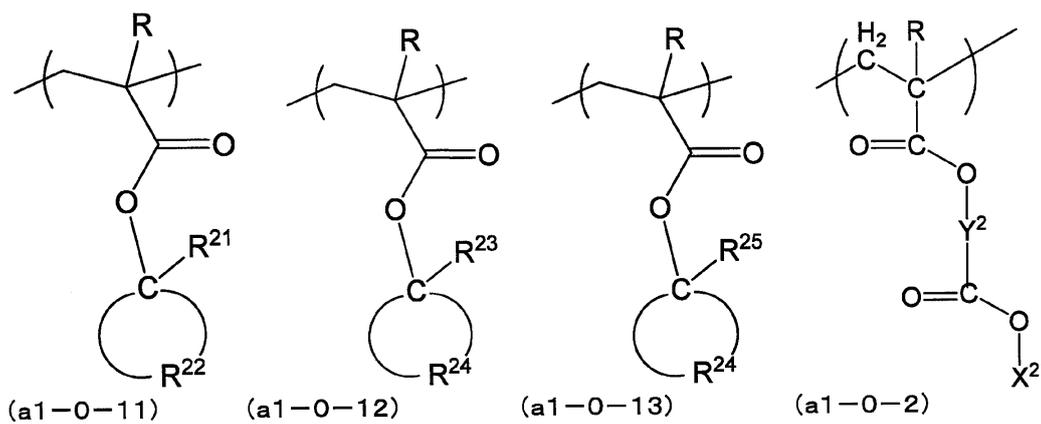
## 【0088】

本発明においては、構成単位(a11)として、下記一般式(a1-0-11)で表される構成単位、下記一般式(a1-0-12)で表される構成単位、下記一般式(a1-0-13)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましい。なかでも、式(a1-0-11)で表される構成単位、下記一般式(a1-0-12)で表される構成単位および下記一般式(a1-0-2)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましい。

30

## 【0089】

## 【化23】



40

50

[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $R^{21}$  はアルキル基であり、 $R^{22}$  は、当該  $R^{22}$  が結合した炭素原子と共に脂肪族単環式基を形成する基であり、 $R^{23}$  は分岐状のアルキル基であり、 $R^{24}$  は、当該  $R^{24}$  が結合した炭素原子と共に脂肪族多環式基を形成する基であり、 $R^{25}$  は炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基である。 $Y^2$  は 2 価の連結基であり、 $X^2$  は酸解離性基である。]

【0090】

各式中、R、 $Y^2$ 、 $X^2$  についての説明は前記と同じである。

式 (a1-0-11) 中、 $R^{21}$  のアルキル基としては、前記式 (1-1) ~ (1-9) 中の  $R^{14}$  のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

10

$R^{22}$  が、当該  $R^{22}$  が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基としては、前記第 3 級アルキルエステル型酸解離性基において挙げた脂肪族環式基のうち、単環式基であるものと同様のものが挙げられる。具体的には、モノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。該モノシクロアルカンは、3 ~ 11 員環であることが好ましく、3 ~ 8 員環であることがより好ましく、4 ~ 6 員環がさらに好ましく、5 または 6 員環が特に好ましい。

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

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

20

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

【0091】

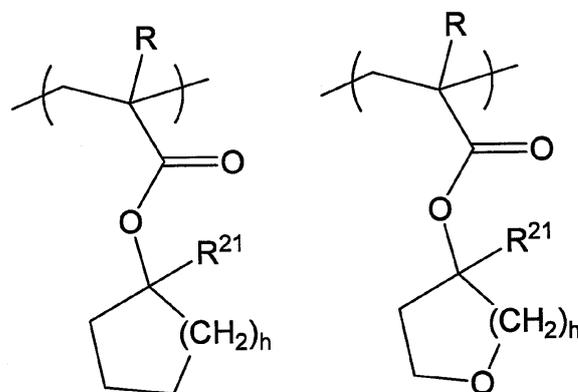
式 (a1-0-11) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a1-1-16) ~ (a1-1-23)、(a1-1-27)、(a1-1-31) で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17)、(a1-1-20) ~ (a1-1-23)、(a1-1-27)、(a1-1-31) で表される構成単位を包括する下記 (a1-1-02) で表される構成単位が好ましい。また、下記 (a1-1-02') で表される構成単位も好ましい。

30

各式中、h は、1 または 2 が好ましい。

【0092】

【化24】



(a1-1-02)

(a1-1-02')

40

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

【0093】

式 (a1-0-12) 中、 $R^{23}$  の分岐鎖状のアルキル基としては、前記式 (1-1)

50

～(1-9)中の $R^{14}$ のアルキル基で挙げた分岐鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられ、イソプロピル基が最も好ましい。

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

式(a1-0-12)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a1-1-26)、(a1-1-28)～(a1-1-30)で表される構成単位が挙げられる。

式(a1-0-12)で表される構成単位としては、 $R^{24}$ が、当該 $R^{24}$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基が2-アダマンチル基であるものが好ましく、特に、前記式(a1-1-26)で表される構成単位が好ましい。

10

【0094】

式(a1-0-13)中、 $R$ および $R^{24}$ はそれぞれ前記と同様である。

$R^{25}$ の直鎖状のアルキル基としては、前記式(1-1)～(1-9)中の $R^{14}$ のアルキル基で挙げた直鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が最も好ましい。

式(a1-0-13)で表される構成単位として具体的には、前記一般式(a1-1)の具体例として例示した、式(a1-1-1)～(a1-1-3)、(a1-1-7)～(a1-1-15)で表される構成単位が挙げられる。

式(a1-0-13)で表される構成単位としては、 $R^{24}$ が、当該 $R^{24}$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基が2-アダマンチル基であるものが好ましく、特に、前記式(a1-1-1)または(a1-1-2)で表される構成単位が好ましい。

20

【0095】

式(a1-0-2)で表される構成単位としては、前記式(a1-3)または(a1-4)で表される構成単位が挙げられ、特に式(a1-3)で表される構成単位が好ましい。

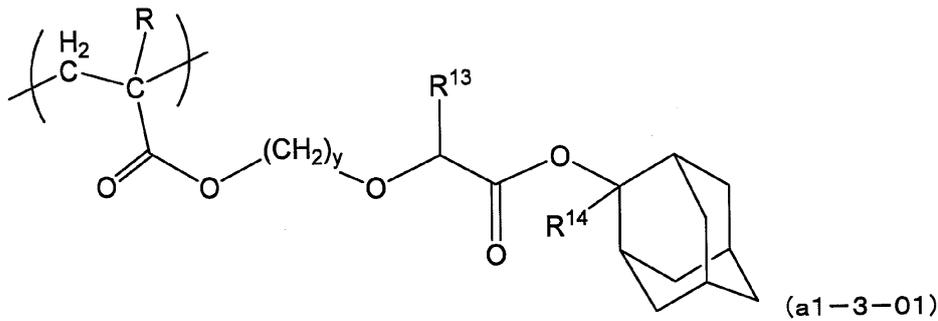
式(a1-0-2)で表される構成単位としては、特に、式中の $Y^2$ が前記式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ で表される基、前記式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-$ 、 $-Y^{22}-$ で表される基、または前記式 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ で表される基であるものが好ましい。

かかる構成単位として、好ましいものとしては、下記一般式(a1-3-01)で表される構成単位；下記一般式(a1-3-02)で表される構成単位；下記一般式(a1-3-03)で表される構成単位などが挙げられる。

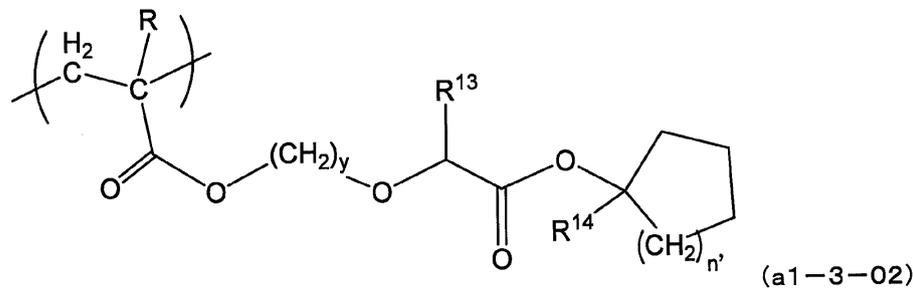
30

【0096】

## 【化25】



10

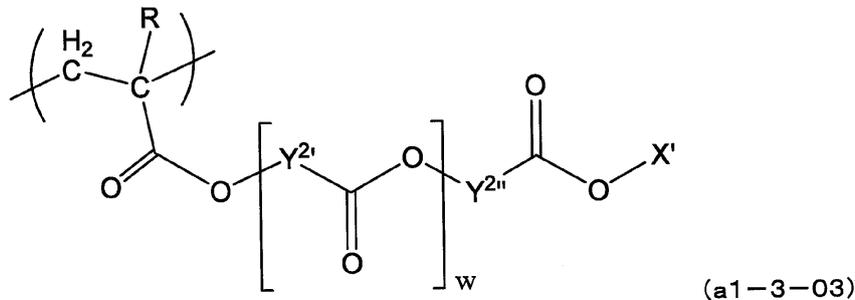


[ 式中、Rは前記と同じであり、 $R^{13}$ は水素原子またはメチル基であり、 $R^{14}$ はアルキル基であり、 $y$ は1～10の整数であり、 $n'$ は0～3の整数である。 ]

20

## 【0097】

## 【化26】



30

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

## 【0098】

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

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

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

40

$n'$ は、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

式(a1-3-01)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a1-3-25)～(a1-3-26)で表される構成単位等が挙げられる。

式(a1-3-02)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a1-3-27)～(a1-3-28)で表される構成単位等が挙げられる。

## 【0099】

式(a1-3-03)中、 $Y^{2'}$ 、 $Y^{2''}$ における2価の連結基としては、前記一般式(a1-3)における $Y^2$ と同様のものが挙げられる。

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

50

数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

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

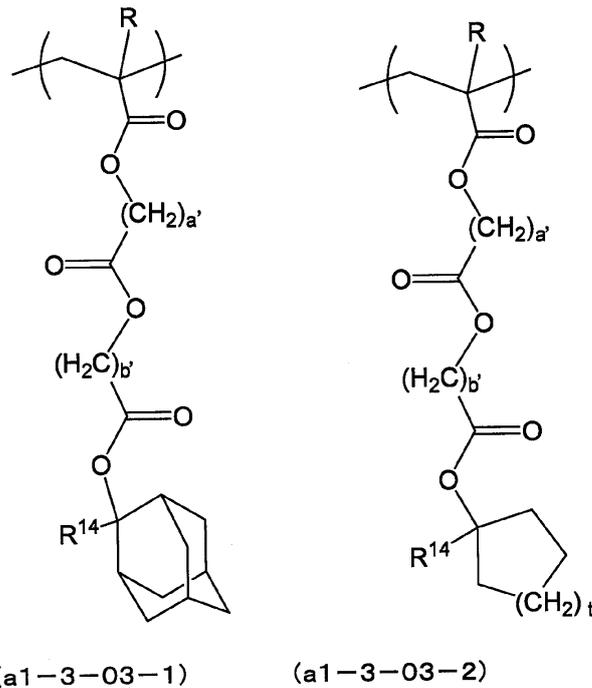
X' における酸解離性基は、前記と同様のものが挙げられ、第 3 級アルキルエステル型酸解離性基であることが好ましく、上述した (i) 1 価の脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に置換基が結合して第 3 級炭素原子が形成されている基がより好ましく、中でも、前記一般式 (1-1) で表される基が好ましい。

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

式 (a1-3-03) で表される構成単位としては、下記一般式 (a1-3-03-1) または (a1-3-03-2) で表される構成単位が好ましく、中でも、式 (a1-3-03-1) で表される構成単位が好ましい。

【0100】

【化27】



[ 式中、R および R<sup>14</sup> はそれぞれ前記と同じであり、a' は 1 ~ 10 の整数であり、b' は 1 ~ 10 の整数であり、t は 0 ~ 3 の整数である。 ]

【0101】

式 (a1-3-03-1) ~ (a1-3-03-2) 中、a' は、1 ~ 8 の整数が好ましく、1 ~ 5 の整数がより好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

b' は、1 ~ 8 の整数が好ましく、1 ~ 5 の整数が好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

t は 1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

式 (a1-3-03-1) または (a1-3-03-2) で表される構成単位的具体例としては、前記式 (a1-3-29) ~ (a1-3-32) で表される構成単位が挙げられる。

【0102】

{ 構成単位 (a12) }

構成単位 (a12) は、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてよく、ベンゼン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてよい

10

20

30

40

50

ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位の水酸基の水素原子が酸解離性基または酸解離性基を含む置換基で置換されてなる構成単位である。

「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は、ベンゼン環に、1つのビニル基と、少なくとも1つの水酸基とが結合した化合物である。ベンゼン環に結合する水酸基の数は、1～3が好ましく、1が特に好ましい。ベンゼン環における水酸基の結合位置は特に限定されない。水酸基の数が1つである場合は、ビニル基の結合位置のpara位が好ましい。水酸基の数が2以上の整数である場合は、任意の結合位置を組み合わせることができる。

本明細書において、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ヒドロキシスチレンを置換ヒドロキシスチレンとすることがある。また、ヒドロキシスチレンと置換ヒドロキシスチレンとを包括して(置換)ヒドロキシスチレンとすることがある。

10

置換ヒドロキシスチレンの位の炭素原子に結合する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルの位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

(置換)ヒドロキシスチレンのベンゼン環に結合してもよい、水酸基以外の置換基としては、特に限定されず、たとえば、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

20

構成単位(a12)において、水酸基の水素原子を置換する酸解離性基としては、前記と同様のものが挙げられ、第3級アルキルエステル型酸解離性基またはアセタール型酸解離性基が好ましく、アセタール型酸解離性基がより好ましい。

酸解離性基を含む置換基としては、酸解離性基と2価の連結基とから構成される基が挙げられる。2価の連結基としては、前記式(a0-0-1)中の $R^{0-1}$ の説明で挙げた2価の連結基と同様のものが挙げられる。2価の連結基としては、特に、酸解離性基側の末端構造がカルボニルオキシ基である基が好ましい。この場合、該カルボニルオキシ基の酸素原子(-O-)に酸解離性基が結合していることが好ましい。

酸解離性基を含む置換基としては、 $R^{11'}$ -O-C(=O)-で表される基、 $R^{11'}$ -O-C(=O)- $R^{12'}$ で表される基が好ましい。式中、 $R^{11'}$ は酸解離性基であり、 $R^{12'}$ は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。

30

$R^{11'}$ における酸解離性基は、第3級アルキルエステル型酸解離性基またはアセタール型酸解離性基が好ましく、第3級アルキルエステル型酸解離性基がより好ましい。

$R^{11'}$ における第3級アルキルエステル型酸解離性基の好ましい例として、前述した-C( $R^{71}$ )( $R^{72}$ )( $R^{73}$ )で表される脂肪族分岐鎖状酸解離性基、式(1-1)～(1-9)で表される基、式(2-1)～(2-6)で表される基等が挙げられる。

$R^{12'}$ におけるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基などが挙げられる。 $R^{12'}$ としては、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

#### 【0103】

40

{構成単位(a13)}

構成単位(a13)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く、ナフタレン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいビニル(ヒドロキシナフタレン)から誘導される構成単位の水酸基の水素原子が酸解離性基または酸解離性基を含む置換基で置換されてなる構成単位である。

「ビニル(ヒドロキシナフタレン)から誘導される構成単位」とは、ビニル(ヒドロキシナフタレン)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。

ビニル(ヒドロキシナフタレン)は、ナフタレン環に、1つのビニル基と、少なくとも1つの水酸基とが結合した化合物である。ビニル基は、ナフタレン環の1位に結合していてもよく、2位に結合していてもよい。ナフタレン環に結合する水酸基の数は、1～3が

50

好ましく、1が特に好ましい。ナフタレン環における水酸基の結合位置は特に限定されない。ナフタレン環の1位または2位にビニル基が結合している場合、ナフタレン環の5～8位のいずれかが好ましい。特に、水酸基の数が1つである場合は、ナフタレン環の5～7位のいずれかが好ましく、5または6位が好ましい。水酸基の数が2以上の整数である場合は、任意の結合位置を組み合わせることができる。

本明細書において、 $\alpha$ 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ビニル(ヒドロキシナフタレン)を置換ビニル(ヒドロキシナフタレン)ということがある。また、ビニル(ヒドロキシナフタレン)と置換ビニル(ヒドロキシナフタレン)とを包括して(置換)ビニル(ヒドロキシナフタレン)ということがある。

置換ビニル(ヒドロキシナフタレン)の $\alpha$ 位の炭素原子に結合する置換基としては、置換アクリル酸エステルの $\alpha$ 位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

(置換)ビニル(ヒドロキシナフタレン)のナフタレン環に結合してもよい、水酸基以外の置換基としては、(置換)ヒドロキシスチレンのベンゼン環に結合してもよい、水酸基以外の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

構成単位(a13)において、水酸基の水素原子を置換する酸解離性基、酸解離性基を含む置換基としては、それぞれ、前記構成単位(a12)の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

#### 【0104】

(A1)成分が含有する構成単位(a1)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分中、構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、15～70モル%が好ましく、15～60モル%がより好ましく、20～55モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、感度、解像性、パターン形状等のリソグラフィ特性も向上する。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

#### 【0105】

(構成単位(a2))

(A1)成分は、構成単位(a0)および(a1)に加えて、さらに、 $\alpha$ 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アクリル酸エステルから誘導される構成単位であって-SO<sub>2</sub>-含有環式基を含む構成単位(以下、構成単位(a2<sup>S</sup>)という。)、および $\beta$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位(以下、構成単位(a2<sup>L</sup>)という。)、からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位(a2)を有することが好ましい。

構成単位(a2)の-SO<sub>2</sub>-含有環式基またはラクトン環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めうえて有効なものである。また、アルカリ現像液等の水を含む現像液との親和性が向上する点で、アルカリ現像プロセスにおいて有効である。

なお、前記構成単位(a0)または(a1)がその構造中に-SO<sub>2</sub>-含有環式基またはラクトン含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位(a2)にも該当するが、このような構成単位は構成単位(a0)または(a1)に該当し、構成単位(a2)には該当しないものとする。

#### 【0106】

・構成単位(a2<sup>S</sup>):

構成単位(a2<sup>S</sup>)は、-SO<sub>2</sub>-含有環式基を含む(置換)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

-SO<sub>2</sub>-含有環式基とは、上述したとおり、その環骨格中に-SO<sub>2</sub>-を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、-SO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-を含む環をひとつ目の環とし

10

20

30

40

50

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<sub>2</sub>-含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

-SO<sub>2</sub>-含有環式基は、特に、その環骨格中に-O-SO<sub>2</sub>-を含む環式基、すなわち-O-SO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-含有環式基は、炭素数が3~30であることが好ましく、4~20であることが好ましく、4~15であることがより好ましく、4~12であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

-SO<sub>2</sub>-含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が-SO<sub>2</sub>-または-O-SO<sub>2</sub>-で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する-CH<sub>2</sub>-が-SO<sub>2</sub>-で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基、その環を構成する-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-が-O-SO<sub>2</sub>-で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基等が挙げられる。

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

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

#### 【0107】

-SO<sub>2</sub>-含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、-C(=O)-R<sup>80</sup>[R<sup>80</sup>はアルキル基である。]、-COOR<sup>81</sup>[R<sup>81</sup>は水素原子またはアルキル基である。]、-OC(=O)R<sup>81</sup>[R<sup>81</sup>は水素原子またはアルキル基である。]、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、硫黄原子、スルホニル基(SO<sub>2</sub>)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、直鎖状、分岐鎖状、環状の何れであってもよく、それらの組み合わせであってもよい。その炭素数は1~30が好ましい。

該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状である場合、その炭素数は1~20であることが好ましく、1~17であることがより好ましく、1~15であることがさらに好ましく、1~10が特に好ましい。具体的には、この後、脂肪族炭化水素基として例示する直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基の具体例と同様のものが挙げられる。それらのなかでも、炭素数1~6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、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

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

10

20

30

40

50

記モノシクロアルカンとして、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、前記ポリシクロアルカンとして、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。これらのシクロアルキル基は、その環に結合した水素原子の一部または全部が、フッ素原子、フッ素化アルキル基等の置換基で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。

前記置換基としてのアルコキシ基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子(-O-)に結合した基が挙げられる。

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

前記置換基としてのハロゲン化アルコキシ基としては、前記置換基としてのアルコキシ基として挙げたアルコキシ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。該ハロゲン化アルコキシ基としては、フッ素化アルコキシ基が好ましい。

前記置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。ヒドロキシアルキル基が有する水酸基の数は、1~3が好ましく、1が最も好ましい。

前記置換基としての $-C(=O)-R^{80}$ 、 $-COOR^{81}$ 、 $-OC(=O)R^{81}$ において、 $R^{80}$ 、 $R^{81}$ におけるアルキル基としては、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

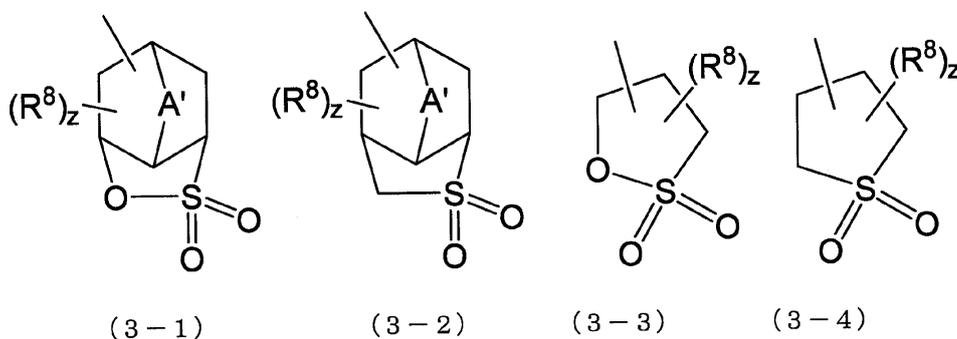
$-SO_2-$ 含有環式基が有する置換基としては、上記の中でも、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、 $-COOR^{81}$ 、 $-OC(=O)R^{81}$ 、シアノ基等が好ましい。

【0108】

$-SO_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記一般式(3-1)~(3-4)で表される基が挙げられる。

【0109】

【化28】



[式中、A'は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、zは0~2の整数であり、 $R^8$ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、 $-COOR^{81}$ 、 $-OC(=O)R^{81}$ またはシアノ基であり、 $R^{81}$ は水素原子またはアルキル基である。]

【0110】

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

10

20

30

40

50

ある。

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

該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に-O-または-S-が介在する基が挙げられ、たとえば-O-CH<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'としては、炭素数1~5のアルキレン基または-O-が好ましく、炭素数1~5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

zは0~2のいずれであってもよく、0が最も好ましい。

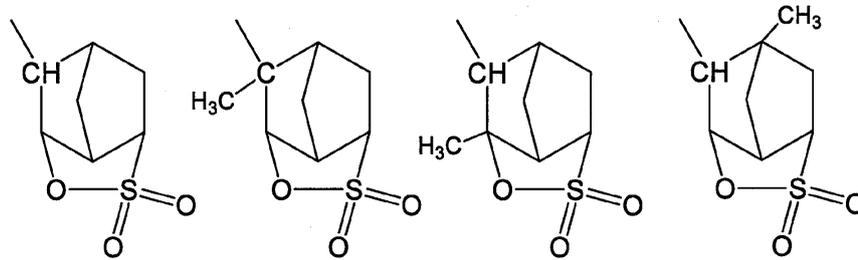
zが2である場合、複数のR<sup>8</sup>はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

R<sup>8</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、ヒドロキシアルキル基、-COOR<sup>8 1</sup>、-OC(=O)R<sup>8 1</sup>としては、それぞれ、前記で-SO<sub>2</sub>-含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR<sup>8 1</sup>、-OC(=O)R<sup>8 1</sup>、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

【0111】

【化29】

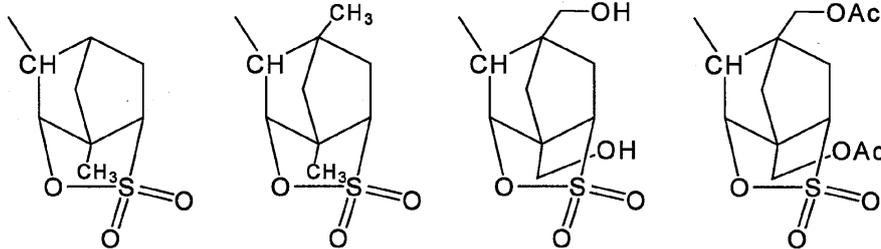


(3-1-1)

(3-1-2)

(3-1-3)

(3-1-4)

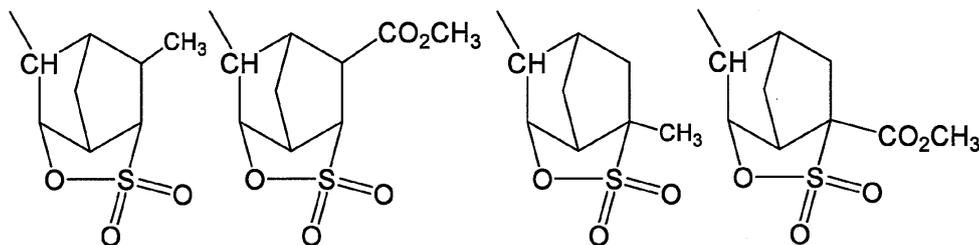


(3-1-5)

(3-1-6)

(3-1-7)

(3-1-8)



(3-1-9)

(3-1-10)

(3-1-11)

(3-1-12)

【0112】

10

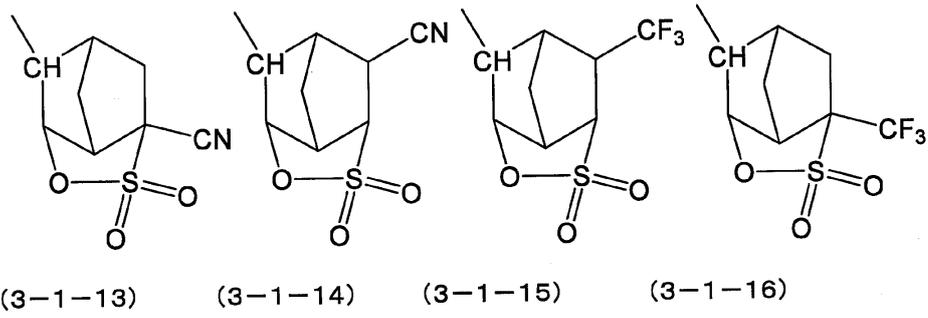
20

30

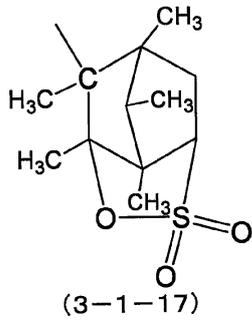
40

50

【化30】



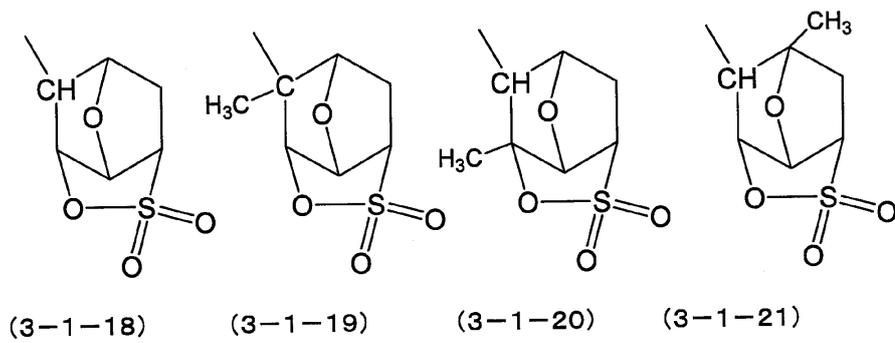
10



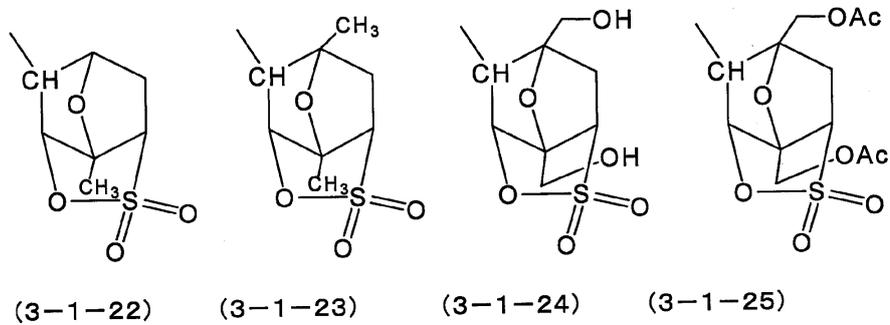
20

【0113】

【化31】



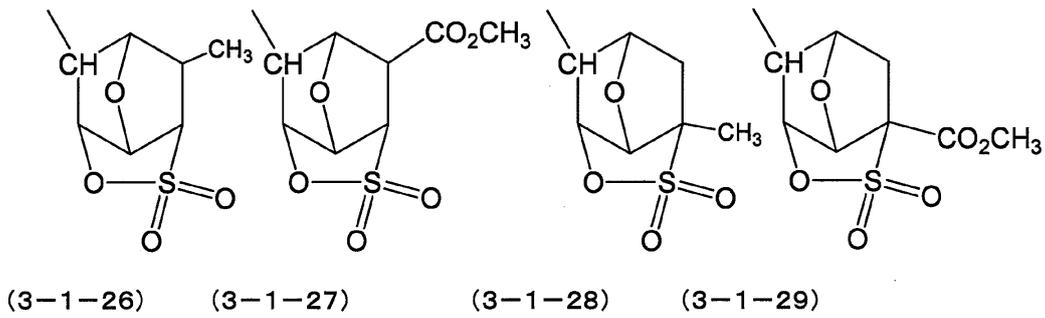
30



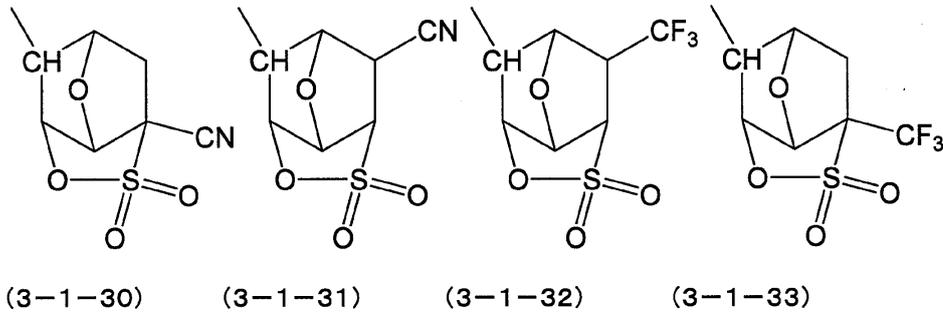
40

【0114】

## 【化32】



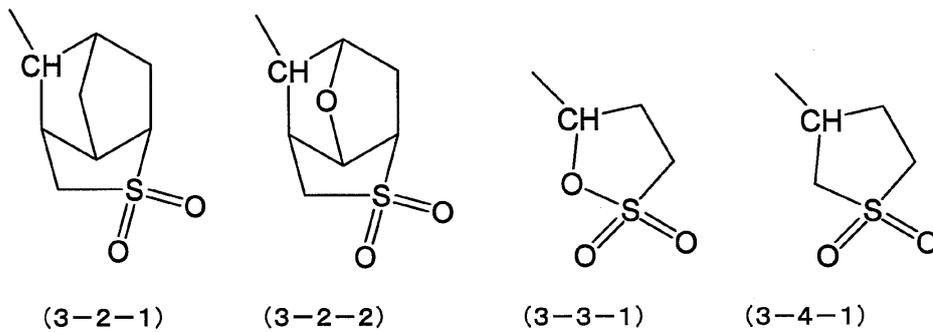
10



20

## 【0115】

## 【化33】



30

## 【0116】

-SO<sub>2</sub>-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(3-1)で表される基が好ましく、前記化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)および(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

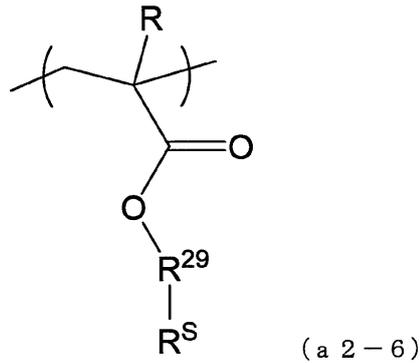
## 【0117】

構成単位(a<sup>2</sup>)の例として、より具体的には、下記一般式(a<sup>2</sup>-6)で表される構成単位が挙げられる。

## 【0118】

40

## 【化34】



10

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、R<sup>S</sup>は-SO<sub>2</sub>-含有環式基であり、R<sup>29</sup>は単結合または2価の連結基である。]

## 【0119】

式(a2-6)中、Rは、前記構成単位(a1)の説明で挙げた一般式(a1-0-1)又は(a1-0-2)中のRと同様のものが挙げられる。

R<sup>S</sup>は、前記で挙げた-SO<sub>2</sub>-含有環式基と同様である。

R<sup>29</sup>は、単結合、2価の連結基のいずれであってもよい。本発明の効果に優れること

20

から、2価の連結基であることが好ましい。  
R<sup>29</sup>における2価の連結基としては、特に限定されず、たとえば、前記構成単位(a1)の説明中の一般式(a1-0-2)中のY<sup>2</sup>における2価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R<sup>29</sup>における2価の連結基としては、特に、アルキレン基、またはエステル結合(-C(=O)-O-)を含むものが好ましい。

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

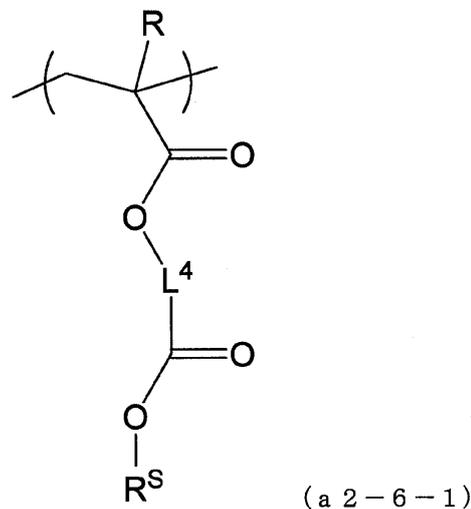
エステル結合を含む2価の連結基としては、特に、一般式：-L<sup>4</sup>-C(=O)-O-

30

[式中、L<sup>4</sup>は2価の連結基である。]で表される基が好ましい。すなわち、構成単位(a2<sup>S</sup>)は、下記一般式(a2-6-1)で表される構成単位であることが好ましい。

## 【0120】

## 【化35】



40

[式中、RおよびR<sup>S</sup>はそれぞれ前記と同様であり、L<sup>4</sup>は2価の連結基である。]

50

## 【0121】

L<sup>4</sup>としては、特に限定されず、たとえば、前記構成単位(a1)の説明中の一般式(a1-0-2)中のY<sup>2</sup>における2価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

L<sup>4</sup>の2価の連結基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。

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

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

L<sup>4</sup>における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8がより好ましく、1~5がさらに好ましい。直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基またはアルキルエチレン基が好ましく、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-が特に好ましい。

酸素原子を含む2価の連結基としては、エーテル結合またはエステル結合を含む2価の連結基が好ましく、前記一般式(a1-0-2)中のY<sup>2</sup>の説明で挙げた、一般式-Y<sup>2</sup><sub>1</sub>-O-Y<sup>2</sup><sub>2</sub>-、-Y<sup>2</sup><sub>1</sub>-O-C(=O)-Y<sup>2</sup><sub>2</sub>-または-[Y<sup>2</sup><sub>1</sub>-C(=O)-O]<sub>m</sub>-Y<sup>2</sup><sub>2</sub>-で表される基がより好ましい。なかでも、式-Y<sup>2</sup><sub>1</sub>-O-C(=O)-Y<sup>2</sup><sub>2</sub>-で表される基が好ましく、-(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-で表される基が特に好ましい。cは1~5の整数であり、1または2が好ましい。dは1~5の整数であり、1または2が好ましい。

## 【0122】

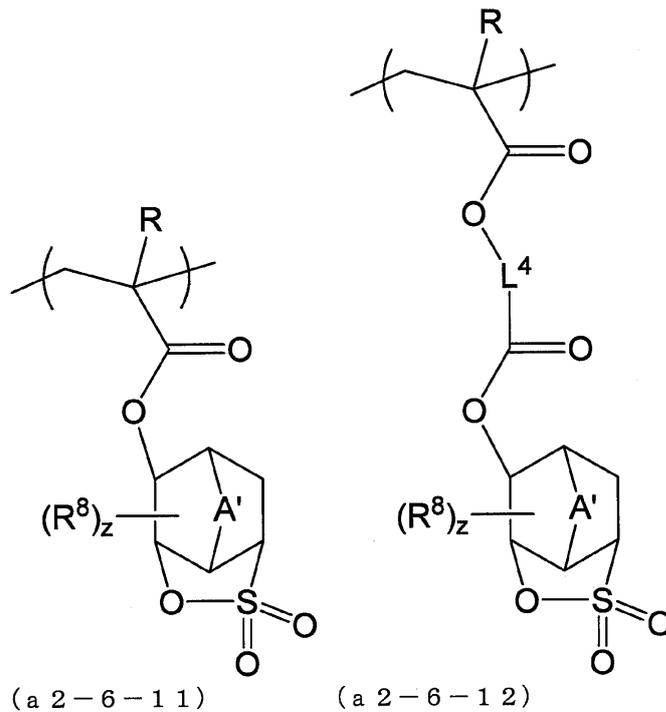
構成単位(a2<sup>s</sup>)としては、特に、下記一般式(a2-6-11)または(a2-6-12)で表される構成単位が好ましく、式(a2-6-12)で表される構成単位がより好ましい。

## 【0123】

10

20

【化 3 6】



10

20

[ 式中、R、A'、R<sup>8</sup>、z および L<sup>4</sup> はそれぞれ前記と同じである。 ]

【 0 1 2 4 】

式 ( a 2 - 6 - 1 1 ) 中、A' はメチレン基、酸素原子 ( - O - ) または硫黄原子 ( - S - ) であることが好ましい。

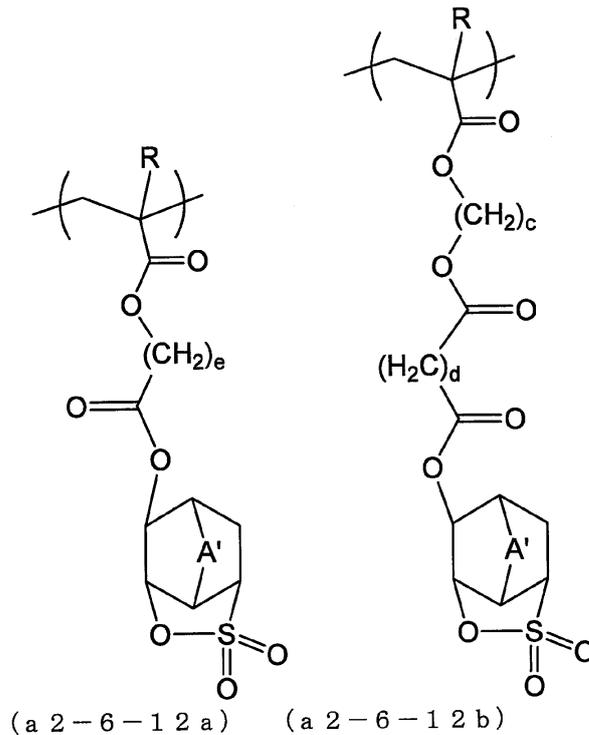
L<sup>4</sup> としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。L<sup>4</sup> における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

30

式 ( a 2 - 6 - 1 2 ) で表される構成単位としては、特に、下記一般式 ( a 2 - 6 - 1 2 a ) または ( a 2 - 6 - 1 2 b ) で表される構成単位が好ましい。

【 0 1 2 5 】

## 【化 3 7】



10

20

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

## 【 0 1 2 6】

・構成単位 ( a 2<sup>L</sup> ) :

構成単位 ( a 2<sup>L</sup> ) は、ラクトン含有環式基を含む ( 置換 ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ラクトン含有環式基とは、上述したとおり、-O-C(O)-構造を含むひとつの環 ( ラクトン環 ) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、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。

30

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

40

ラクトン環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基 ( = O )、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、 - C ( = O ) - R<sup>8 0</sup> [ R<sup>8 0</sup> はアルキル基である。 ]、 - C O O R<sup>8 1</sup> [ R<sup>8 1</sup> は水素原子またはアルキル基である。 ]、 - O C ( = O ) R<sup>8 1</sup> [ R<sup>8 1</sup> は水素原子またはアルキル基である。 ]、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、硫黄原子、スルホニル基 ( S O<sub>2</sub> ) 等が挙げられる。

これらのうち、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、ハロゲン化アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、 - C ( = O ) - R<sup>8 0</sup>、 - C O O R<sup>8 1</sup>、 - O C ( = O ) R<sup>8 1</sup> としては、それぞれ、前記 - S O<sub>2</sub> - 含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

50

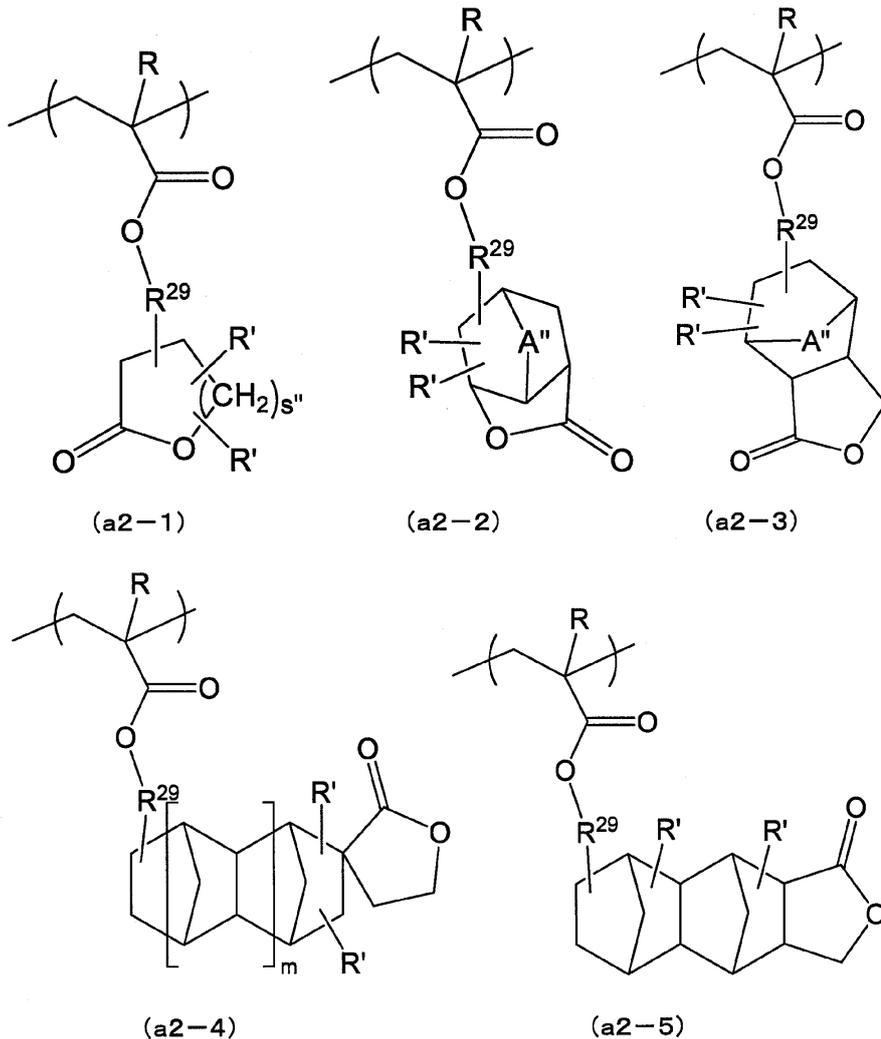
ラクトン環式基が有する置換基としては、特に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基または -COOR'' [R'' は水素原子またはアルキル基である。] が好ましい。該アルキル基、アルコキシ基、-COOR'' は、それぞれ、以下に示す一般式 (a2-1) ~ (a2-5) 中の R' の説明で挙げるアルキル基、アルコキシ基、-COOR'' と同様のものが挙げられる。

【0127】

構成単位 (a2<sup>L</sup>) の例として、たとえば、前記一般式 (a2-6) における R<sup>S</sup> をラクトン含有環式基に置換したものが挙げられ、より具体的には、下記一般式 (a2-1) ~ (a2-5) で表される構成単位が挙げられる。

【0128】

【化38】



[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；R' はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基または -COOR'' [R'' は水素原子またはアルキル基である。] であり；R<sup>29</sup> は単結合または 2 価の連結基であり、s'' は 0 ~ 2 の整数であり；A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；m は 0 または 1 である。]

【0129】

一般式 (a2-1) ~ (a2-5) における R は、前記構成単位 (a1) の説明で挙げた一般式 (a1-0-1) 又は (a1-0-2) 中の R と同様のものが挙げられる。

R' の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、

10

20

30

40

50

n - ブチル基、tert - ブチル基が挙げられる。

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

R' は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

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

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

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

10

A'' は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子 (- O - ) または硫黄原子 (- S - ) であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または - O - がより好ましい。炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、メチレン基またはジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

20

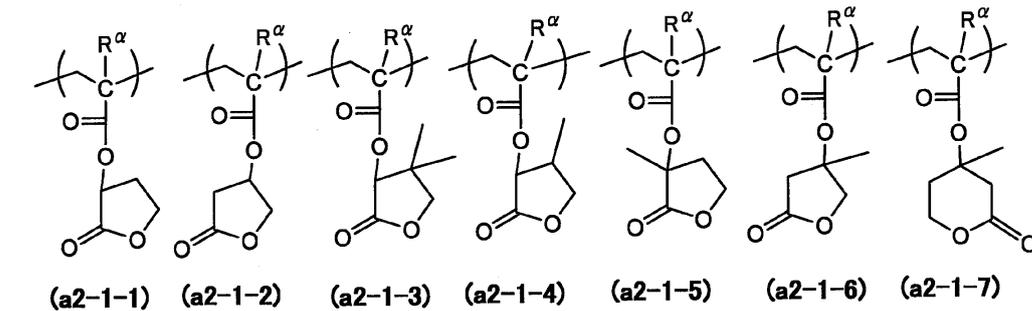
R<sup>29</sup> は、前記一般式 ( a 2 - 6 ) 中の R<sup>29</sup> と同様である。

式 ( a 2 - 1 ) 中、s'' は 1 ~ 2 であることが好ましい。

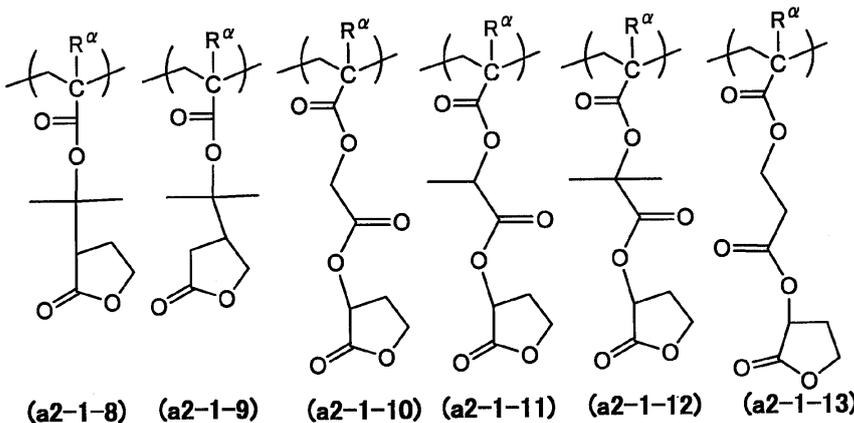
以下に、前記一般式 ( a 2 - 1 ) ~ ( a 2 - 5 ) で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、R は、それぞれ、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【 0 1 3 0 】

【 化 3 9 】



30

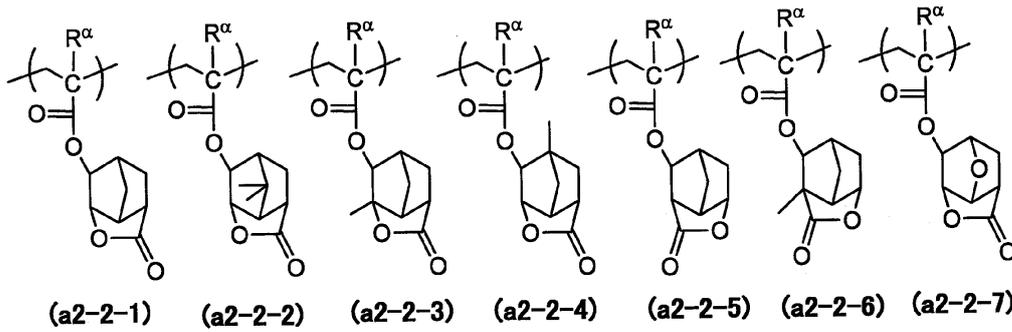


40

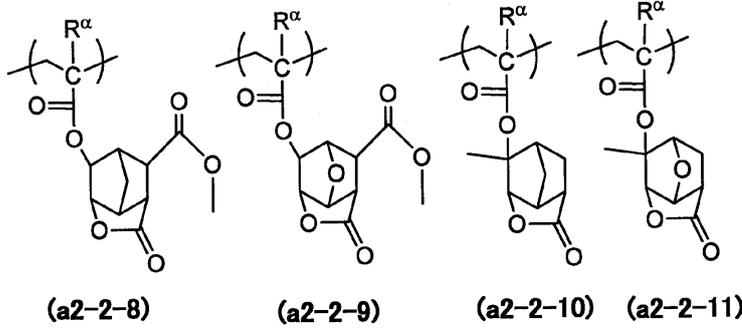
【 0 1 3 1 】

50

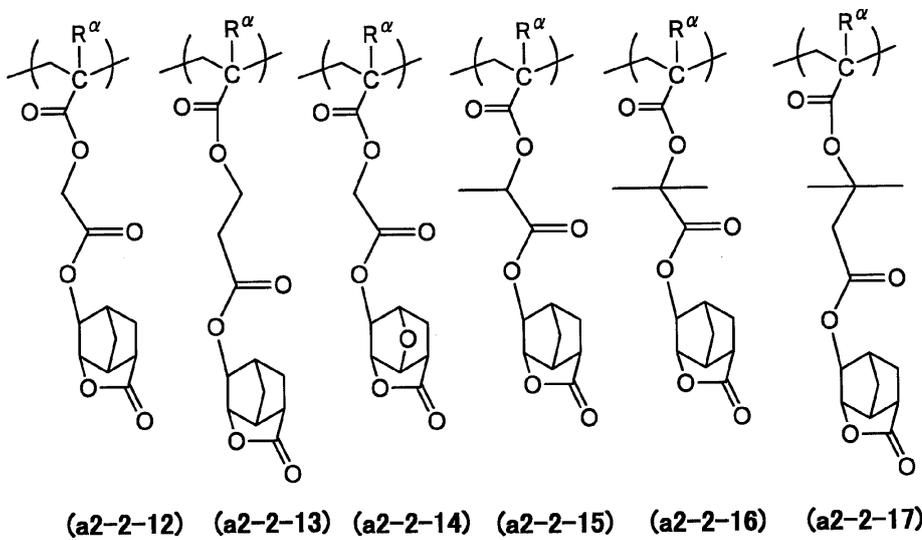
【化40】



10



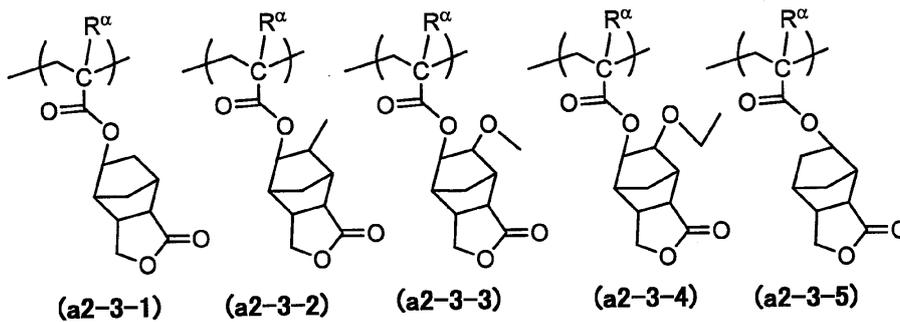
20



30

【0132】

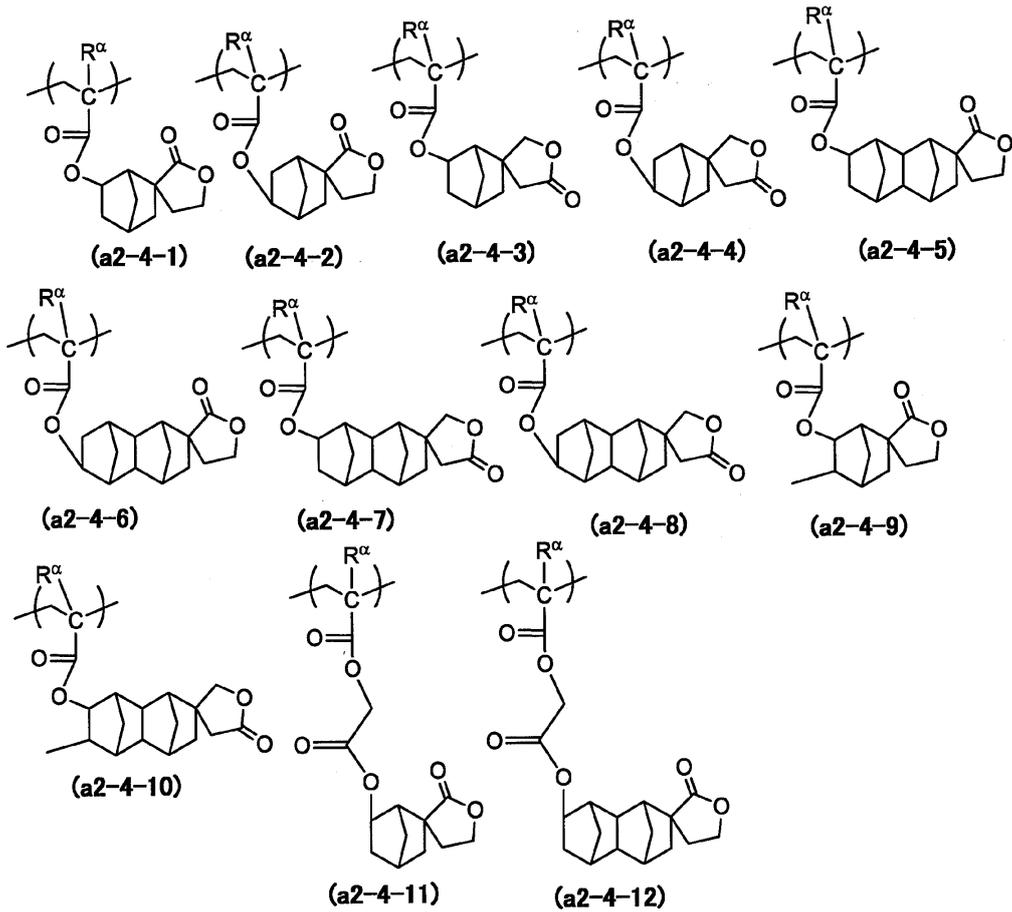
【化41】



40

【0133】

## 【化42】

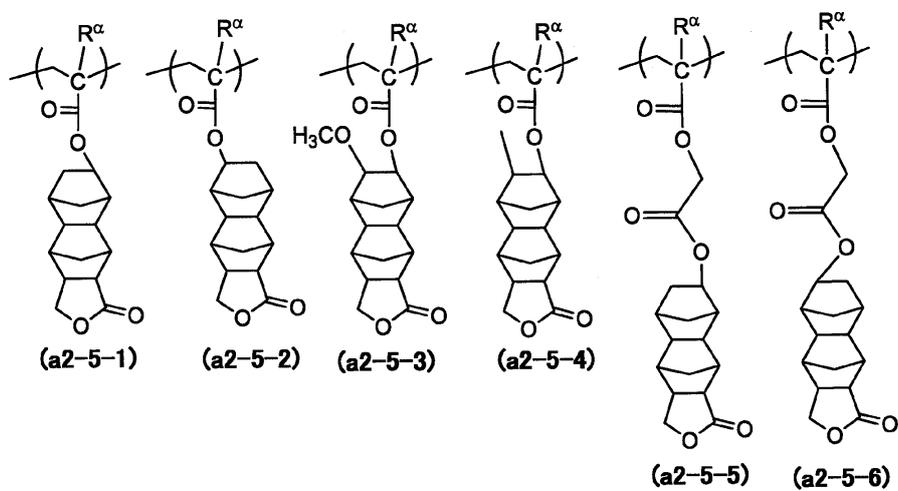


10

20

## 【0134】

## 【化43】



30

40

## 【0135】

(A1)成分が有する構成単位(a2)は1種でも2種以上でもよい。たとえば構成単位(a2)として、構成単位(a2<sup>S</sup>)のみを用いてもよく、構成単位(a2<sup>L</sup>)のみを用いてもよく、それらを併用してもよい。また、構成単位(a2<sup>S</sup>)または構成単位(a2<sup>L</sup>)として、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

本発明においては、特に、構成単位 ( a 2 ) として少なくとも構成単位 ( a 2 <sup>S</sup> ) を有することが好ましい。

構成単位 ( a 2 ) としては、前記一般式 ( a 2 - 1 ) ~ ( a 2 - 6 ) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式 ( a 2 - 1 ) ~ ( a 2 - 3 )、( a 2 - 6 ) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。なかでも、化学式 ( a 2 - 1 - 1 )、( a 2 - 2 - 1 )、( a 2 - 2 - 7 )、( a 2 - 3 - 1 )、( a 2 - 3 - 5 ) または ( a 2 - 6 - 1 ) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 2 ) の割合は、当該 ( A 1 ) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、5 ~ 80 モル% が好ましく、10 ~ 60 モル% が好ましく、15 ~ 50 モル% がより好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 ( a 2 ) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

#### 【 0 1 3 6 】

( 構成単位 ( a 3 ) )

( A 1 ) 成分は、さらに、構成単位 ( a 0 ) および ( a 1 ) に加えて、または構成単位 ( a 0 )、( a 1 ) および ( a 2 ) に加えて、極性基含有炭化水素基を含む構成単位 ( a 3 ) を有してもよい。( A 1 ) 成分が構成単位 ( a 3 ) を有することにより、露光後の ( A 1 ) 成分の極性がさらに向上する。極性の向上は、特にアルカリ現像プロセスの場合に、解像性等の向上に寄与する。

極性基含有炭化水素基は、極性基が結合した炭化水素基である。

構成単位 ( a 3 ) において好ましい極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルキルオキシ基、フッ素化アルコール基 ( 炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基 ) 等が挙げられる。

ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルキルオキシ基、フッ素化アルコール基の炭素骨格は、直鎖状でも分岐鎖状でも環状でもよく、それらの組み合わせであってもよい。直鎖状または分岐鎖状である場合、該炭素骨格の炭素数は1 ~ 12 が好ましく、具体的には後述する直鎖状または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。環状である場合、該炭素骨格の炭素数は3 ~ 30 が好ましく、具体的には後述する環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

極性基としては、上記の中でも、水酸基が好ましい。

構成単位 ( a 3 ) において、炭化水素基に結合する極性基の数は、特に限定されないが、1 ~ 3 個が好ましく、1 個が最も好ましい。

#### 【 0 1 3 7 】

前記極性基が結合する炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

極性基含有脂肪族炭化水素基において、極性基が結合する脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、飽和であることが好ましい。

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

該直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1 ~ 12 であることが好ましく、1 ~ 10 がより好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましい。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

該直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、水素原子の一部または全部が、前記極性基以外の置換基で置換されていてもよい。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、オキシ基 ( = O ) 等が挙げられる。また、該直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子間にヘテロ原子を含む2 価の基が介在してもよい。該「ヘテロ原子を含む2 価の基」としては、前記構成単位 ( a 1

10

20

30

40

50

)の説明中の一般式(a 1 - 0 - 2)中の $Y^2$ で挙げた「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。

【0138】

前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

該環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が3～30であることが好ましい。また、該環状の脂肪族炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよく、多環式が好ましい。

該環状の脂肪族炭化水素基として、具体的には、たとえばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。たとえば単環式の脂肪族炭化水素基としては、炭素数3～20のモノシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂肪族炭化水素基としては、炭素数7～30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が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

該環状の脂肪族炭化水素基は、水素原子の一部または全部が、前記極性基以外の置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、オキシ基(=O)等が挙げられる。

【0139】

極性基含有芳香族炭化水素基において、極性基が結合する芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、1価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた2価の芳香族炭化水素基；

当該2価の芳香族炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換された芳香族炭化水素基；

ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに1つ除いた芳香族炭化水素基；等が挙げられる。

芳香族炭化水素基は、水素原子の一部または全部が、前記極性基以外の置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、オキシ基(=O)等が挙げられる。

【0140】

構成単位(a 3)としてより具体的には、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炭化水素基を含む構成単位(a 3 1)、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、ベンゼン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいヒドロキシステレンから誘導される構成単位(a 3 2)、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、ナフタレン環に結合した水素原子が、水酸基以外の置換基で置換されていてもよいビニル(ヒドロキシナフタレン)から誘導される構成単位(a 3 3)、等が挙げられる。

「ヒドロキシステレンから誘導される構成単位」、「ビニル(ヒドロキシナフタレン)から誘導される構成単位」については、それぞれ前記構成単位(a 1 2)、(a 1 3)で説明したとおりである。

【0141】

構成単位(a 3)としては、上記の中でも、構成単位(a 3 1)が好ましい。

構成単位(a 3 1)の好ましい具体例を以下に示す。

10

20

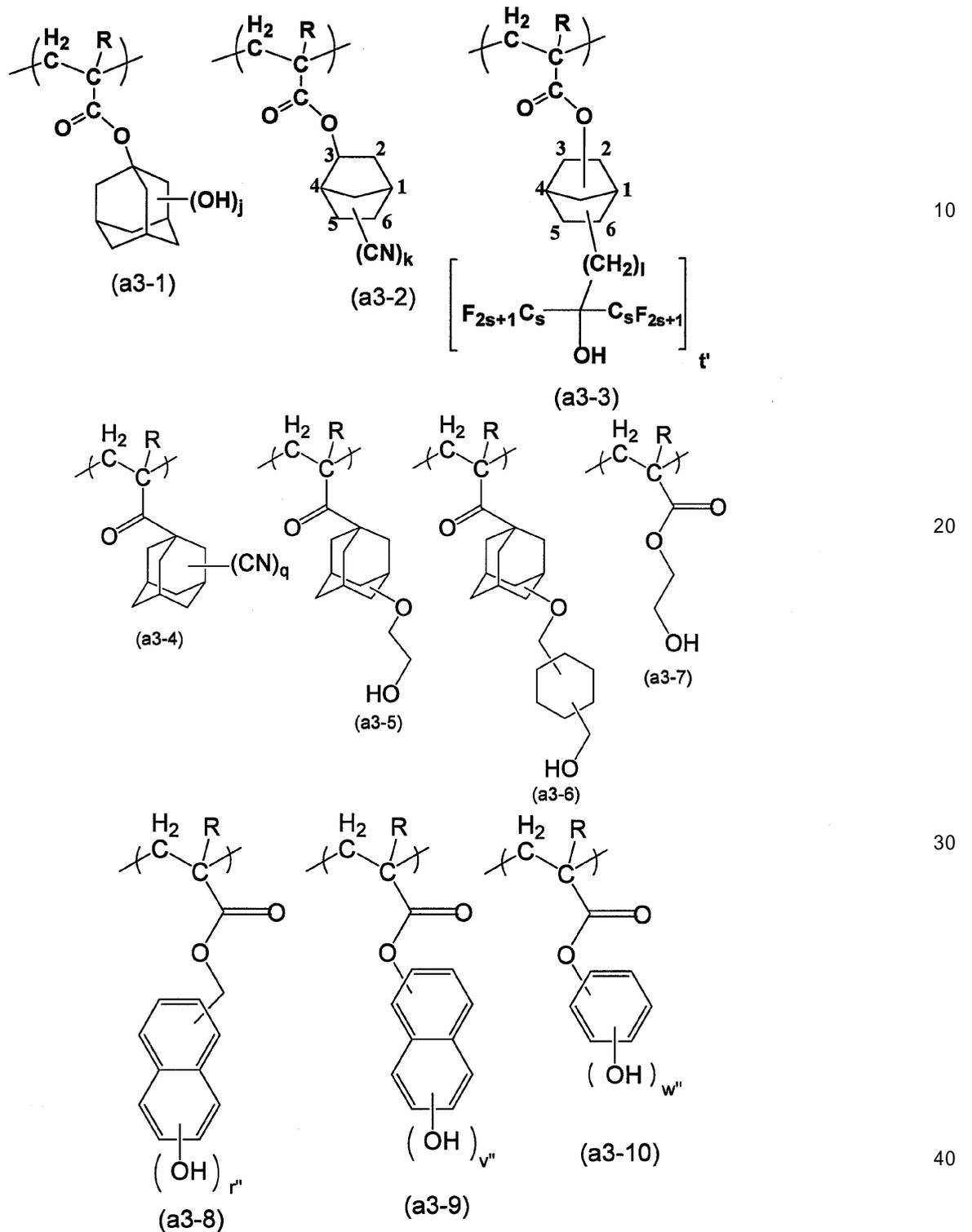
30

40

50

【 0 1 4 2 】

【 化 4 4 】



[ 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の整数であり、q、r''、v''、w''はそれぞれ独立に1～3の整数である。]

【 0 1 4 3 】

式(a3-1)中、jは1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ま

しい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。

式(a3-2)中、kは1であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

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

式(a3-4)中、qは1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。qが2の場合は、シアノ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。qが1の場合は、シアノ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。

10

式(a3-8)中、r''は1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。

式(a3-9)中、v''は1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。

式(a3-10)中、w''は1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。

#### 【0144】

(A1)成分が有する構成単位(a3)は1種でも2種以上でもよい。

20

構成単位(a3)を含有する場合、(A1)成分中の構成単位(a3)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~80モル%が好ましく、5~60モル%がより好ましく、15~40モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

#### 【0145】

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a0)~(a3)以外の他の構成単位を含んでいてもよい。

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

30

該他の構成単位としては、例えば、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸非解離性の脂肪族多環式基を含む構成単位(a4)、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スチレンから誘導される構成単位(a5)、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ビニルナフタレンから誘導される構成単位(a6)等が挙げられる。構成単位(a4)~(a6)のうちの少なくとも1種を有することで、形成されるレジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。また、(A1)成分の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に有機溶剤現像の場合に、解像性、レジストパターン形状等の向上に寄与する。

40

#### 【0146】

構成単位(a4)における「酸非解離性の脂肪族多環式基」は、露光により構成単位(a0)や後述する任意の(B)成分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脂肪族多環式基である。

酸非解離性の脂肪族多環式基としては、たとえば、当該脂肪族多環式基に隣接する原子(たとえば-C(=O)-O-における-O-)と結合する炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合していない1価の脂肪族多環式基が挙げられる。

該脂肪族多環式基としては、酸非解離性であれば特に限定されず、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト

50

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。該脂肪族環式基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、飽和であることが好ましい。具体的には、前記構成単位 ( a 1 ) において脂肪族環式基の説明で挙げたモノシクロアルカン、ポリシクロアルカン等のシクロアルカンから水素原子を 1 つ除いた基が挙げられる。

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよく、上記効果に優れることから多環式であることが好ましい。特に、2 ~ 4 環式のものが好ましく、中でも、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、イソボルニル基およびノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種が、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

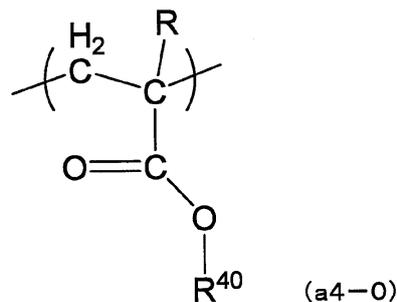
酸非解離性の脂肪族環式基の具体例としては、たとえば、当該脂肪族環式基に隣接する原子 (たとえば - C ( = O ) - O - における - O - ) と結合する炭素原子に置換基 (水素原子以外の原子または基) が結合していない 1 価の脂肪族環式基が挙げられる。具体的には、前記構成単位 ( a 1 ) の説明で挙げた式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 9 ) で表される基における R<sup>1-4</sup> を水素原子で置換した基 ; 環骨格を構成する炭素原子のみによって形成された第 3 級炭素原子を有するシクロアルカンの前記第 3 級炭素原子から水素原子を除いた基 ; 等が挙げられる。

該脂肪族環式基には、置換基が結合していてもよい。該置換基としては、たとえば、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基等が挙げられる。

構成単位 ( a 4 ) としては、前記構成単位 ( a 1 ) における酸解離性基を酸非解離性の脂肪族多環式基で置換した構成単位が挙げられ、前記一般式 ( a 1 - 0 - 1 ) における X<sup>1</sup> を酸非解離性の脂肪族多環式基で置換した構成単位、すなわち下記一般式 ( a 4 - 0 ) で表される構成単位が好ましく、特に、下記一般式 ( a 4 - 1 ) ~ ( a 4 - 5 ) で表される構成単位が好ましい。

【 0 1 4 7 】

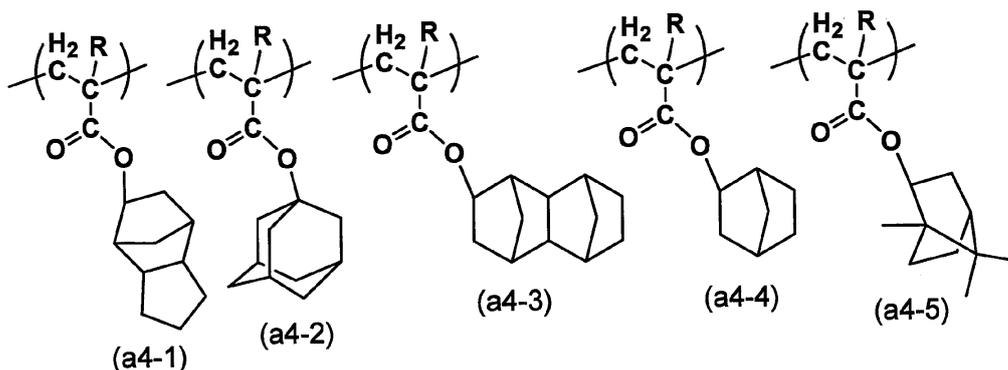
【 化 4 5 】



[ 式中、R は前記と同じであり、R<sup>40</sup> は酸非解離性の脂肪族多環式基である。 ]

【 0 1 4 8 】

【 化 4 6 】



[ 式中、R は前記と同じである。 ]

## 【 0 1 4 9 】

( A 1 ) 成分が有する構成単位 ( a 4 ) は 1 種でも 2 種以上でもよい。

構成単位 ( a 4 ) を含有する場合、( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 4 ) の割合は、当該 ( A 1 ) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 3 0 モル % が好ましく、1 ~ 2 0 モル % がより好ましく、5 ~ 2 0 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 ( a 4 ) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

## 【 0 1 5 0 】

構成単位 ( a 5 ) において、「スチレンから誘導される構成単位」とは、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。

10

本明細書において、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スチレンを置換スチレンということがある。

置換スチレンの位の炭素原子に結合する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルの位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

置換スチレンのベンゼン環は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、たとえば、フッ素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはフッ素化アルキル基、炭素数 3 ~ 2 0 の環状アルキル基等が挙げられる。

## 【 0 1 5 1 】

構成単位 ( a 6 ) において、「ビニルナフタレンから誘導される構成単位」とは、ビニルナフタ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。

20

本明細書において、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ビニルナフタレンを置換ビニルナフタレンということがある。

置換ビニルナフタレンの位の炭素原子に結合する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルの位の炭素原子に結合する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

置換ビニルナフタレンのナフタレン環は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、たとえば、フッ素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはフッ素化アルキル基、炭素数 3 ~ 1 5 の環状アルキル基等が挙げられる。

## 【 0 1 5 2 】

本発明において、( A 1 ) 成分は、構成単位 ( a 0 ) および ( a 1 ) を有する共重合体であることが好ましく、構成単位 ( a 0 )、( a 1 ) および ( a 2 ) を有する共重合体であることがより好ましく、構成単位 ( a 0 )、( a 1 )、( a 2 ) および ( a 3 ) を有する共重合体であることがさらに好ましい。

30

構成単位 ( a 0 ) および ( a 1 ) を有する共重合体としては、たとえば、構成単位 ( a 0 ) および ( a 1 ) からなる共重合体、構成単位 ( a 0 )、( a 1 ) および ( a 2 ) からなる共重合体、構成単位 ( a 0 )、( a 1 ) および ( a 3 ) からなる共重合体、構成単位 ( a 0 )、( a 1 )、( a 2 ) および ( a 3 ) からなる共重合体、構成単位 ( a 0 )、( a 1 )、( a 2 )、( a 3 ) および ( a 4 ) からなる共重合体等が例示できる。

## 【 0 1 5 3 】

( A 1 ) 成分の質量平均分子量 ( M w ) ( ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) 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、1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、1 5 0 0 ~ 3 0 0 0 0 がより好ましく、2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

40

分散度 ( M w / M n ) は、特に限定されず、1 . 0 ~ 5 . 0 が好ましく、1 . 0 ~ 3 . 0 がより好ましく、1 . 0 ~ 2 . 5 が最も好ましい。なお、M n は数平均分子量を示す。

## 【 0 1 5 4 】

( A 1 ) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル ( A I B N ) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合

50

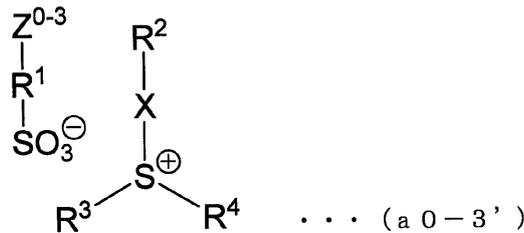
させることによって得ることができる。

なお、構成単位 ( a 0 ) を誘導するモノマーとしては、構成単位 ( a 0 ) に対応する化合物 ( つまり一般式 :  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{R}^{0-1} - \text{SO}_3^- - \text{R}^2 - \text{X} - \text{S}^+(\text{R}^3)(\text{R}^4)$  ) を用いてもよく、該化合物のカチオン部 (  $\text{R}^2 - \text{X} - \text{S}^+(\text{R}^3)(\text{R}^4)$  ) が  $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$  等に置き換わった化合物を用いてもよい。後者の化合物を用いた場合、重合体を得た後、当該重合体に対して、式 ( a 0 - 0 - 1 ) におけるカチオン部とその対アニオン ( たえば  $\text{Cl}^-$  等 ) との塩を用いて塩交換を行うことにより ( A 1 ) 成分を得ることができる。

また、( A 1 ) 成分が、構成単位 ( a 0 ) として前記式 ( a 0 - 3 ) で表される構成単位を有するものである場合は、例えば、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を有する重合体のフェノール性水酸基に対して、下記式 ( a 0 - 3 ' ) で表される化合物を、塩基存在下の不活性溶媒中で反応させることにより該 ( A 1 ) 成分を得ることができる。

【 0 1 5 5 】

【 化 4 7 】



[ 式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$  は前記と同じであり、 $\text{Z}^{0-3}$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキルスルホニルオキシ基または炭素数 6 ~ 15 のアリールスルホニルオキシ基を示す ]

【 0 1 5 6 】

また、( A 1 ) 成分には、上記重合の際に、たとえば  $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{OH}$  のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{OH}$  基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減や L E R ( ラインエッジラフネス : ライン側壁の不均一な凹凸 ) の低減に有効である。

各構成単位を誘導するモノマーは、公知の方法により合成できる。たとえば構成単位 ( a 0 ) に対応するモノマーは、特開 2 0 0 6 - 0 4 5 3 1 1 号公報、特開 2 0 1 0 - 0 9 5 6 4 3 号公報等に開示されている方法により合成できる。公知のモノマーについては市販のものを用いることもできる。

【 0 1 5 7 】

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

( A ) 成分中の ( A 1 ) 成分の割合は、( A ) 成分の総質量に対し、2 5 質量% 以上が好ましく、5 0 質量% がより好ましく、7 5 質量% がさらに好ましく、1 0 0 質量% であってもよい。該割合が 2 5 質量% 以上であると、E U V 露光または E B 露光により形成されるレジストパターンのパターン形状、限界解像性能等が向上する。

( A ) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、( A 1 ) 成分以外の、露光により酸を発生し且つ酸的作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分 ( 以下、( A 2 ) 成分という。 ) を含有してもよい。( A 2 ) 成分としては、特に限定されず、従来提案されているものが利用できる。

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

【 0 1 5 8 】

< 基材成分 ( C ) >

本発明のレジスト組成物は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、前記(A)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(C)(以下、(C)成分という。)を含有してもよい。

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

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、分子量が500以上4000未満の非重合体を低分子化合物という。

重合体としては、通常、分子量が1000以上の樹脂が用いられる。

(C)成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大する基材成分であってもよく、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少する基材成分であってもよいが、(A)成分が、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するものである場合は、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するものが用いられ、(A)成分が、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少するものである場合は、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少するものが用いられる。

(C)成分としては、特に限定されず、従来、化学増幅型レジスト組成物の基材成分として用いられているもののなかから適宜選択できる。たとえば、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型のレジストパターンを形成するために用いられる化学増幅型レジスト組成物または溶剤現像プロセスにおいてネガ型のレジストパターンを形成するために用いられる化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの(たとえばArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のベース樹脂)から任意に選択して用いればよい。

(C)成分としては、樹脂を用いてもよく、低分子化合物を用いてもよく、これらを併用してもよい。(C)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。

#### 【0159】

たとえば本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成するレジスト組成物である場合、(C)成分としてはアルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられる。

アルカリ現像液に可溶性の基材成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂が用いられる。該樹脂としては、例えば、上述した(A)成分の説明で、(A-2)成分として挙げたアルカリ可溶性樹脂(酸発生基の導入前のもの)と同様のものが挙げられる。

本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物である場合に(C)成分として用いられる樹脂としては、たとえば、側鎖に酸解離性基を有するリニア型の樹脂成分(以下、(C1)成分)、主鎖分解型の樹脂成分(以下、(C2)成分)等が挙げられる。

#### 【0160】

(C1)成分としては、たとえば前記構成単位(a11)~(a13)のうちの少なくとも1種を有し、任意に前記構成単位(a2)~(a6)等をさらに有するものが挙げられる。(C1)成分としてより具体的には、

前記構成単位(a12)および(a32)を有する樹脂、前記構成単位(a12)、(a32)および(a5)を有する樹脂、

前記構成単位(a13)および(a33)を有する樹脂、前記構成単位(a13)、(a33)および(a6)を有する樹脂、

前記構成単位(a11)および(a2)を有する樹脂、前記構成単位(a11)、(a2)および(a31)を有する樹脂、前記構成単位(a11)、(a2)、(a31)およ

10

20

30

40

50

び ( a 4 ) を有する樹脂、  
 前記構成単位 ( a 1 1 ) および ( a 3 2 ) を有する樹脂、前記構成単位 ( a 1 1 )、( a 3 2 ) および ( a 5 ) を有する樹脂、  
 前記構成単位 ( a 1 1 ) および ( a 3 3 ) を有する樹脂、前記構成単位 ( a 1 1 )、( a 3 3 ) および ( a 6 ) を有する樹脂、  
 等が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

( C 2 ) 成分としては、たとえば、n 価 ( n は 2 以上の整数である。 ) の有機基に、ポリマー鎖からなる n 本のアーム部が、酸の作用により解裂され得る結合基を含む連結基を介して結合したポリマーが挙げられる。

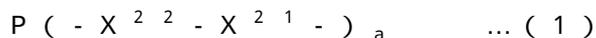
10

ここで、結合基の「酸の作用により解裂され得る」とは、露光により構成単位 ( a 0 ) または任意に配合された ( B ) 成分から発生した酸の作用により、( C 2 ) 成分の主鎖の結合が当該結合基部分において切断され得ることを意味する。

かかるポリマーは、露光により構成単位 ( a 0 ) または任意に配合された ( B ) 成分から酸が発生すると、該酸の作用により結合基が解裂する。これにより、分子量が大きく低下し、結合基部分で極性基が形成されるため、アルカリ現像液に対する溶解性が増大し、有機系現像液に対する溶解性が減少する。

( C 2 ) 成分としてより具体的には、下記一般式 ( 1 ) で表されるコア部と、該コア部に結合するポリマー鎖からなるアーム部とを有するポリマー ( 以下、ポリマー ( C 2 1 ) という。 ) が挙げられる。

20



[ 式 ( 1 ) 中、P は a 価の有機基を表し、a は 2 ~ 2 0 の整数を表し、 $X^{2,1}$  はアリーレン基又は炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルキレン基を表し、 $X^{2,2}$  は酸の作用により解裂され得る結合基を表す。 ]

【 0 1 6 2 】

( コア部 )

ポリマー ( C 2 1 ) のコア部は、前記一般式 ( 1 ) で表されるものである。

前記一般式 ( 1 ) 中、a は 2 ~ 2 0 の整数を表し、a は 2 ~ 1 5 の整数が好ましく、3 ~ 1 0 の整数がより好ましい。a が前記範囲であると、解像性が向上し、パターン形状に優れる。

30

P は a 価の有機基を表す。すなわち、ポリマー ( C 2 1 ) のコア部は、たとえば P が 2 価 ( a = 2 ) である場合、P に 2 つの基「 $- X^{2,2} - X^{2,1} -$ 」が結合している構造をとる。P が 3 価 ( a = 3 ) である場合、P に 3 つの基「 $- X^{2,2} - X^{2,1} -$ 」が結合している構造をとる。この様に P の価数 a が大きくなるほど、P に結合する基「 $- X^{2,2} - X^{2,1} -$ 」の数が多くなり、ポリマー ( C 2 1 ) は、より密な放射状の構造をとる。

【 0 1 6 3 】

P の有機基における炭素原子数は 1 ~ 2 0 が好ましく、2 ~ 1 5 がより好ましく、3 ~ 1 2 が特に好ましい。

該有機基としては、たとえば脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基としては、鎖状であってもよく、環状であってもよく、これらの組合せであってもよく、また、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。

40

芳香族炭化水素基としては、芳香族炭化水素環を有する炭化水素基が挙げられ、たとえば芳香族炭化水素環からなるものであってもよく、芳香族炭化水素環と脂肪族炭化水素基との組合せであってもよい。

なお、該有機基は、その基中に、エーテル基、ポリエーテル基、エステル基 [  $- C ( = O ) - O -$  ]、カルボニル基 [  $- C ( = O ) -$  ] ;  $- NH -$ 、 $- N =$ 、 $- NH - C ( = O ) -$ 、 $- NR^{2,5}$  (  $R^{2,5}$  はアルキル基 ) - 等の連結基やケイ素原子を有していてもよい。

$R^{2,5}$  のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基が挙げられる。

また、該有機基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロ

50

ゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

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

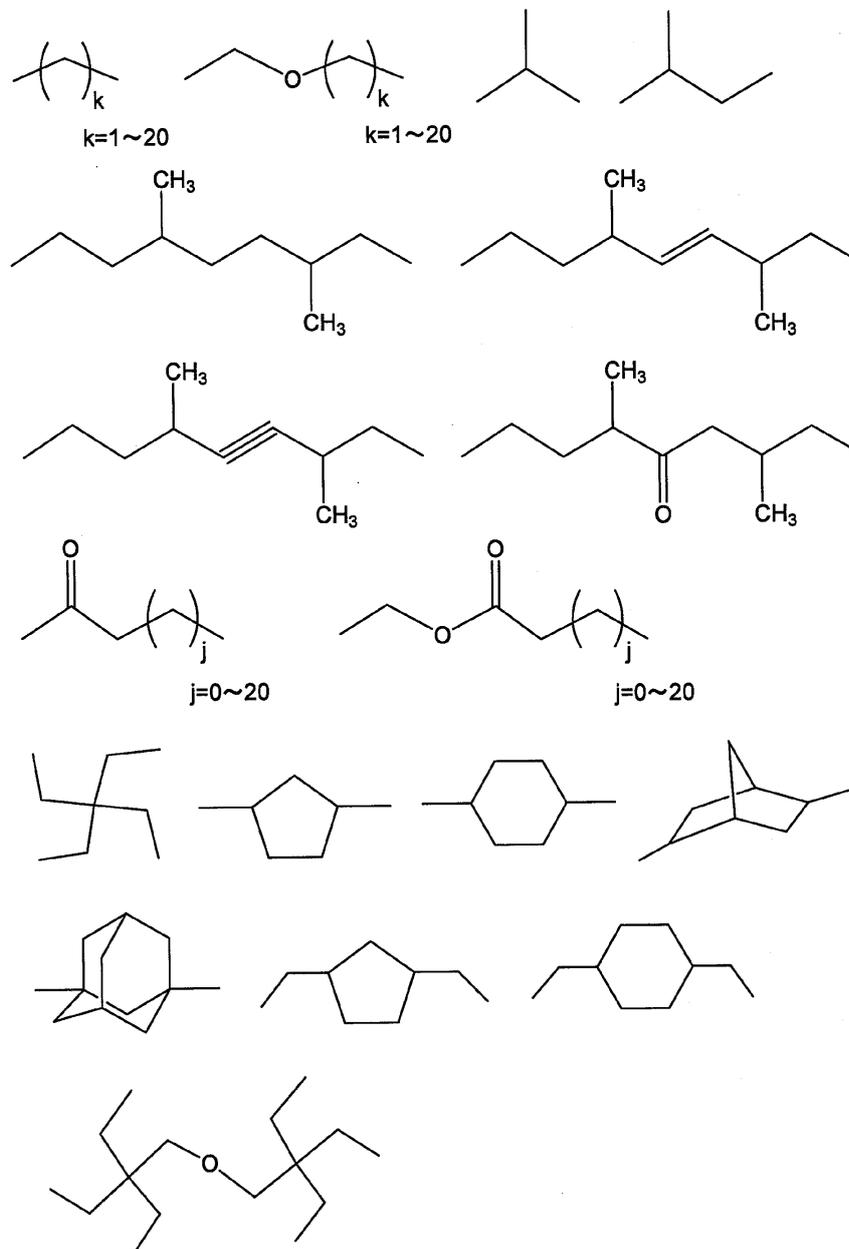
該有機基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基であることがより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

該有機基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

P の有機基として具体的には、たとえば、下記式に示す構造の基を例示することができる。

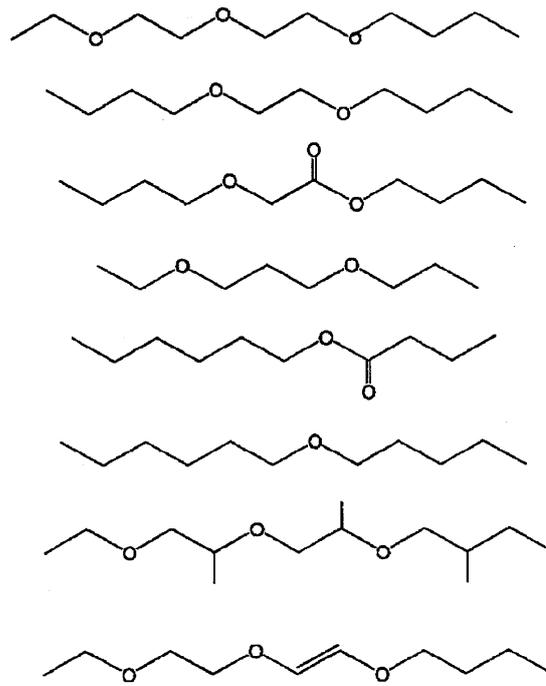
【 0 1 6 4 】

【 化 4 8 】



【 0 1 6 5 】

【化 4 9】

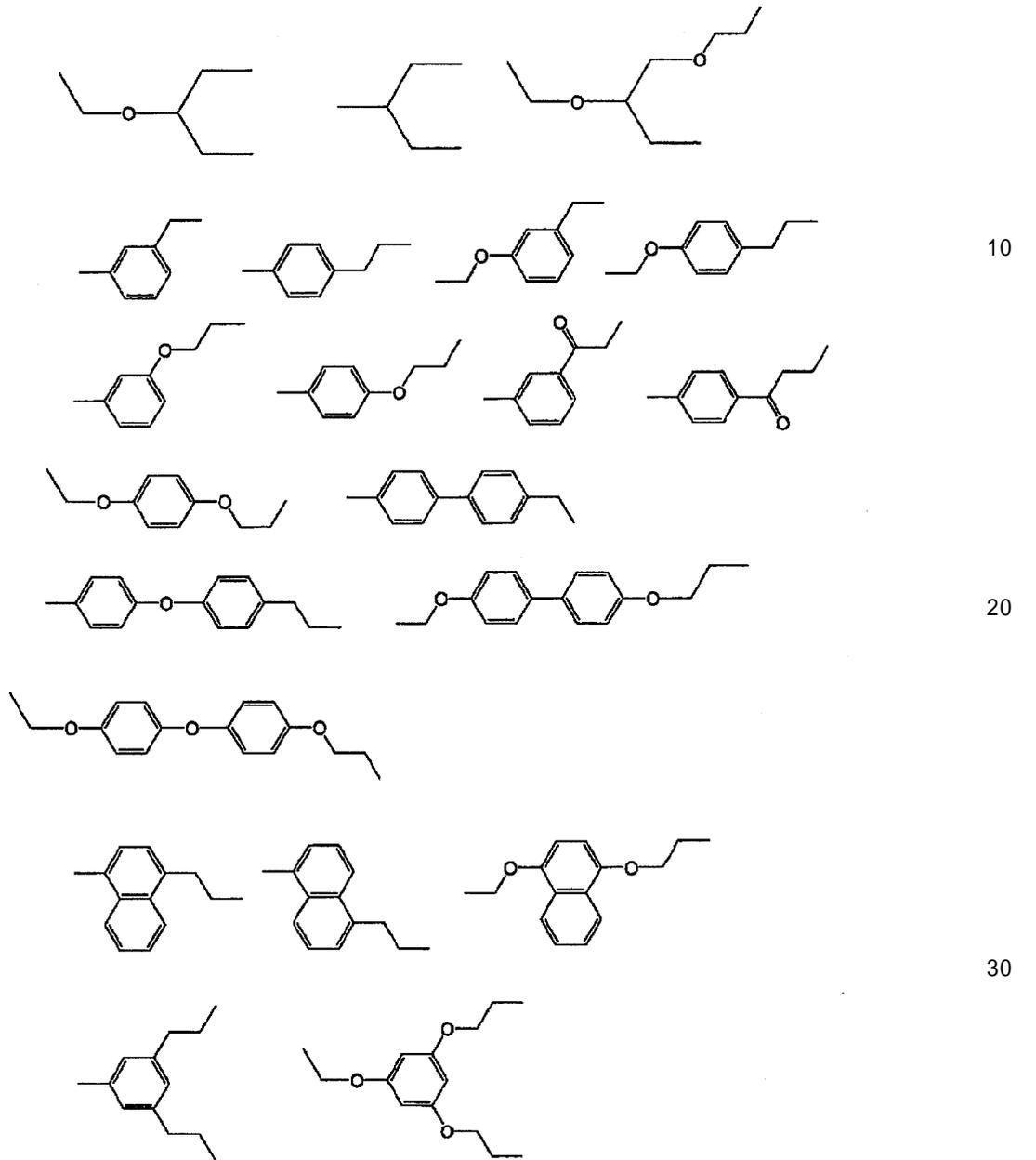


10

20

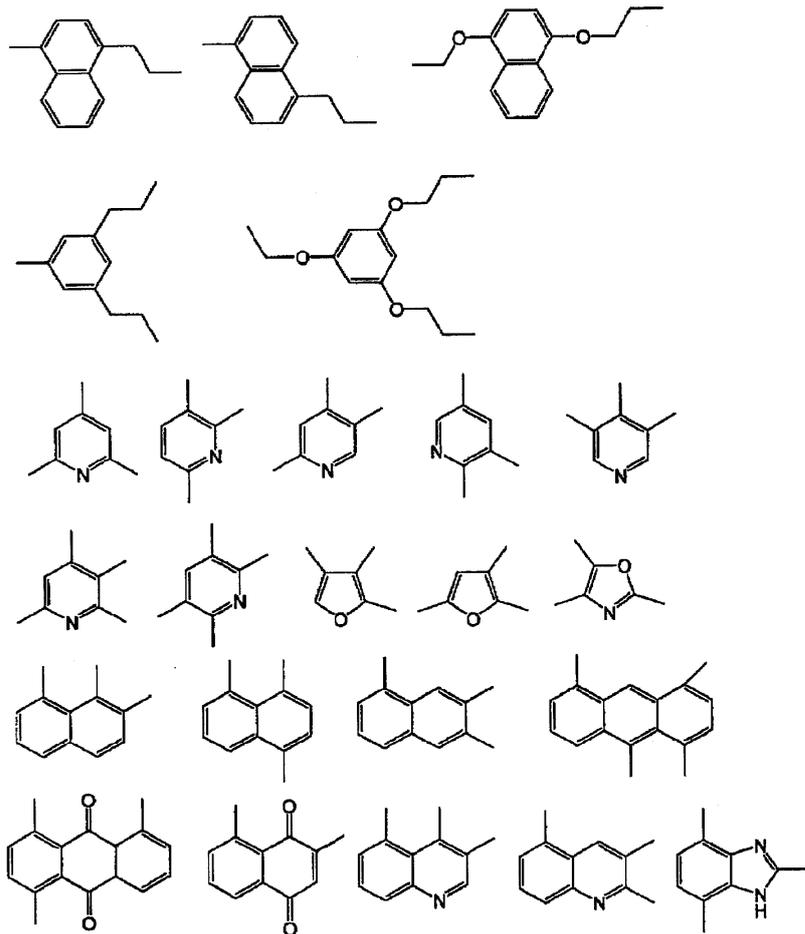
【 0 1 6 6】

【化 5 0】



【 0 1 6 7】

## 【化 5 1】



10

20

## 【0168】

前記一般式(1)中、 $X^{21}$ は、アリーレン基又は炭素原子数1~12のアルキレン基を表す。

30

$X^{21}$ のアリーレン基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6~20の芳香族炭化水素環から2個の水素原子を除いた基が挙げられ、安価に合成可能なことから、炭素数6~10の芳香族炭化水素環から2個の水素原子を除いた基が好ましい。

該アリーレン基として具体的には、たとえばベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン又はピレンから2個の水素原子を除いた基が挙げられ、ベンゼン又はナフタレンから2個の水素原子を除いた基が特に好ましい。

該アリーレン基は、その芳香族炭化水素環における水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等の置換基(水素原子以外の基または原子)で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

40

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

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

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

前記アリーレン基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン化アルキル基としては、

50

前記アリーレン基の置換基として挙げたアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、前記アリーレン基の置換基として挙げたハロゲン原子と同様のものが挙げられる。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特に好ましい。

$X^{21}$  のアルキレン基は、直鎖状又は分枝鎖状であることが好ましい。該アルキレン基の炭素原子数は 1 ~ 12 であり、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましく、1 (メチレン基) が特に好ましく、a 個の Y がいずれもメチレン基であることが最も好ましい。

該アルキレン基は、当該アルキレン基における水素原子の一部または全部が置換基 (水素原子以外の基または原子) で置換されていてもよく、されていなくてもよい。当該アルキレン基の水素原子が置換されていてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

$X^{21}$  としては、上記のなかでも、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基が好ましく、直鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、1 (メチレン基) または 2 (エチレン基) であることが最も好ましい。

#### 【0169】

$X^{22}$  は酸の作用により解裂され得る結合基を表す。

該結合基としては、たとえば、下記一般式 (2) ~ (5) で表される基が挙げられる。



[式 (2) ~ (5) 中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  及び  $R^{104}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖状、分枝鎖状若しくは環状のアルキル基、アリール基、または水素原子を表し、前記アルキル基またはアリール基の水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基またはエポキシ基で置換されていてもよい。 $R^{105}$  は、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖状、分枝鎖状若しくは環状のアルキレン基、アリーレン基、又は単結合を表し、前記アルキレン基またはアリーレン基の水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基またはエポキシ基で置換されていてもよい。]

#### 【0170】

前記一般式 (2) ~ (5) 中、 $R^{101}$  ~  $R^{104}$  において、アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 12 であり、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましく、エチル基、メチル基がより好ましい。

アリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のものが好ましく、たとえばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

前記アルキル基またはアリール基の水素原子を置換していてもよい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。

前記アルキル基またはアリール基の水素原子を置換していてもよいアルコキシ基の炭素原子数は 1 ~ 5 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い。

$R^{101}$ 、 $R^{102}$  は、いずれも水素原子であることが好ましい。

$R^{103}$ 、 $R^{104}$  は、いずれもアルキル基である場合；アルコキシ基とアルキル基である場合；アルコキシ基と水素原子である場合；のいずれかであることが好ましい。

前記一般式 (5) 中、 $R^{105}$  は、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子若しくはエポキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖状、分枝鎖状若しくは環状のアルキレン基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子若しくはエポキシ基で置換されていてもよいアリーレン基、又は単結合を表す。

$R^{105}$  におけるハロゲン原子は、 $R^{101}$  ~  $R^{104}$  におけるハロゲン原子と同様のものが挙げられる。

$R^{105}$  におけるアルコキシ基は、 $R^{101}$  ~  $R^{104}$  におけるアルコキシ基と同様の

10

20

30

40

50

ものが挙げられる。

$R^{105}$ におけるアルキレン基又はアリーレン基は、 $R^{101} \sim R^{104}$ におけるアルキル基又はアリール基からさらに1個の水素原子を除いた基が挙げられる。

なかでも、 $R_5$ は、アルキレン基または単結合であることが好ましい。

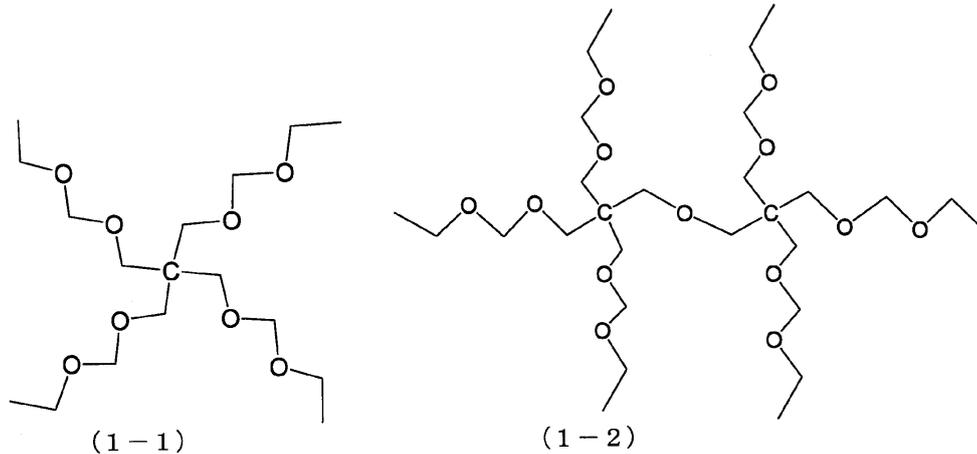
上記一般式(2)~(5)で表される結合基のなかでも、前記一般式(2)で表される結合基、前記一般式(4)で表される結合基が好ましく、前記一般式(2)で表される結合基が最も好ましい。

【0171】

ポリマー(C21)のコア部の好適な具体例を以下に挙げる。

【0172】

【化52】



【0173】

(アーム部)

ポリマー(C21)のアーム部は、前記コア部に結合するポリマー鎖からなるものである。

前記コア部に結合するポリマー鎖は、該コア部の各末端(前記式(1)における $X^{21}$ の $X^{22}$ と反対側の末端)に結合することが好ましい。

該コア部に結合するポリマー鎖は、該コア部において互いに同一であってもよく、異なってもよく、本発明の効果が特に良好なことから、互いに同一であることが好ましい。

前記アーム部を構成するポリマー鎖としては、前記(C1)成分と同様のものが挙げられる。たとえば前記構成単位(a12)および(a32)を有するポリマー鎖の具体例として、下記一般式(P-1)に示される2種の構成単位を含むものが挙げられる。

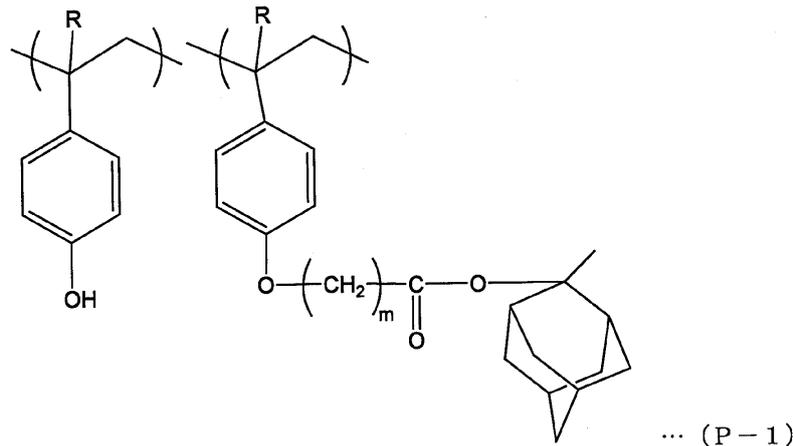
【0174】

10

20

30

## 【化53】



10

[ 式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、mは1～5の整数である。 ]

## 【0175】

ポリマー(C21)の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、1000～1000000が好ましく、1500～500000がより好ましく、1500～500000がさらに好ましく、2000～20000が特に好ましい。また、ポリマー(C21)のアーム部のMnは、300～50000が好ましく、500～10000がより好ましく、500～8000が最も好ましい。また、アーム部を構成する平均構成単位数(平均単量体数)は、2～50量体が好ましく、3～30量体が好ましい。

20

ポリマー(C21)の分散度(Mw/Mn)は、1.01～3.00が好ましく、1.01～2.00がより好ましく、1.01～1.50がさらに好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

30

## 【0176】

(C2)成分は、公知の製造方法(たとえば特開2010-217856号公報に開示されている方法)により合成できる。

たとえば、アーム部が、構成単位(a12)および(a32)からなるポリマー鎖であるポリマー(C21)の製造方法の一例を以下に示す。ただし本発明はこれに限定されるものではない。

まず、ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基を保護基で保護したモノマーをアニオン重合法により重合させて、アーム部を提供するポリマー(以下、ポリマー(a)という)を合成する。次に、上記一般式(1)で表されるコア部を提供する原料としてアニオン重合用カップリング剤を使用し、該アニオン重合用カップリング剤と、ポリマー(a)とを反応させてポリマー(C21')を合成し、該ポリマー(C21')におけるフェノール性水酸基を保護する保護基の全部または一部を脱離させる。その後、該フェノール性水酸基に、酸解離性基を含む置換基を導入する。

40

## 【0177】

<酸発生剤成分(B)>

本発明のレジスト組成物は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、前記(A)成分に該当しない、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という)を含有してもよい。

(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで

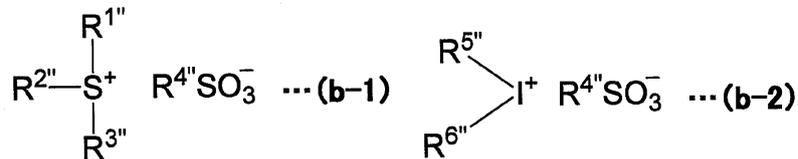
50

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

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

【0178】

【化54】



10

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表し、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  のうちのいずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$  はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 $\text{R}^{4''}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。]

20

【0179】

式 (b-1) 中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  のアリール基としては、炭素数 6 ~ 20 の無置換のアリール基；該無置換のアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換された置換アリール基等が挙げられる。

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

30

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  の置換アリール基における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキシ基 (=O)、アリール基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{6'}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7'}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{8'}$  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*-ブチル基であることが最も好ましい。

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

40

置換アリール基における置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

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

置換アリール基におけるアルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{6'}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7'}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{8'}$  としては、それぞれ、前記式 (a0-0-1) 中の  $\text{R}^2$  の説明で、アルキル基が有していてもよ

50

い非芳香族の置換基として挙げたアルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、 $-C(=O)-O-R^6$ 、 $-O-C(=O)-R^7$ 、 $-O-R^8$ と同様のものが挙げられる。

$R^1$  ~  $R^3$  のアリール基としては、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

#### 【0180】

$R^1$  ~  $R^3$  のアルキル基としては、たとえば、無置換のアルキル基、該無置換のアルキル基の水素原子の一部または全部が置換基で置換された置換アルキル基等が挙げられる。

$R^1$  ~  $R^3$  のアルケニル基としては、たとえば、無置換のアルケニル基、該無置換のアルケニル基の水素原子の一部または全部が置換基で置換された置換アルケニル基等が挙げられる。

無置換のアルキル基としては、前記式 (a0 - 0 - 1) 中の  $R^2$  の説明で挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。なかでも、解像性に優れる点から、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

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

置換アルキル基、置換アルケニル基が有する置換基としては、それぞれ、前記置換アリール基が有する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

#### 【0181】

$R^1$  ~  $R^3$  のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよい。該環は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。また、該環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。たとえば環を形成する2つのうちの一方または両方が環式基 (環状のアルキル基またはアリール基) である場合、それらが結合すると、多環式の環 (縮合環) が形成される。

$R^1$  ~  $R^3$  のうちの2つが結合して環を形成する場合、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。

該環は、環骨格を構成する原子として、 $R^5$  及び  $R^6$  が結合した硫黄原子以外の他のヘテロ原子を有していてもよい。該ヘテロ原子としては、たとえば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等が挙げられる。

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。

#### 【0182】

前記式 (b - 1) で表される化合物のカチオン部の具体例としては、たとえば、トリフェニルスルホニウム、(3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-アダマントキシメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-アダマントキシメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウム、モノフェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルモノメチルスルホニウム、(

10

20

30

40

50

4 - メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4 - メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4 - tert - ブチル)フェニルスルホニウム、ジフェニル(1 - (4 - メトキシ)ナフチル)スルホニウム、ジ(1 - ナフチル)フェニルスルホニウム、1 - フェニルテトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム、1 - フェニルテトラヒドロチオピラニウム、1 - (4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、1 - (4 - メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウム等が挙げられる。

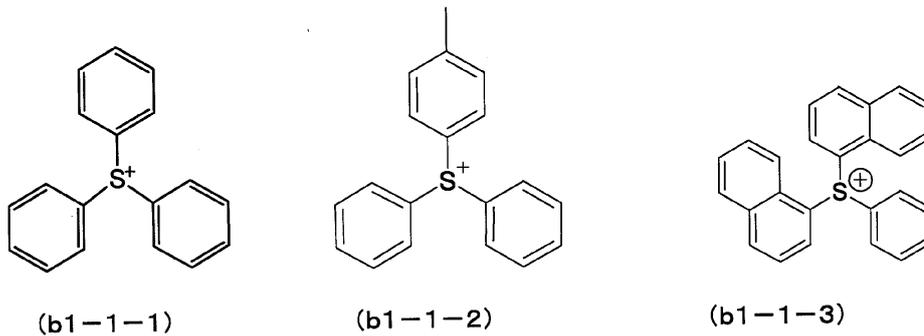
10

【0183】

式(b-1)で表される化合物のカチオン部のなかで好適なものとして具体的には、下記式(b1-1-1)~(b1-1-33)で表されるカチオン部が挙げられる。

【0184】

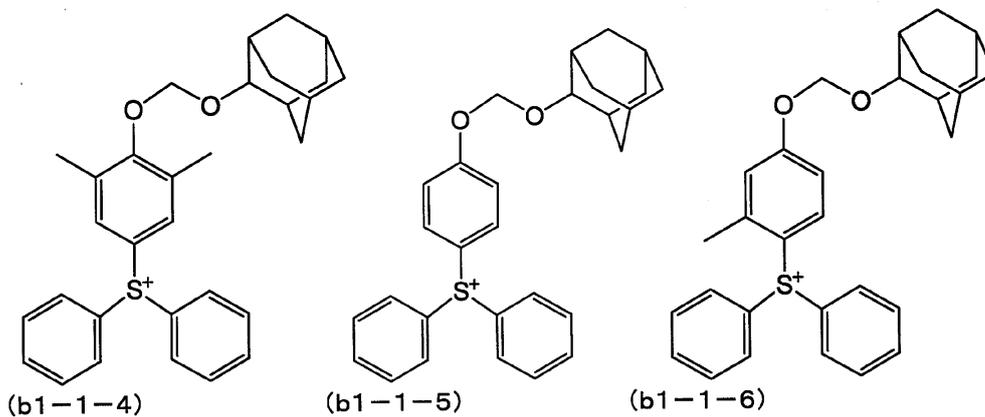
【化55】



20

【0185】

【化56】

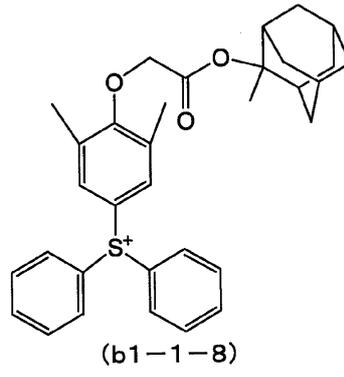
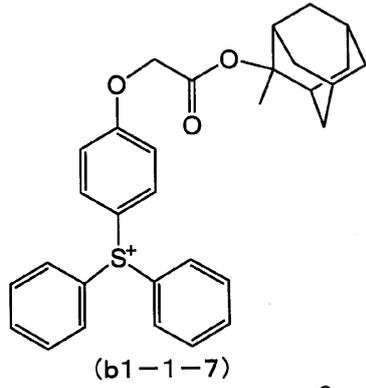


30

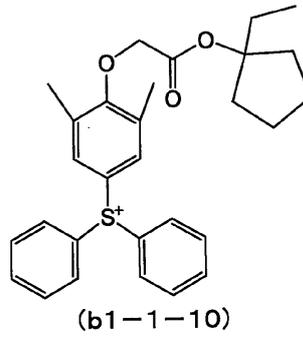
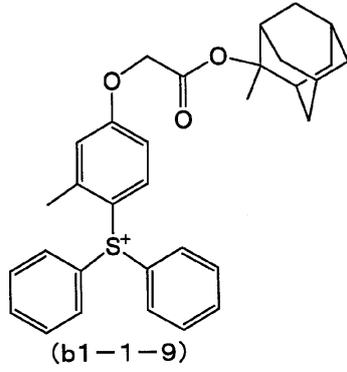
40

【0186】

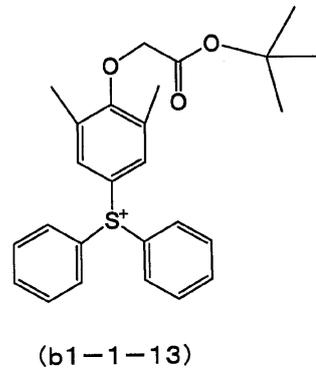
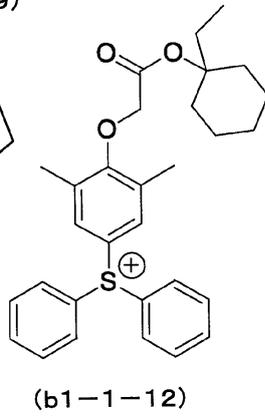
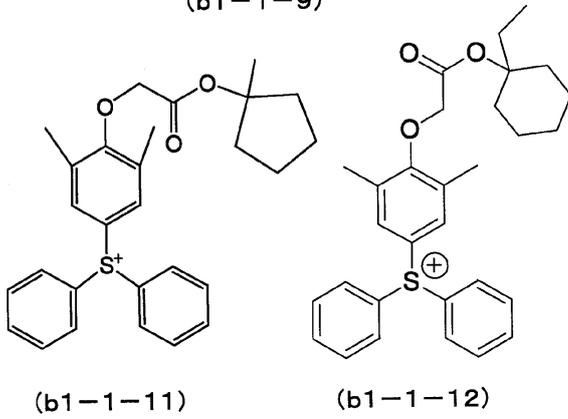
【化57】



10



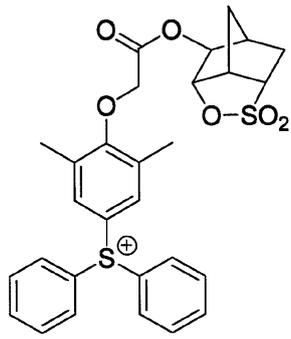
20



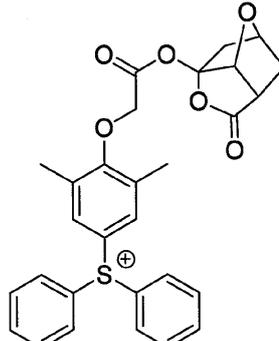
30

【0187】

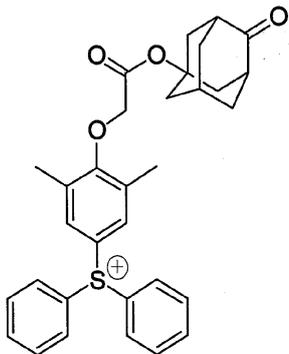
【化58】



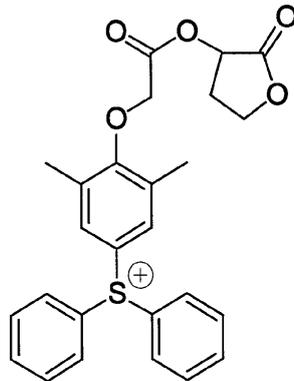
(b1-1-14)



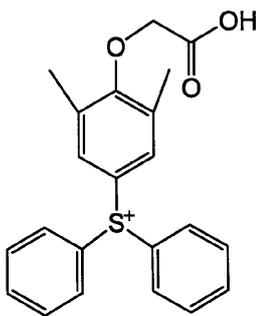
(b1-1-15)



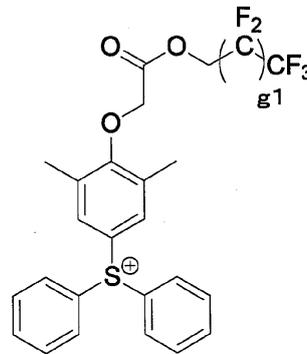
(b1-1-16)



(b1-1-17)



(b1-1-18)

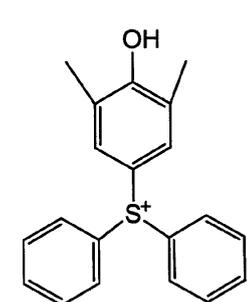


(b1-1-19)

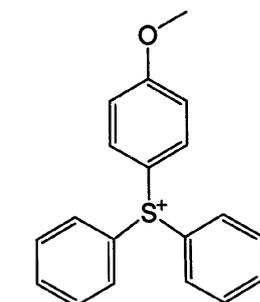
[ 式中、g 1 は繰返し数を示し、1 ~ 5 の整数である。 ]

【0188】

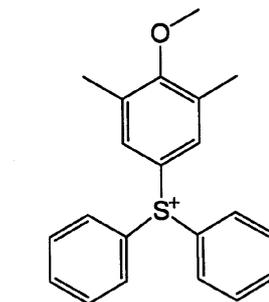
【化59】



(b1-1-20)



(b1-1-21)



(b1-1-22)

【0189】

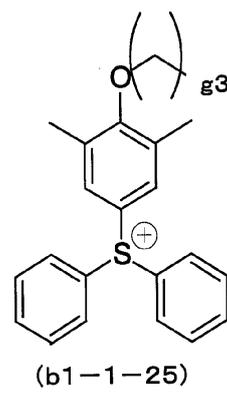
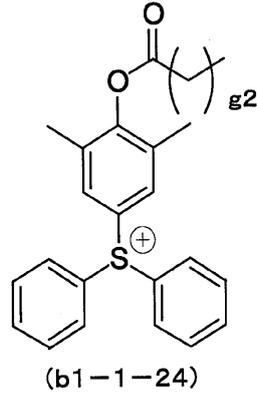
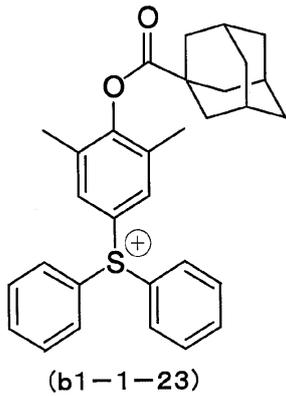
10

20

30

40

【化60】

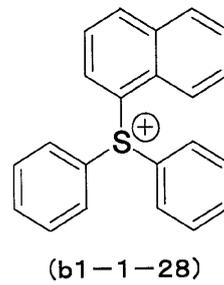
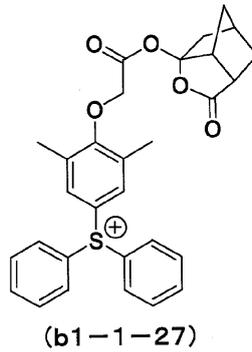
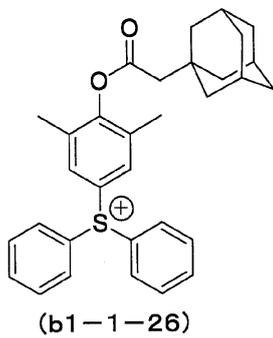


10

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

【0190】

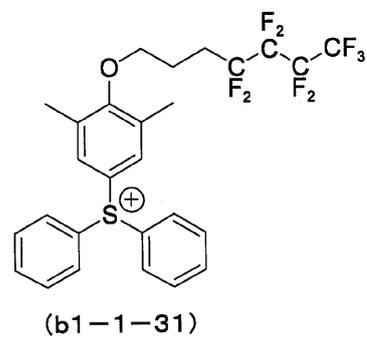
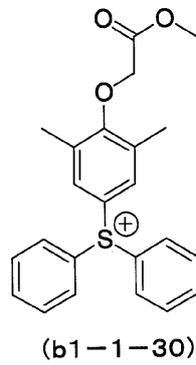
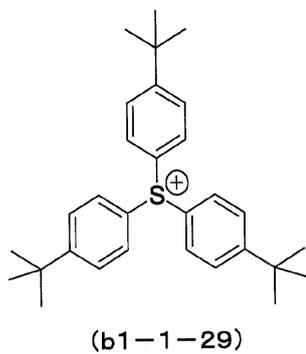
【化61】



20

【0191】

【化62】

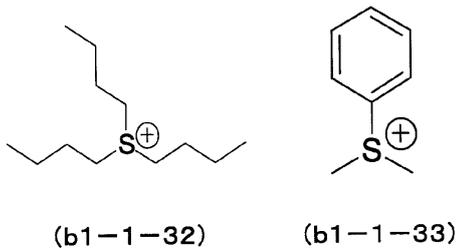


30

40

【0192】

## 【化63】



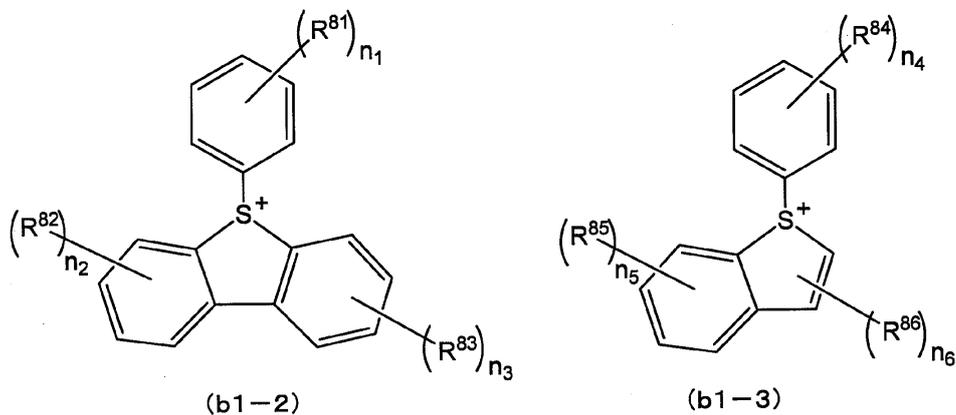
10

## 【0193】

また、前記式 (b-1) で表される化合物のカチオン部において、 $R^{1'}$  ~  $R^{3'}$  のうちのいずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している場合の好ましい具体例として、たとえば、下記式 (b1-2) ~ (b1-5) で表されるカチオン部が挙げられる。

## 【0194】

## 【化64】



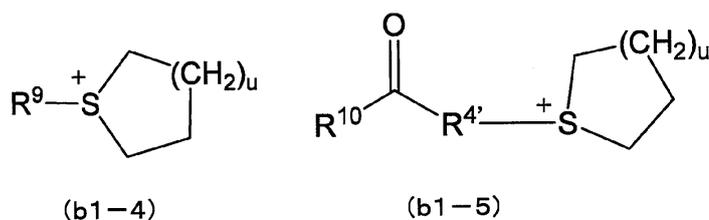
20

30

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

## 【0195】

## 【化65】



40

[ 式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、水酸基であり、 $R^{4'}$  は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 $u$  は 1 ~ 3 の整数である。 ]

## 【0196】

式 (b1-2) ~ (b1-3) 中、 $R^{81}$  ~  $R^{86}$  におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、

50

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

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

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

$R^{81} \sim R^{86}$  に付された符号  $n_1 \sim n_6$  が 2 以上の整数である場合、複数の  $R^{81} \sim R^{86}$  はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

$n_1$  は、好ましくは 0 ~ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 であり、さらに好ましくは 0 である。 10

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

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

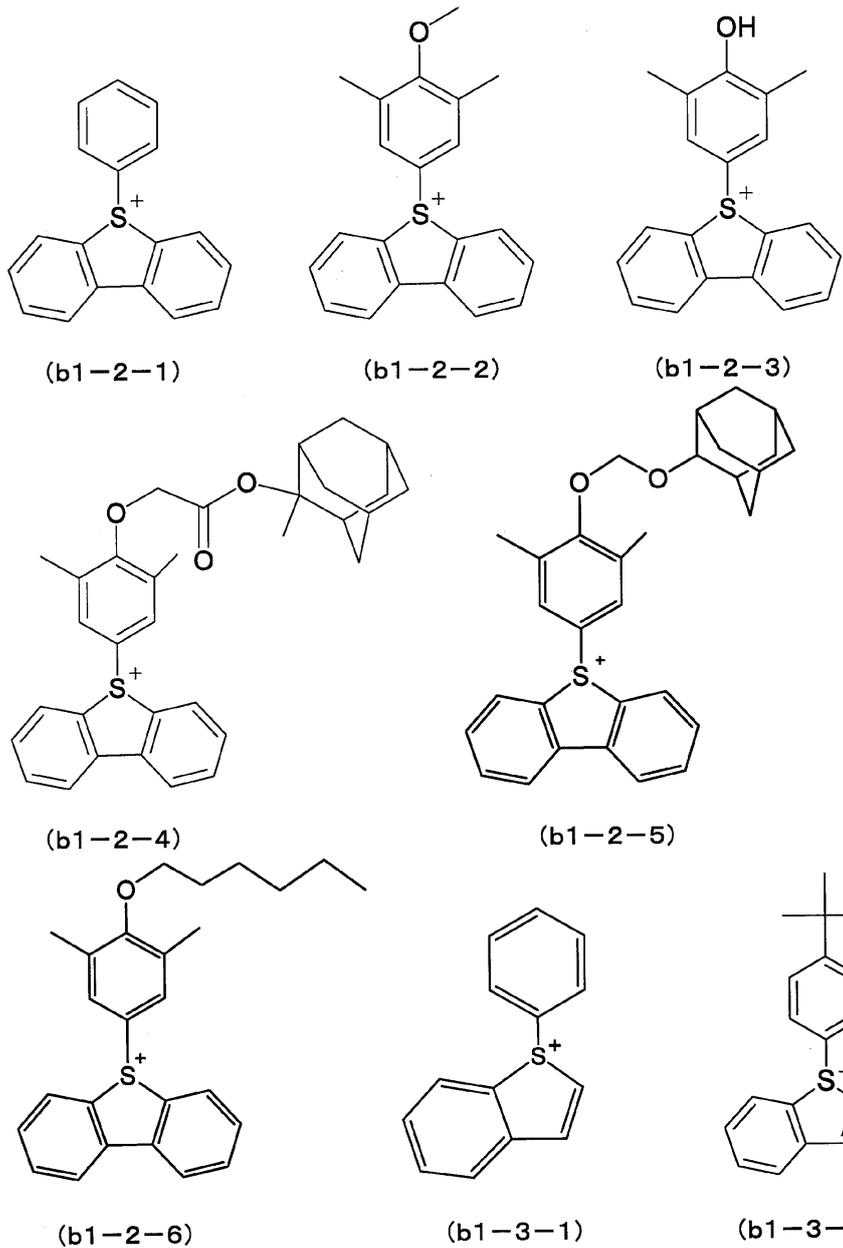
$n_5$  は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

$n_6$  は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

前記式 ( b 1 - 2 ) 又は ( b 1 - 3 ) で表されるカチオンの好適なものとしては、たとえば以下に示すもの等が挙げられる。

【 0 1 9 7 】

## 【化 6 6】



10

20

30

## 【0198】

式(b1-4)~(b1-5)中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。この置換基としては、上記 $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアリール基についての説明のなかで例示した置換アリール基における置換基(アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 、前記一般式: $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$ 中の $R^{56}$ を $R^{56'}$ で置き換えた基等)と同様である。

40

$R^{4'}$ は炭素数1~5のアルキレン基である。

$u$ は1~3の整数であり、1または2が最も好ましい。

前記式(b1-4)または(b1-5)で表されるカチオンの好適なものとしては、たとえば以下に示すもの等が挙げられる。

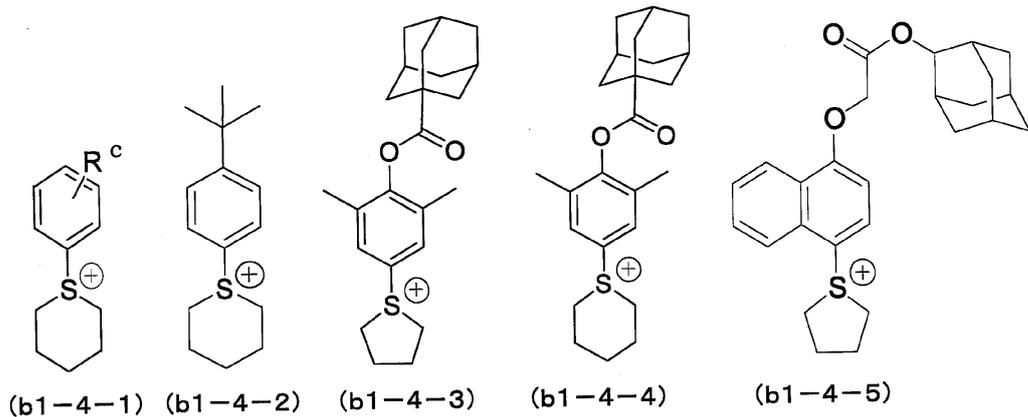
式中、 $R^c$ は、上記置換アリール基についての説明のなかで例示した置換基(アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ

50

基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ )である。

【0199】

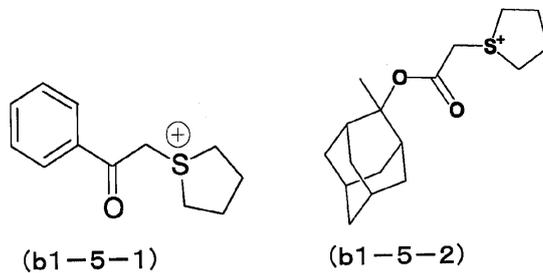
【化67】



10

【0200】

【化68】



20

【0201】

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

30

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

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

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

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

40

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

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

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

前記 $R^{4'}$ において、「置換基を有していてもよい」とは、前記のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部もしくは全部

50

が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていてもよいことを意味する。

R<sup>4</sup>”における置換基の数は、1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

【0202】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式：X<sup>10</sup> - Q<sup>1</sup> - [式中、Q<sup>1</sup>は酸素原子を含む2価の連結基であり、X<sup>10</sup>は置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。]で表される基等が挙げられる。

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

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0203】

X<sup>10</sup> - Q<sup>1</sup> - で表される基において、Q<sup>1</sup>は、酸素原子を含む2価の連結基である。

Q<sup>1</sup>は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

該組み合わせとしては、たとえば、-X<sup>02</sup>-NH-C(=O)-O-R<sup>90</sup>-、-R<sup>91</sup>-O-、-R<sup>91</sup>-O-C(=O)-、-O-C(=O)-R<sup>92</sup>-、-R<sup>91</sup>-O-C(=O)-R<sup>92</sup>-、-C(=O)-O-R<sup>93</sup>-O-C(=O)-等が挙げられる。各式中、X<sup>02</sup>は単結合または2価の連結基であり、R<sup>90</sup>～R<sup>93</sup>はそれぞれ独立にアルキレン基である。

-X<sup>02</sup>-NH-C(=O)-O-R<sup>90</sup>-におけるX<sup>02</sup>は単結合または2価の連結基であり、該連結基としては前記R<sup>1</sup>における2価の連結基と同様のものが挙げられる。

R<sup>90</sup>～R<sup>93</sup>におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基[-CH<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>CH<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。

Q<sup>1</sup>としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、-R<sup>91</sup>-O-、-R<sup>92</sup>-O-C(=O)-または-C(=O)-O-R<sup>93</sup>-O-C(=O)-が好ましい。

【0204】

X<sup>10</sup> - Q<sup>1</sup> - で表される基において、X<sup>10</sup>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。

【0205】

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

10

20

30

40

50

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

#### 【 0 2 0 6 】

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

10

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

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

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

20

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

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

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

#### 【 0 2 0 7 】

X<sup>10</sup> における脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

30

X<sup>10</sup> において、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

X<sup>10</sup> における「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

40

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

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

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

50

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

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

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

#### 【0208】

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

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

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

#### 【0209】

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

ペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

#### 【0210】

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

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

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

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

#### 【0211】

10

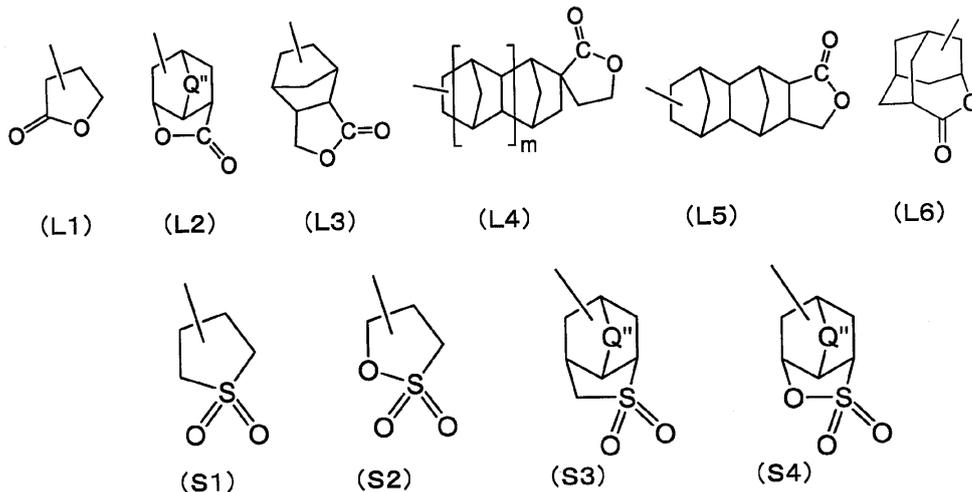
20

30

40

50

## 【化69】



10

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

## 【0212】

20

式中、 $Q''$ 、 $R^{94}$  および  $R^{95}$  におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記  $R^{91}$  ~  $R^{93}$  におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

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

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

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

## 【0213】

30

上記のなかでも、 $X^{10}$  としては、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

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

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基、前記 (L2) ~ (L5)、(S3) ~ (S4) で表される基等が好ましい。

40

## 【0214】

また、 $X^{10}$  は、リソグラフィ特性、レジストパターン形状がより向上することから、極性部位を有するものが特に好ましい。

極性部位を有するものとしては、たとえば、上述した  $X^{10}$  の脂肪族環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基、すなわち、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$  (H がアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$  等、で置換されたものが挙げられる。

## 【0215】

上記のなかでも、 $R^{4''}$  は、置換基として  $X^{10}-Q^1-$  を有することが好ましい。こ

50

の場合、 $R^4$  としては、 $X^{10} - Q^1 - Y^1 -$  [ 式中、 $Q^1$  および  $X^{10}$  は前記と同じであり、 $Y^1$  は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基である。 ] で表される基が好ましい。

$X^{10} - Q^1 - Y^1 -$  で表される基において、 $Y^1$  のアルキレン基としては、前記  $Q^1$  で挙げたアルキレン基のうち炭素数 1 ~ 4 のものと同様のものが挙げられる。

$Y^1$  のフッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

$Y^1$  として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、  
 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2$  10  
 $CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF$   
 $_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2$   
 $CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)(CF_2CF_3)$   
 $-$ ； $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$   
 $-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CF_3)-$   
 $-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)C$   
 $H_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH(CF_3)-$ 、  
 $-C(CF_3)_2CH_2-$ ； $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、  
 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2$  20  
 $CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH$   
 $_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2$   
 $CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)$   
 $-$  等が挙げられる。

#### 【0216】

$Y^1$  としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF$   
 $(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$   
 $-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)$  30  
 $_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ ； $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2C$   
 $F_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ ； $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF$   
 $_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2-$  等を挙げることができる。

これらの中でも、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、又は  $CH$   
 $_2CF_2CF_2-$  が好ましく、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$  又は  $-CF_2CF_2CF_2-$   
 $-$  がより好ましく、 $-CF_2-$  が特に好ましい。

#### 【0217】

前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。 40

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

#### 【0218】

前記式 (b-2) 中、 $R^5$  ~  $R^6$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。

また、リソグラフィ特性とレジストパターン形状がより向上することから、 $R^5$  ~  $R^6$  のうち、少なくとも 1 つはアリール基であることが好ましく、 $R^5$  ~  $R^6$  のいずれもアリール基であることがより好ましい。

$R^5$  ~  $R^6$  のアリール基としては、 $R^1$  ~  $R^3$  のアリール基と同様のものが挙げられる。 50

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

R<sup>5</sup> " ~ R<sup>6</sup> " のアルケニル基としては、R<sup>1</sup> " ~ R<sup>3</sup> " のアルケニル基と同様のものが挙げられる。

これらの中でも、R<sup>5</sup> " ~ R<sup>6</sup> " は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

前記式 ( b - 2 ) で表される化合物におけるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ビス ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) ヨードニウム等が挙げられる。

前記式 ( b - 2 ) 中の R<sup>4</sup> " としては、上記式 ( b - 1 ) における R<sup>4</sup> " と同様のものが挙げられる。

【 0 2 1 9 】

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

10

20

30

40

50

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

【 0 2 2 0 】

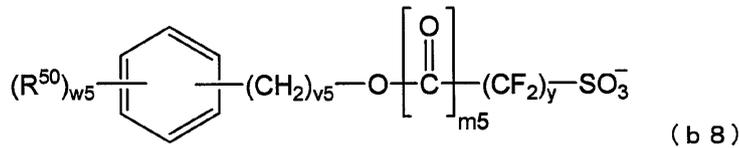
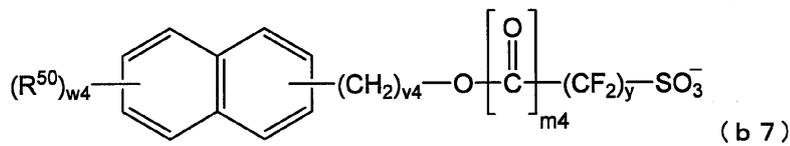
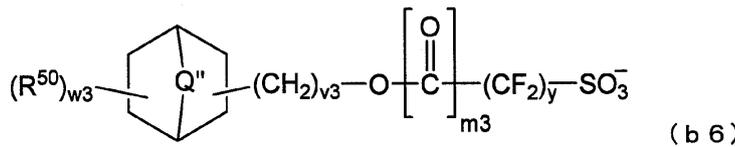
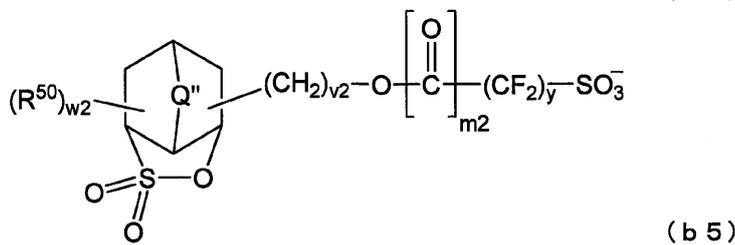
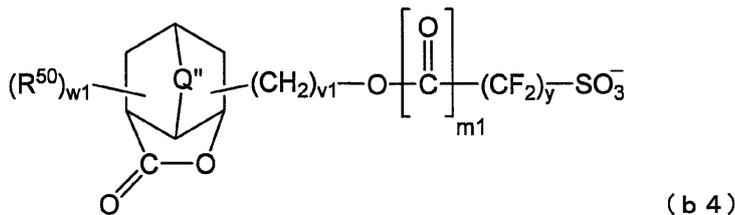
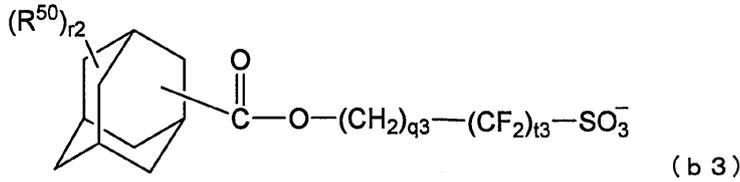
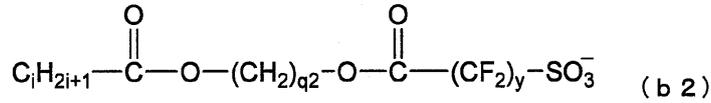
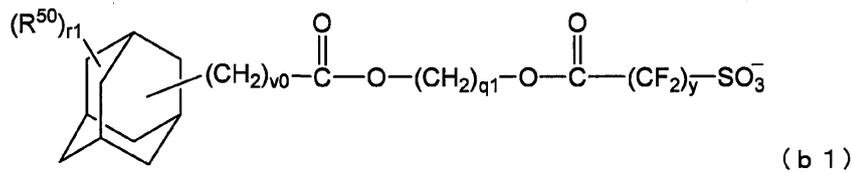
また、これらのオニウム塩のアニオン部を、メタンスルホネート、n - プロパンスルホネート、n - ブタンスルホネート、n - オクタンスルホネート、1 - アダマンタンスルホネート、2 - ノルボルナンスルホネート等のアルキルスルホネート; d - カンファー - 10 - スルホネート等の置換アルキルスルホネート; ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート等の芳香族スルホネートにそれぞれ置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【 0 2 2 1 】

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

【 0 2 2 2 】

## 【化70】



[ 式中、 $y$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $q_1 \sim q_2$  はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、 $q_3$  は 1 ~ 12 の整数であり、 $t_3$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$  はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $i$  は 1 ~ 20 の整数であり、 $R^{50}$  は置換基であり、 $m_1 \sim m_5$  はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $v_0 \sim v_5$  はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_5$  はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $Q''$  は前記と同じである。 ]

## 【0223】

$R^{50}$  の置換基としては、前記  $X^{10}$  において、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

$R^{50}$  に付された符号 ( $r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_5$ ) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の  $R^{50}$  はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

## 【0224】

10

20

30

40

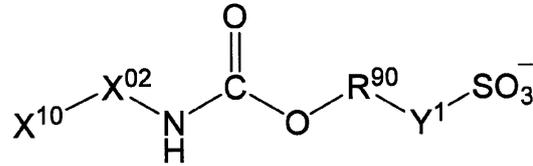
50

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記式 (b 9) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

式 (b 9) 中、 $X^{10}$ 、 $Y^1$  はそれぞれ、前記  $R^4$  の説明で挙げた  $X^{10} - Q^1 - Y^1$  における  $X^{10}$ 、 $Y^1$  と同様である。 $X^{02}$ 、 $R^{90}$  はそれぞれ、 $Q^1$  の説明で挙げた  $-X^{02} - NH - C(=O) - O - R^{90} -$  における  $X^{02}$ 、 $R^{90}$  と同様である。

【0225】

【化71】



… (b 9)

10

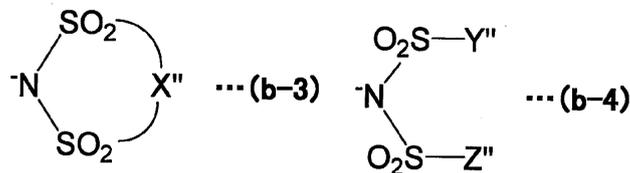
[ 式中、 $X^{10}$ 、 $X^{02}$ 、 $R^{90}$ 、 $Y^1$  はそれぞれ前記と同じである。 ]

【0226】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) において、アニオン部 ( $R^4$   $\text{SO}_3^-$ ) を下記一般式 (b - 3) 又は (b - 4) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は前記式 (b - 1) 又は (b - 2) におけるカチオン部と同様)。

【0227】

【化72】



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

【0228】

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

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

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

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

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

【0229】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b - 1) 又は (b - 2) において、アニオン部 ( $R^4$   $\text{SO}_3^-$ ) を、 $R^a - \text{COO}^-$  [ 式中、 $R^a$  はアルキル基又はフッ

30

40

50

素化アルキル基である。]に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる（カチオン部は前記式（b-1）又は（b-2）におけるカチオン部と同様）。

前記式中、 $R^a$ としては、前記 $R^4$ と同様のものが挙げられる。

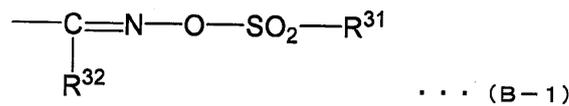
上記「 $R^a - COO^-$ 」の具体例としては、たとえばトリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1-アダマンタンカルボン酸イオン等が挙げられる。

【0230】

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

【0231】

【化73】



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

【0232】

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

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

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

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

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

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

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

【0233】

10

20

30

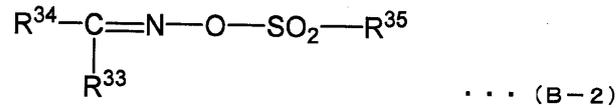
40

50

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

【 0 2 3 4 】

【 化 7 4 】

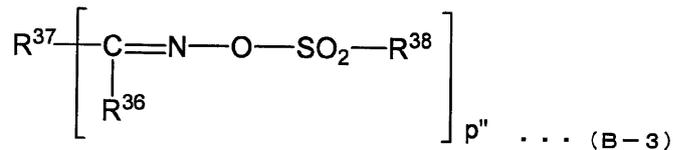


10

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

【 0 2 3 5 】

【 化 7 5 】



20

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

【 0 2 3 6 】

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

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

30

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

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

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

40

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

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

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

50

くは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【0237】

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

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

$R^{38}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 $R^{35}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p"は、好ましくは2である。

【0238】

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

また、特開平9-208554号公報(段落[0012]~[0014]の[化18])

10

20

30

40

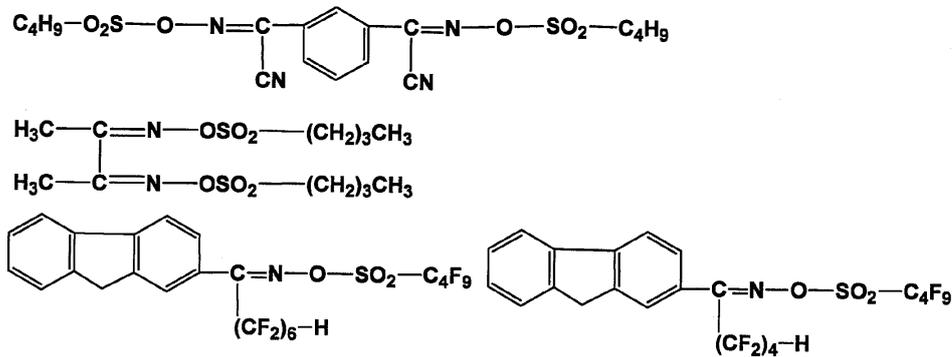
50

～ [化19] ) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第04/074242号パンフレット(65～85頁目のExample 1～40) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0239】

【化76】



10

【0240】

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

20

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

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

30

【0241】

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

本発明のレジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分および(C)成分の合計((C)成分を含有しない場合は(A)成分のみの含有量)100質量部に対し、0～60質量部が好ましく、0～40質量部がより好ましく、0～10質量部がさらに好ましい。40質量部以下であると、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際に、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。特に10質量部以下とすることで、OoB光に対するリソグラフィ特性の低下の抑制と高感度化とのバランスをとることができる。

40

【0242】

<その他の任意成分>

本発明のレジスト組成物が、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型レジストパターンを形成するレジスト組成物で

50

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

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

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

酸解離性基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

#### 【0243】

本発明のレジスト組成物は、さらに、前記(A)~(C)成分に該当しない含窒素有機化合物成分(D)(以下、(D)成分という。)を含有してもよい。

(D)成分としては、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(A)成分や(B)成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良い。たとえば脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられ、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~20であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニアNH<sub>3</sub>の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)、環式アミン等が挙げられる。

前記アルキルアミンが有するアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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

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

10

20

30

40

50

記モノシクロアルカンとして、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、前記ポリシクロアルカンとして、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

前記アルキルアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デカニルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；が挙げられる。

10

前記アルキルアルコールアミンが有するヒドロキシアルキル基におけるアルキル基としては、前記アルキルアミンが有するアルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記アルキルアルコールアミンの具体例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等が挙げられる。

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

20

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

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

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

30

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

(D)成分はいずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分および(C)成分の合計((C)成分を含有しない場合は(A)成分のみの含有量)100質量部に対して、通常、0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

40

#### 【0244】

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

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

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙

50

げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

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

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

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

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

( E ) 成分としては、サリチル酸が特に好ましい。

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

( E ) 成分は、( A ) 成分および ( C ) 成分の合計 ( ( C ) 成分を含有しない場合は ( A ) 成分のみの含有量 ) 100 質量部に対して、通常、0.01 ~ 5.0 質量部の範囲で用いられる。

#### 【 0 2 4 5 】

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

#### 【 0 2 4 6 】

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

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

例えば、 - ブチロラクトン等のラクトン類；

アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル - n - ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2 - ヘプタノンなどのケトン類；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；

エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体 [ これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( P G M E A )、プロピレングリコールモノメチルエーテル ( P G M E ) が好ましい ] ；

ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル ( E L )、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；

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

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

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

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。たとえば極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。また、極性溶剤としてPGMEおよびシクロヘキサノンを含む場合は、PGMEA：（PGME＋シクロヘキサノン）の質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

10

また、（S）成分として、その他には、PGMEA、EL、または前記PGMEAと極性溶剤との混合溶媒と、 $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶媒も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

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

#### 【0247】

上記本発明のレジスト組成物、および該レジスト組成物中に配合されている（A1）成分は、従来知られていない新規なものである。

（A1）成分に対してEUV露光またはEB露光を行うと、前記構成単位（a0）から酸が発生する。そのため、（A1）成分は、EUV用またはEB用の化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として利用できる。また、（A1）成分は、単独でも膜（レジスト膜）を形成し得る樹脂成分であり、かつ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化することから、レジスト組成物の基材成分としても機能する。そのため、（A1）成分は、単独でもEUV用またはEB用の化学増幅型レジスト組成物を構成し得る。つまり、（A1）成分に対してEUV露光またはEB露光を行うと、構成単位（a0）から発生した酸の作用により、当該（A1）成分全体の現像液に対する溶解性が変化する。そのため、（A1）成分のみから構成される膜であっても、選択的露光を行い、現像を行うことでレジストパターンを形成できる。

20

また、本発明のレジスト組成物は、EUV露光またはEB露光によりレジストパターンを形成する際の感度や解像性が良好で、しかも、形成されるレジストパターンの形状が、ラフネスが少なく、断面形状の矩形性が高い（パターン側壁の垂直性が高い）良好なものである。

30

本発明においては、酸発生部位を含む構成単位（a0）が樹脂成分中に導入されることによってレジスト膜中での酸発生部位の分布が均一化すること、構成単位（a0）が有するカチオン部が芳香族性を有さないため、DUV領域（波長150～350nm）の光を吸収しにくく、EUV露光時のOoB光に含まれるDUV領域の光が未露光部に入射することによる悪影響（未露光部での酸の発生やそれに伴う現像液溶解性の変化等）が抑制されること、等が相乗的に作用していると考えられる。なお、DUV領域では、酸発生成分の分解は、カチオン部位の光吸収に起因するため、本発明において、構成単位（a0）における酸発生部位のカチオン部が芳香族性を有さず、DUV領域の光に対する透明性が高いことが重要となる。

40

#### 【0248】

##### レジストパターン形成方法

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜をEUVまたはEBにより露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に前記本発明のレジスト組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理を、たとえば80～150の温度条件に

50

て40～120秒間、好ましくは60～90秒間施してレジスト膜を形成する。

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

次に、前記レジスト膜を現像処理する。

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

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

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

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

#### 【0249】

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

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

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。

#### 【0250】

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

#### 【0251】

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

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

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ露光されるレジスト膜の有する屈

10

20

30

40

50

折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のものが好ましく、80～160のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

10

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

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

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

20

#### 【0252】

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

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

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

30

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

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

#### 【0253】

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

40

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おいて実施でき、該方法としてはたとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出しつづける方法(回転塗布法)、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、支持体表面

50

にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

【0254】

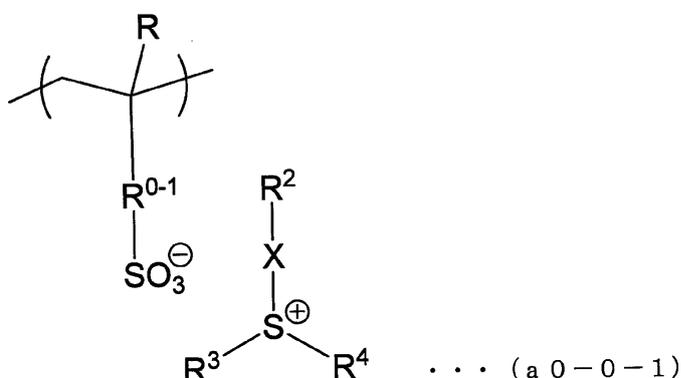
高分子化合物

本発明の高分子化合物は、下記一般式（a0-0-1）で表される構成単位（a0）を有する。

本発明の高分子化合物についての説明は、前記本発明のレジスト組成物の（A1）成分についての説明と同じである。

【0255】

【化77】



10

20

[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；R<sup>0-1</sup> は単結合または 2 価の連結基であり；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に、非芳香族の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成していてもよく；X は、非芳香族の 2 価の連結基または単結合である。 ]

【実施例】

【0256】

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

本実施例では、化学式中に（01）と表示される化合物を「化合物（01）」と記載し、他の式で表される化合物についても同様に記載する。

NMR による分析において、<sup>1</sup>H-NMR の内部標準および <sup>13</sup>C-NMR の内部標準はテトラメチルシラン（TMS）である。<sup>19</sup>F-NMR の内部標準はヘキサフルオロベンゼンである（但し、ヘキサフルオロベンゼンのピークを -160 ppm とした）。

後述するポリマー合成例で用いたモノマーのうち、化合物（01）は以下のモノマー合成例 1 で合成した。化合物（02）～（05）も同様に合成した。

【0257】

[モノマー合成例：化合物（01）の合成]

ナスフラスコへ化合物 A（2.8 g）、化合物 B（3.8 g）、ジクロロメタン（26 g）及び純水（26 g）を添加し、室温で 30 分攪拌した。その後ジクロロメタン層を 1% 塩酸水で洗浄し、さらに中性になるまで純水（26 g）で水洗を繰り返し、有機層を減圧下で濃縮することにより化合物（01）を白色固体として 4.7 g 得た。

得られた化合物は NMR 測定を行い、以下の結果より構造を同定した。

<sup>1</sup>H-NMR（400 MHz，DMSO-d<sub>6</sub>）：（ppm）= 6.1（s，1H，CH<sub>2</sub>=C），5.74（s，1H，CH<sub>2</sub>=C），4.58 - 4.67（t，2H，CH<sub>2</sub>），1.89（s，3H，CH<sub>3</sub>）。

<sup>19</sup>F-NMR（376 MHz，DMSO-d<sub>6</sub>）：（ppm）= -111.3

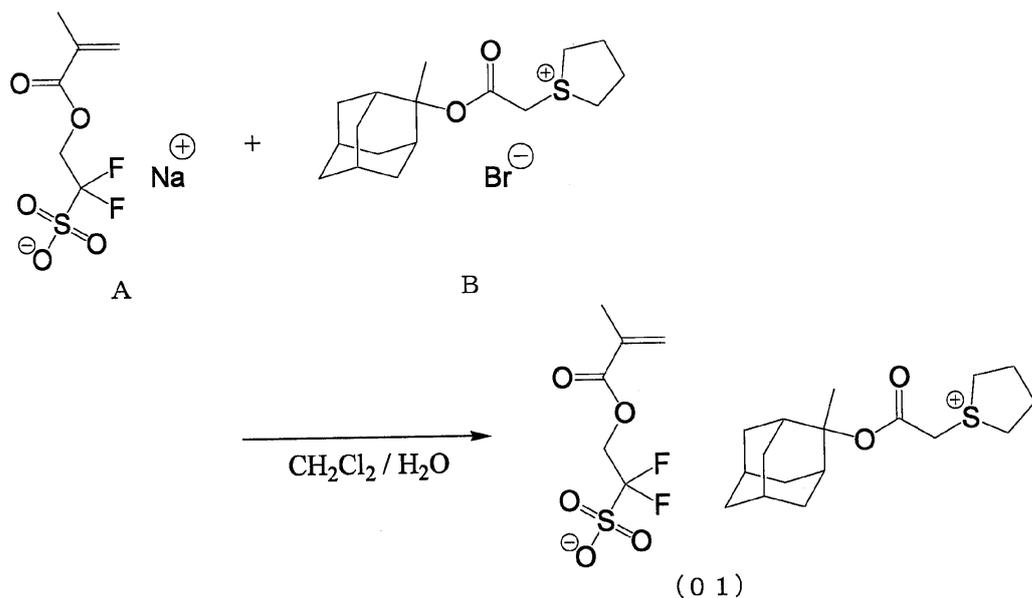
【0258】

30

40

50

## 【化78】



10

## 【0259】

[ポリマー合成例1：高分子化合物1の合成]

20

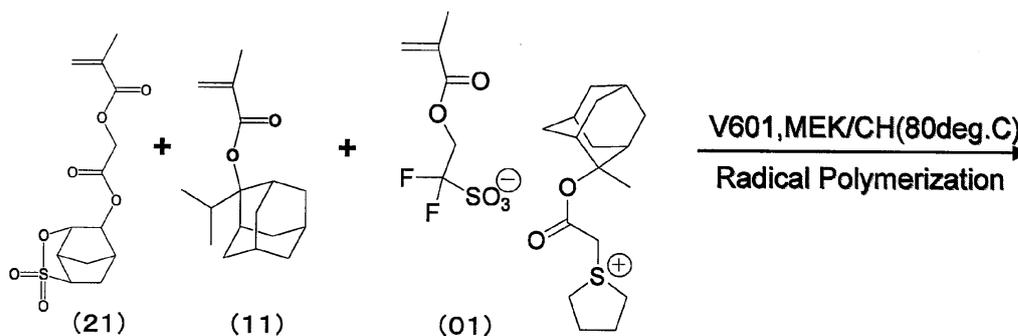
温度計、還流管、窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコに、19.86 g (62.79 mmol) の化合物(21)、31.77 g (121.09 mmol) の化合物(11)、8.37 g (15.95 mmol) の化合物(01)を入れ、79.53 g のメチルエチルケトン(MEK)/シクロヘキサノン(CH)混合溶媒に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を29.97 mmol 添加し溶解させた。これを、80 に加熱した42.28 g のMEKに、窒素雰囲気下、4時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、メタノールにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物1を35.47 g 得た。

30

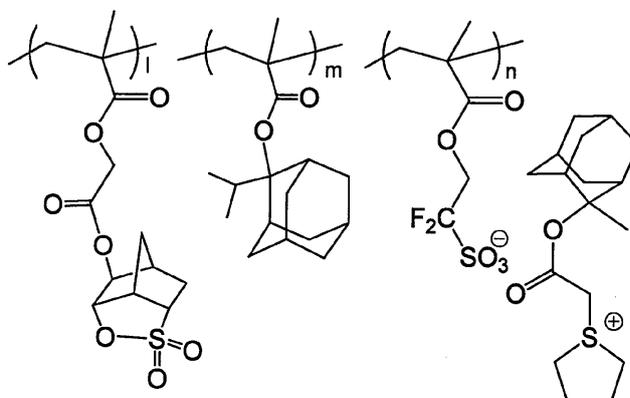
この高分子化合物について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は4,300であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.87であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m/n = 45.9/44.0/10.1であった。

## 【0260】

## 【化79】



10



高分子化合物1

20

## 【0261】

## [ポリマー合成例2：高分子化合物2の合成]

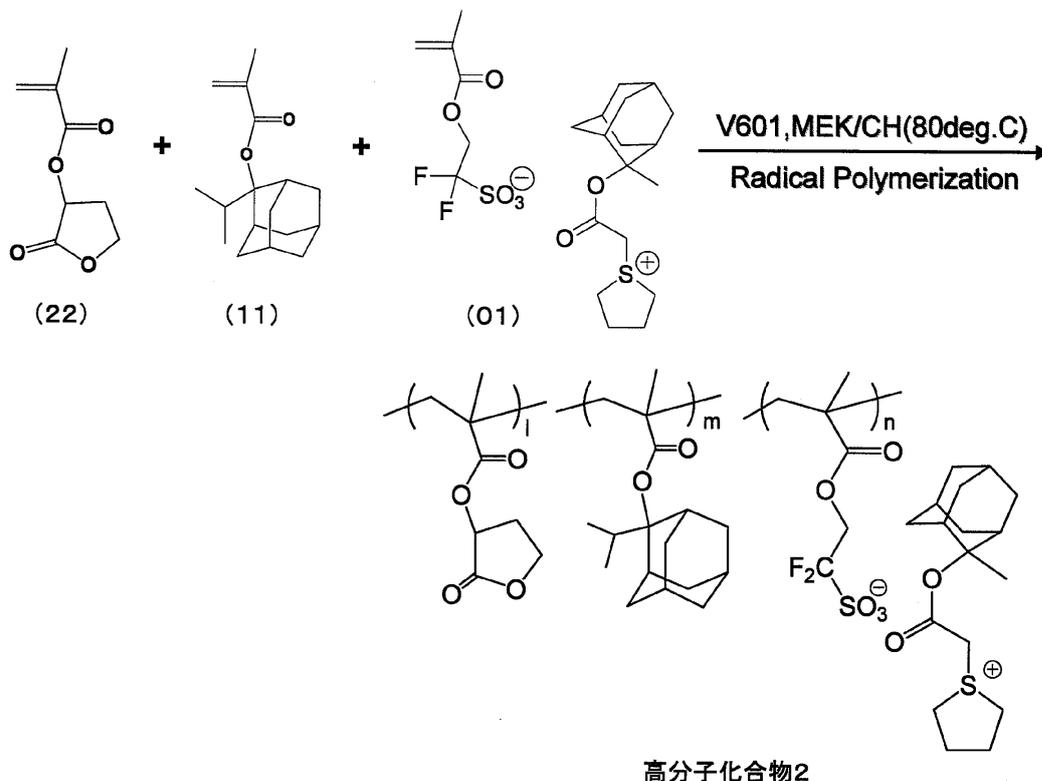
モノマーとして13.99g(82.21mmol)の化合物(22)、36.42g(138.79mmol)の化合物(11)、9.59g(18.28mmol)の化合物(01)を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)の添加量を35.90mmolとした以外は前記ポリマー合成例1と同様にして、目的物である高分子化合物2を35.47g得た。

30

この高分子化合物について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は4,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.89であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz  $^{13}\text{C}$ -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=45.2/44.4/10.4であった。

## 【0262】

## 【化 8 0】



10

20

## 【 0 2 6 3】

## [ ポリマー合成例 3 : 高分子化合物 4 の合成 ]

モノマーとして 21.43 g (82.21 mmol) の化合物 (21)、34.29 g (130.68 mmol) の化合物 (11)、4.28 g (8.15 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 30.99 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 4 を 37.50 g 得た。

30

高分子化合物 4 の構造式は、前記高分子化合物 1 と同じである。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 3,800 であり、分子量分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 1.95 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz <sup>13</sup>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 = 48.1/46.5/5.4 であった。

## 【 0 2 6 4】

## [ ポリマー合成例 4 : 高分子化合物 5 の合成 ]

モノマーとして 18.36 g (58.03 mmol) の化合物 (21)、29.36 g (111.91 mmol) の化合物 (11)、12.28 g (23.41 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 29.00 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 5 を 32.82 g 得た。

40

高分子化合物 5 の構造式は、前記高分子化合物 1 と同じである。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 4,400 であり、分子量分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 1.86 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz <sup>13</sup>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 = 42.4/42.9/14.7 であった。

## 【 0 2 6 5】

50

## [ ポリマー合成例 5 : 高分子化合物 6 の合成 ]

モノマーとして 16.91 g ( 53.47 mmol ) の化合物 ( 21 )、27.06 g ( 103.12 mmol ) の化合物 ( 11 )、16.03 g ( 30.55 mmol ) の化合物 ( 01 ) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル ( V - 601 ) の添加量を 28.07 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 6 を 36.08 g 得た。

高分子化合物 6 の構造式は、前記高分子化合物 1 と同じである。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 ( Mw ) は 4,500 であり、分子量分散度 ( Mw / Mn ) は 1.87 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル ( 600 MHz  $^{13}\text{C}$  - NMR ) により求められた共重合組成比 ( 構造式中の各構成単位の割合 ( モル比 ) ) は、1 / m / n = 39.9 / 40.6 / 19.5 であった。

10

## 【 0266 】

## [ ポリマー合成例 6 : 高分子化合物 7 の合成 ]

モノマーとして 19.86 g ( 62.79 mmol ) の化合物 ( 21 )、31.77 g ( 121.09 mmol ) の化合物 ( 11 )、8.37 g ( 15.95 mmol ) の化合物 ( 01 ) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル ( V - 601 ) の添加量を 13.99 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 7 を 36.96 g 得た。

高分子化合物 7 の構造式は、前記高分子化合物 1 と同じである。

20

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 ( Mw ) は 7,600 であり、分子量分散度 ( Mw / Mn ) は 2.00 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル ( 600 MHz  $^{13}\text{C}$  - NMR ) により求められた共重合組成比 ( 構造式中の各構成単位の割合 ( モル比 ) ) は、1 / m / n = 45.1 / 44.2 / 10.7 であった。

## 【 0267 】

## [ ポリマー合成例 7 : 高分子化合物 8 の合成 ]

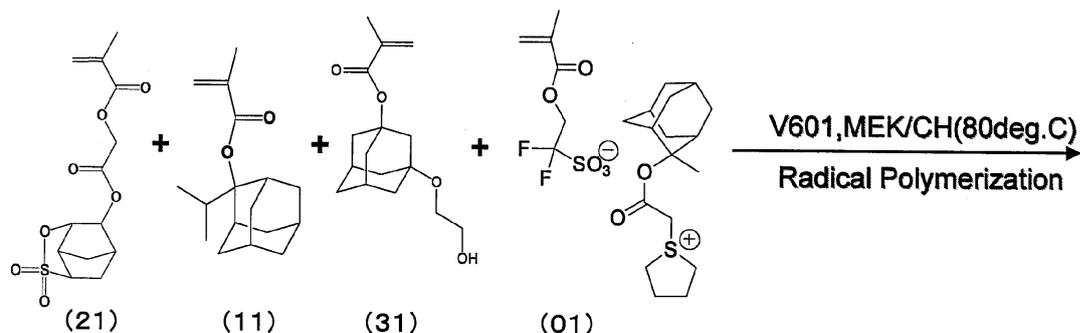
モノマーとして 17.34 g ( 54.82 mmol ) の化合物 ( 21 )、27.74 g ( 105.72 mmol ) の化合物 ( 11 )、10.54 g ( 37.59 mmol ) の化合物 ( 31 )、4.38 g ( 8.35 mmol ) の化合物 ( 01 ) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル ( V - 601 ) の添加量を 30.86 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 8 を 33.73 g 得た。

30

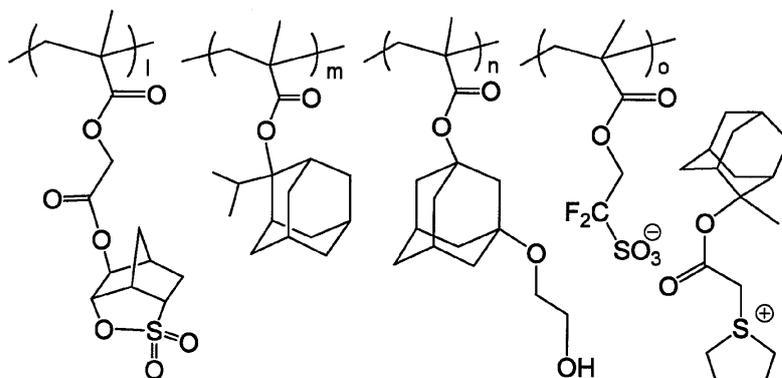
この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 ( Mw ) は 4,400 であり、分子量分散度 ( Mw / Mn ) は 1.91 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル ( 600 MHz  $^{13}\text{C}$  - NMR ) により求められた共重合組成比 ( 構造式中の各構成単位の割合 ( モル比 ) ) は、1 / m / n / o = 37.5 / 37.8 / 19.7 / 5.0 であった。

## 【 0268 】

## 【化 8 1】



10



高分子化合物8

20

## 【 0 2 6 9 】

[ ポリマー合成例 8 : 高分子化合物 9 の合成 ]

モノマーとして 16.23 g (51.32 mmol) の化合物 (21)、25.97 g (98.97 mmol) の化合物 (11)、9.25 g (32.99 mmol) の化合物 (31)、8.55 g (16.29 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 29.94 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 9 を 32.40 g 得た。

30

高分子化合物 9 の構造式は、前記高分子化合物 8 と同じである。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 ( $M_w$ ) は 4,400 であり、分子量分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 1.92 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $1/m/n/o = 36.3/36.0/17.9/9.8$  であった。

## 【 0 2 7 0 】

[ ポリマー合成例 9 : 高分子化合物 10 の合成 ]

モノマーとして 14.98 g (47.35 mmol) の化合物 (21)、23.96 g (91.32 mmol) の化合物 (11)、8.53 g (30.44 mmol) の化合物 (31)、12.53 g (23.87 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 28.95 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 10 を 31.44 g 得た。

40

高分子化合物 10 の構造式は、前記高分子化合物 8 と同じである。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 ( $M_w$ ) は 4,100 であり、分子量分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 1.87 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $1/m/n/o = 34.6/33.7/16.3/15.4$  であった。

## 【 0 2 7 1 】

50

【ポリマー合成例 10：高分子化合物 11 の合成】

モノマーとして 13.78 g (43.56 mmol) の化合物 (21)、22.04 g (84.01 mmol) の化合物 (11)、7.85 g (28.00 mmol) の化合物 (31)、16.32 g (31.12 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 28.00 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 11 を 31.12 g 得た。

高分子化合物 11 の構造式は、前記高分子化合物 8 と同じである。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 4,500 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.90 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m/n/o = 32.0/32.4/15.5/20.1 であった。

10

【0272】

【ポリマー合成例 11：高分子化合物 12 の合成】

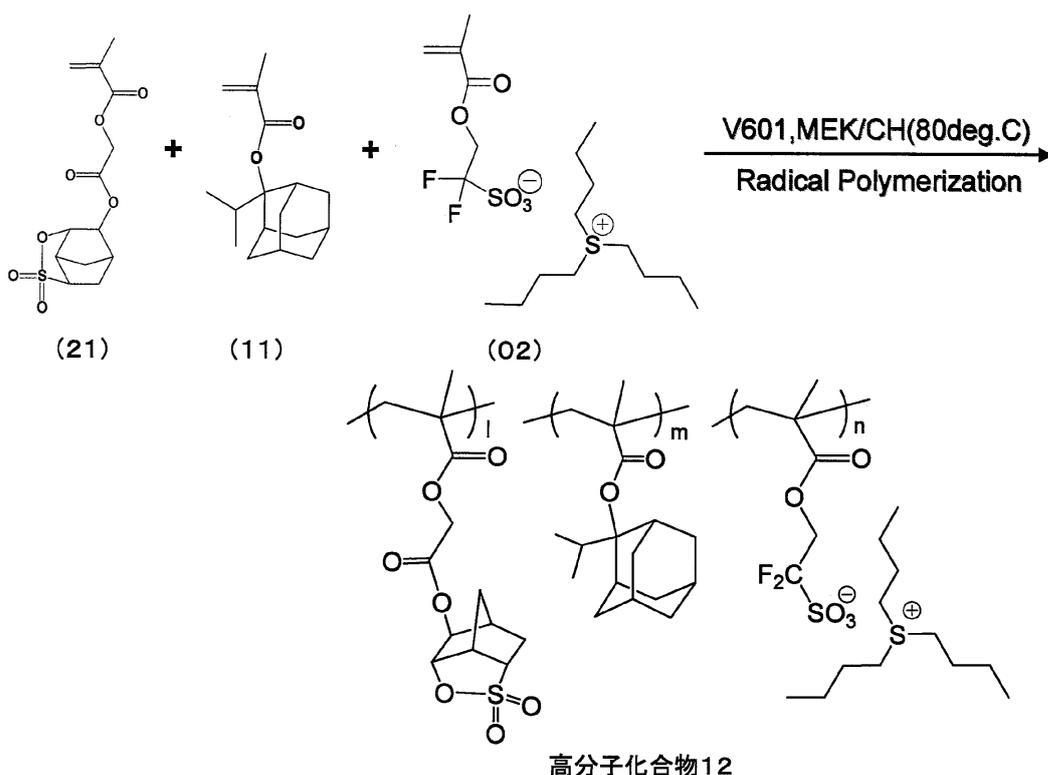
モノマーとして 20.36 g (64.36 mmol) の化合物 (21)、32.57 g (124.13 mmol) の化合物 (11)、7.07 g (16.35 mmol) の化合物 (02) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 30.73 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 12 を 32.87 g 得た。

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 4,500 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.86 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m/n = 44.8/44.4/10.8 であった。

20

【0273】

【化 82】



30

40

【0274】

【ポリマー合成例 12：高分子化合物 13 の合成】

50

モノマーとして20.36 g (64.36 mmol)の化合物(21)、32.57 g (124.13 mmol)の化合物(11)、7.07 g (16.35 mmol)の化合物(02)を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)の添加量を14.34 mmolとした以外は前記ポリマー合成例1と同様にして、目的物である高分子化合物13を34.09 g得た。

高分子化合物13の構造式は、前記高分子化合物12と同じである。

この高分子化合物について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は7,100であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.99であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、 $l/m/n = 45.3/44.8/9.9$ であった。

10

#### 【0275】

[ポリマー合成例13：高分子化合物14の合成]

モノマーとして17.75 g (56.10 mmol)の化合物(21)、28.39 g (108.19 mmol)の化合物(11)、13.87 g (32.06 mmol)の化合物(02)を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)の添加量を29.45 mmolとした以外は前記ポリマー合成例1と同様にして、目的物である高分子化合物14を33.59 g得た。

高分子化合物14の構造式は、前記高分子化合物12と同じである。

この高分子化合物について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は3,900であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.85であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、 $l/m/n = 40.8/39.8/19.4$ であった。

20

#### 【0276】

[ポリマー合成例14：高分子化合物15の合成]

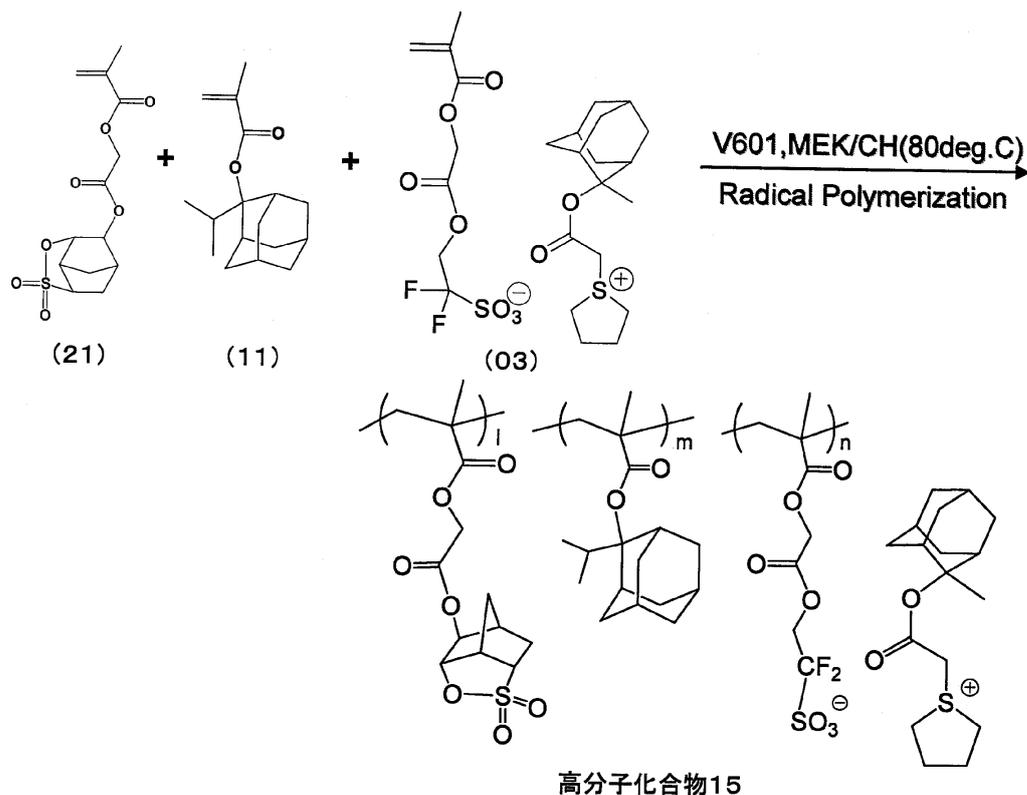
モノマーとして19.56 g (61.83 mmol)の化合物(21)、31.29 g (119.25 mmol)の化合物(11)、9.15 g (15.70 mmol)の化合物(03)を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)の添加量を29.52 mmolとした以外は前記ポリマー合成例1と同様にして、目的物である高分子化合物15を34.10 g得た。

30

この高分子化合物について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は4,400であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.93であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、 $l/m/n = 45.7/44.6/9.7$ であった。

#### 【0277】

## 【化 8 3】



10

20

## 【 0 2 7 8】

[ ポリマー合成例 1 5 : 高分子化合物 1 6 の合成 ]

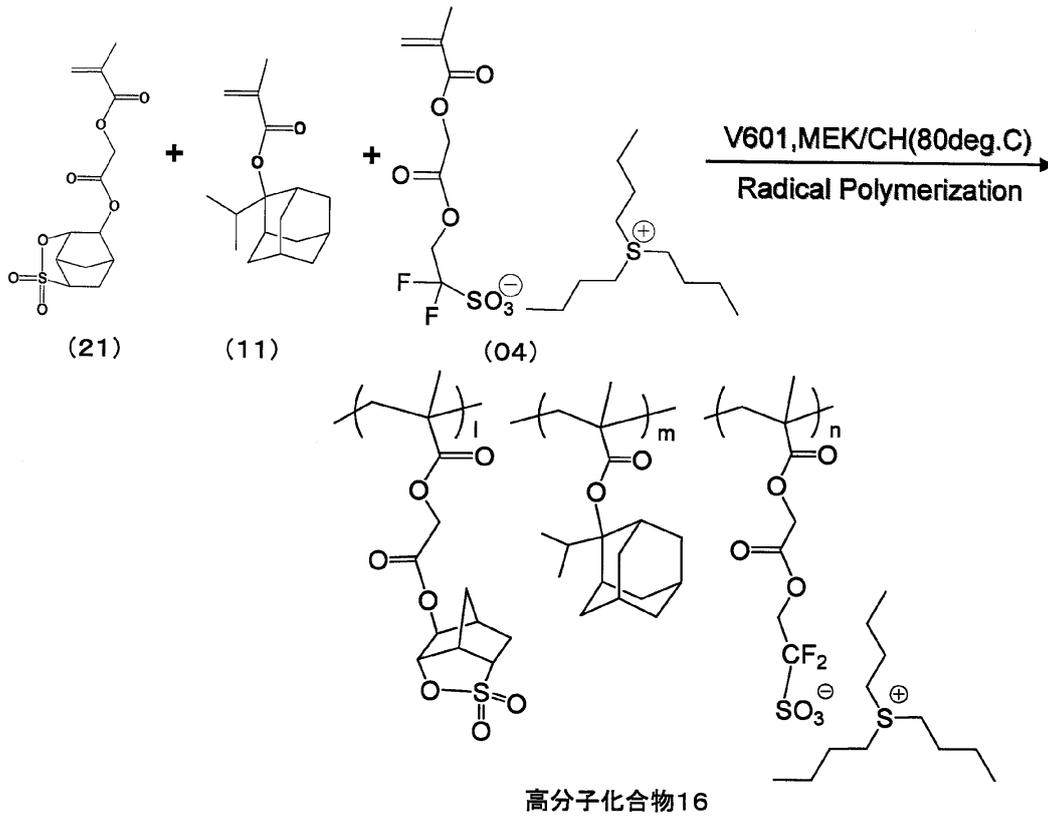
モノマーとして 19.99 g (63.19 mmol) の化合物 (21)、31.98 g (121.87 mmol) の化合物 (11)、8.03 g (16.05 mmol) の化合物 (04) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 30.17 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 16 を 30.98 g 得た。

30

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 4,500 であり、分子量分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 1.92 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz <sup>13</sup>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 = 45.1/44.8/10.1 であった。

## 【 0 2 7 9】

## 【化 8 4】



## 【 0 2 8 0】

[ ポリマー合成例 1 6 : 高分子化合物 1 7 の合成 ]

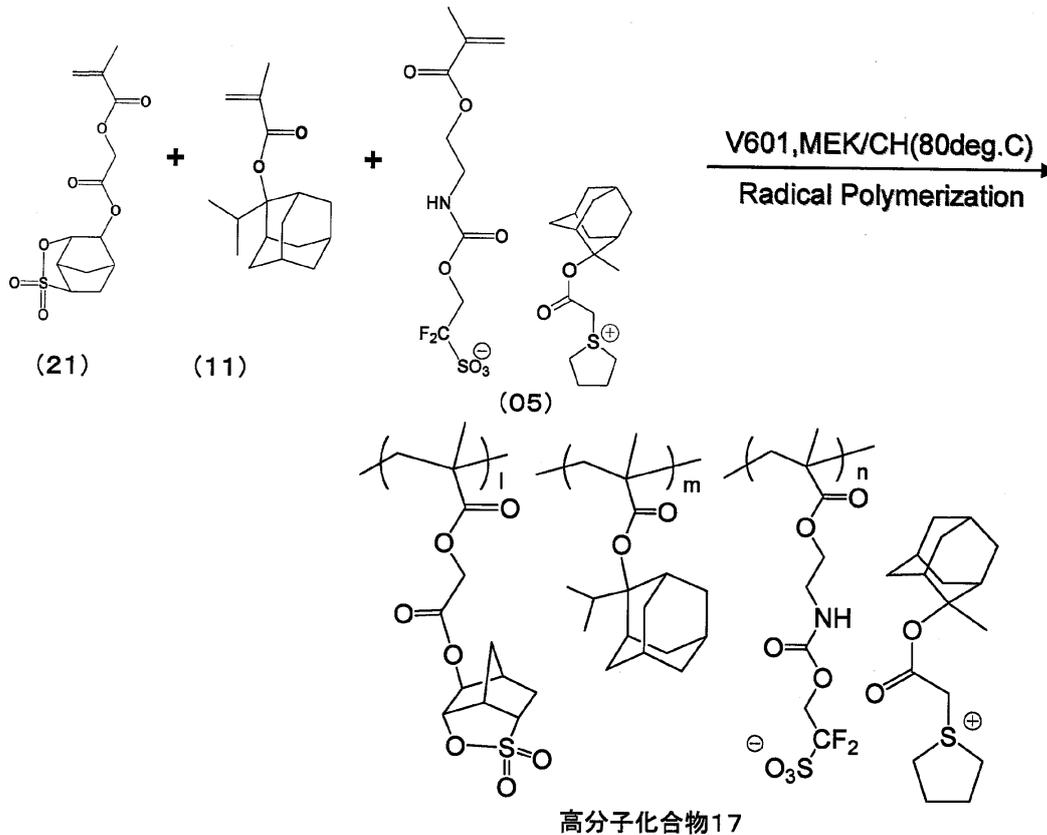
モノマーとして 19.20 g (60.68 mmol) の化合物 (21)、30.71 g (117.03 mmol) の化合物 (11)、10.10 g (15.41 mmol) の化合物 (05) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 28.97 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 17 を 38.44 g 得た。

30

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 3,700 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.88 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $1/m/n = 45.3/45.1/9.6$  であった。

## 【 0 2 8 1】

## 【化 8 5】



10

20

## 【 0 2 8 2 】

[ ポリマー合成例 17 : 高分子化合物 18 の合成 ]

モノマーとして 17.16 g (54.24 mmol) の化合物 (21)、27.45 g (104.60 mmol) の化合物 (11)、6.36 g (30.99 mmol) の化合物 (32)、9.03 g (17.22 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 31.06 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 18 を 33.73 g 得た。

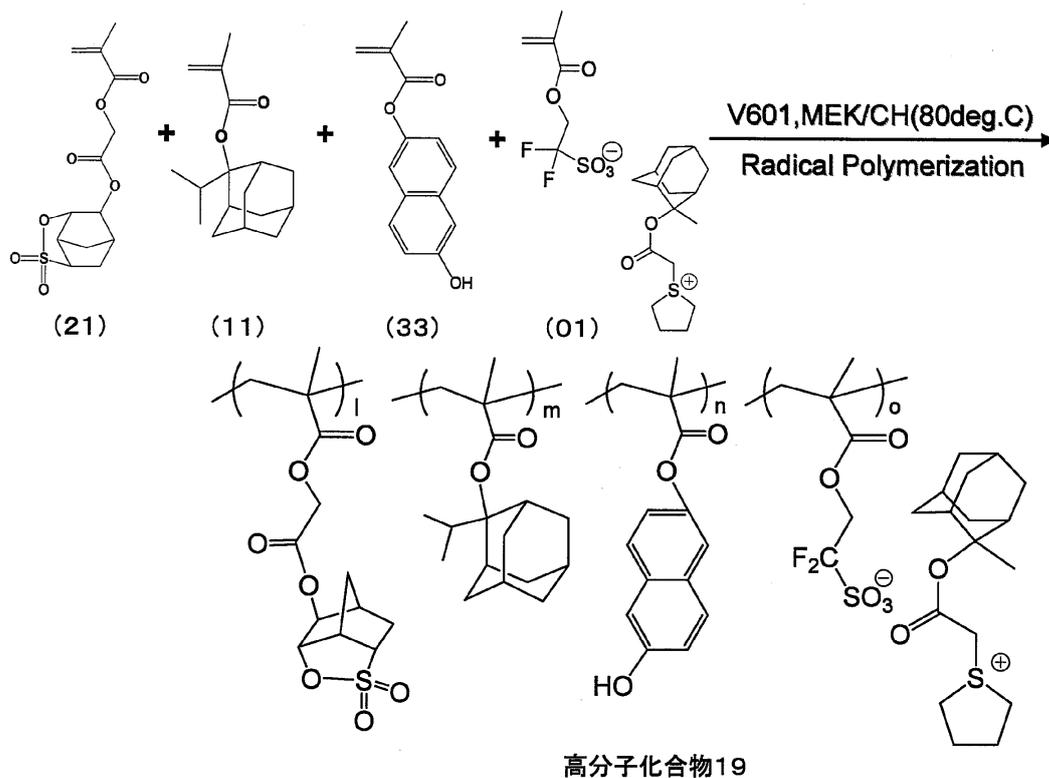
30

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 4,000 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.86 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m/n/o = 36.4/35.7/17.5/10.4 であった。

## 【 0 2 8 3 】



## 【化 8 7】



10

20

## 【 0 2 8 6】

[ ポリマー合成例 1 9 : 高分子化合物 2 0 の合成 ]

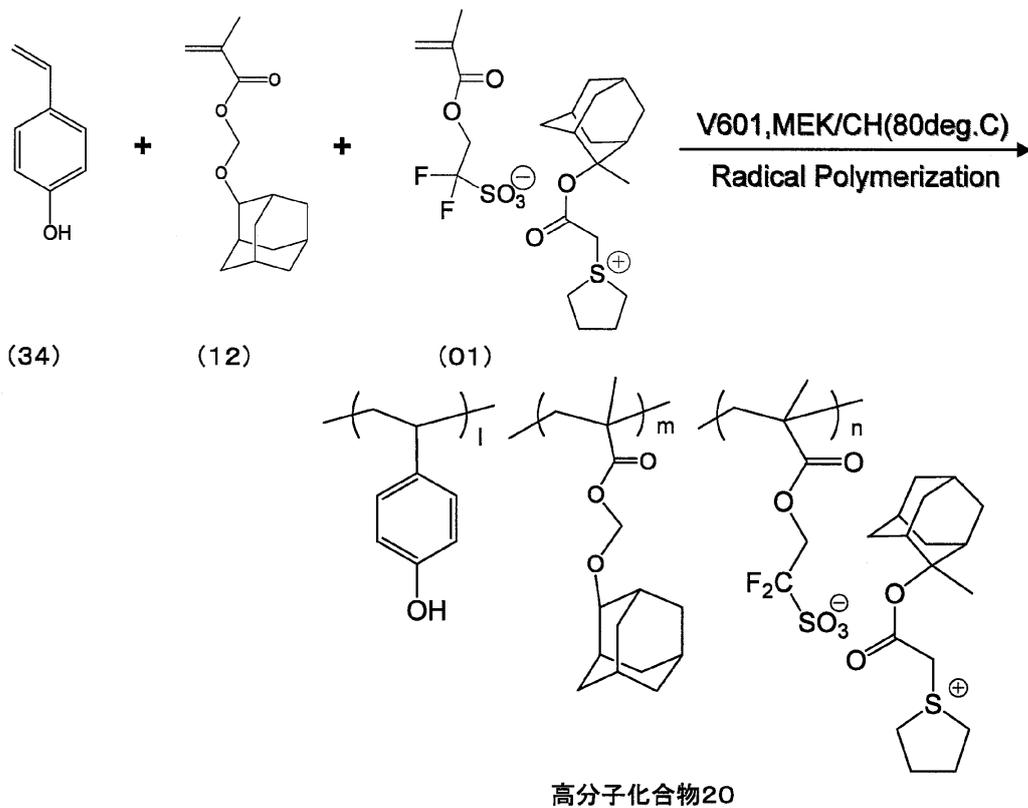
モノマーとして 23.32 g (194.09 mmol) の化合物 (34)、21.59 g (86.26 mmol) の化合物 (12)、15.09 g (28.75 mmol) の化合物 (01) を用い、アゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) の添加量を 46.37 mmol とした以外は前記ポリマー合成例 1 と同様にして、目的物である高分子化合物 20 を 31.32 g 得た。

30

この高分子化合物について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 3,600 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.95 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m/n = 58.8/30.7/10.5 であった。

## 【 0 2 8 7】

## 【化 8 8】



10

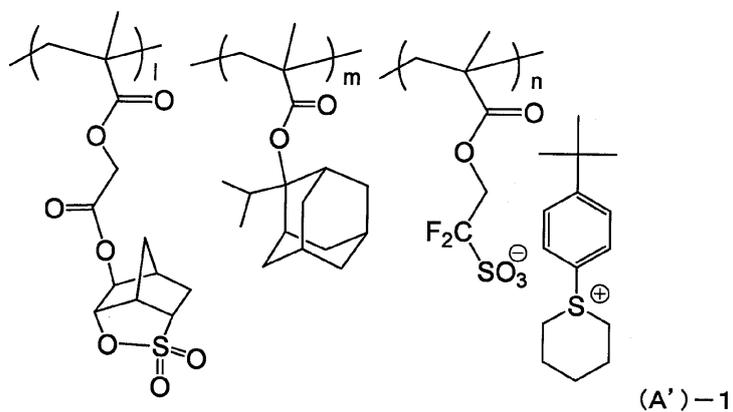
20

## 【 0 2 8 8】

[ 高分子化合物 1' ~ 8' ( 比較用 ) ]

比較用の高分子化合物として以下の構造式 (A') - 1 ~ (A') - 8 で表される共重合体を用意した。

## 【化 8 9】



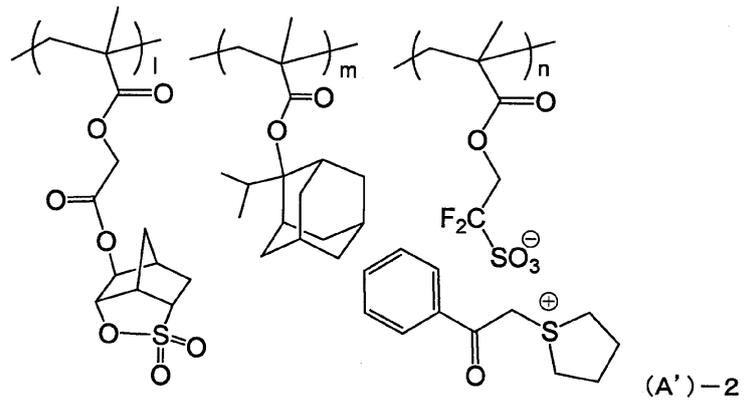
30

40

[ 1 / m / n = 4 5 / 4 5 / 1 0、Mw = 4 , 0 0 0、Mw / Mn = 1 . 8 5 ]

## 【 0 2 8 9】

【化90】

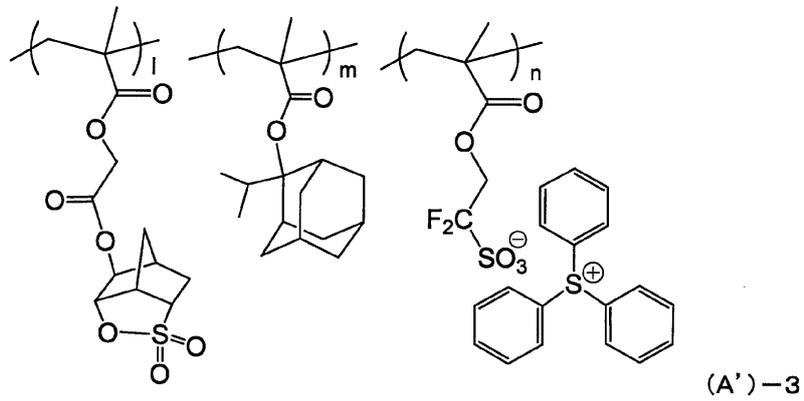


10

[ 1 / m / n = 45 / 45 / 10、Mw = 4,000、Mw / Mn = 1.80 ]

【0290】

【化91】

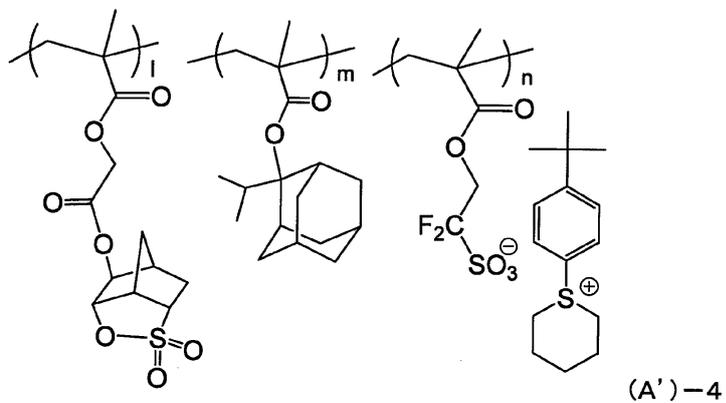


20

[ 1 / m / n = 45 / 45 / 10、Mw = 4,000、Mw / Mn = 1.90 ]

【0291】

【化92】

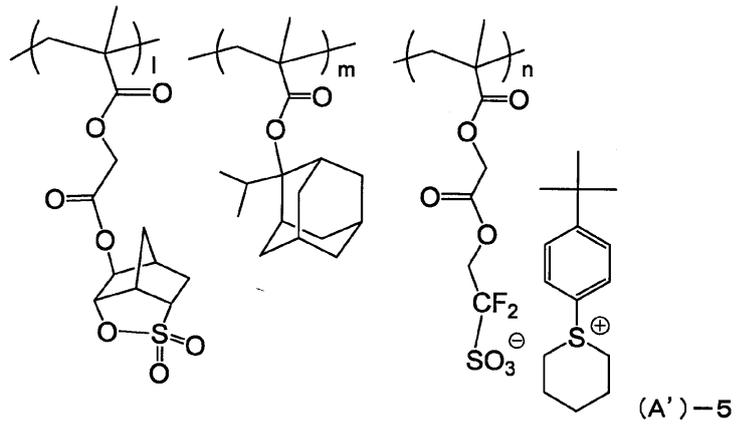


40

[ 1 / m / n = 45 / 45 / 10、Mw = 7,000、Mw / Mn = 1.80 ]

【0292】

【化93】

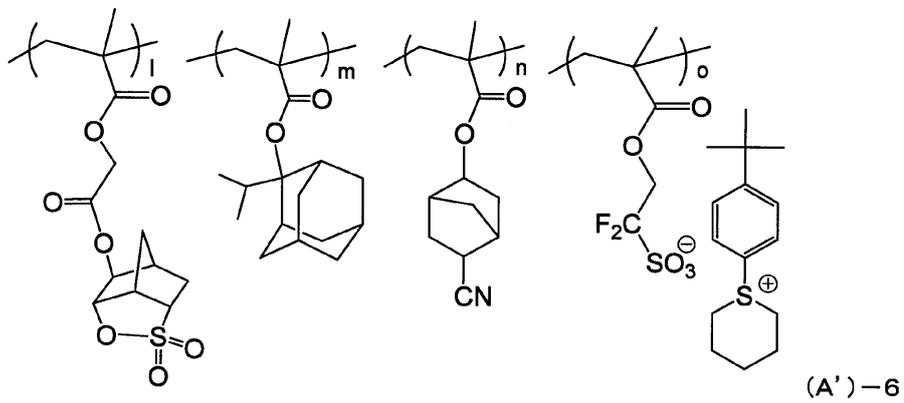


10

[ 1 / m / n = 45 / 45 / 10、Mw = 4,000、Mw / Mn = 2.00 ]

【0293】

【化94】



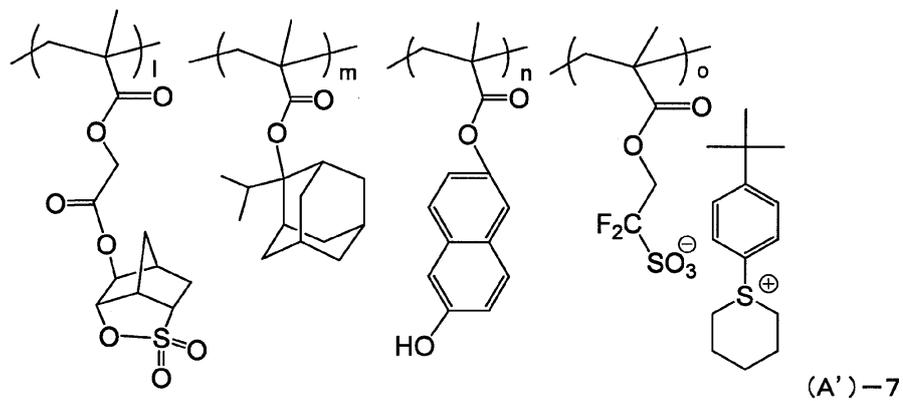
20

[ 1 / m / n / o = 36 / 36 / 18 / 10、Mw = 4,000、Mw / Mn = 1.80 ]

]

【0294】

【化95】



30

40

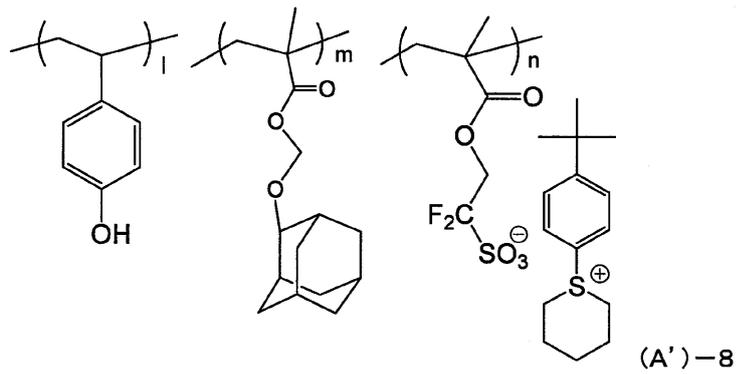
[ 1 / m / n / o = 36 / 36 / 18 / 10、Mw = 4,000、Mw / Mn = 1.85 ]

]

【0295】

50

【化 9 6】



10

[ 1 / m / n = 6 0 / 3 0 / 1 0、Mw = 4 , 0 0 0、Mw / Mn = 1 . 7 5 ]

【 0 2 9 6 】

[ 実施例 1 ~ 2 6、比較例 1 ~ 8 ]

表 1 ~ 3 に示す各成分を混合、溶解してレジスト組成物を調製した。

【 0 2 9 7 】

20

【表 1】

	(A)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分
実施例1	(A)-1 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
実施例2	(A)-2 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例3	(A)-1 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例4	(A)-4 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例5	(A)-5 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-2 [5200]
実施例6	(A)-6 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-2 [5200]
実施例7	(A)-7 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例8	(A)-8 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例9	(A)-9 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例10	(A)-10 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-2 [5200]
実施例11	(A)-11 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-2 [5200]
実施例12	(A)-12 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例13	(A)-13 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-1 [5200]
実施例14	(A)-14 [100]	(D)-2 [1.5]	(E)-1 [0.6]	(S)-2 [5200]
実施例15	(A)-15 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
実施例16	(A)-16 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
実施例17	(A)-17 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
実施例18	(A)-18 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
実施例19	(A)-19 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
実施例20	(A)-20 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]

10

20

30

40

【 0 2 9 8 】

【表 2】

	(A)成分	(D)成分	(E)成分	その他の 任意成分	(S)成分
実施例2 1	(A)-1 [80]	(D)-2 [1.6]	(E)-1 [0.64]	(C)-1 [20]	(S)-1 [5200]
実施例2 2	(A)-1 [50]	(D)-2 [1.6]	(E)-1 [0.64]	(C)-1 [50]	(S)-1 [5200]
実施例2 3	(A)-1 [80]	(D)-2 [1.6]	(E)-1 [0.64]	(C)-2 [20]	(S)-1 [5200]
実施例2 4	(A)-1 [80]	(D)-2 [1.6]	(E)-1 [0.64]	(C)-3 [20]	(S)-1 [5200]
実施例2 5	(A)-1 [80]	(D)-2 [1.6]	(E)-1 [0.64]	(C)-4 [20]	(S)-1 [5200]
実施例2 6	(A)-1 [100]	(D)-2 [1.6]	(E)-1 [0.64]	(B)-1 [10]	(S)-1 [5200]

10

【0299】

【表 3】

20

	(A)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分
比較例1	(A')-1 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例2	(A')-2 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例3	(A')-3 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例4	(A')-4 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例5	(A')-5 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例6	(A')-6 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例7	(A')-7 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]
比較例8	(A')-8 [100]	(D)-1 [0.67]	(E)-1 [0.64]	(S)-1 [5200]

30

【0300】

表1～3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。 40

(A)-1～(A)-20：それぞれ前記高分子化合物1～20。

(A')-1～(A')-8：それぞれ前記構造式(A')-1～(A')-8で表される共重合体。

(D)-1：トリエタノールアミン。

(D)-2：トリ-n-オクチルアミン。

(E)-1：サリチル酸。

(S)-1： -ブチロラクトン/PGMEA/PGME/シクロヘキサノン=200/2250/1500/1250(質量比)の混合溶剤。

(S)-2： -ブチロラクトン/PGMEA/PGME/シクロヘキサノン=200 50

/ 1500 / 1000 / 2500 (質量比) の混合溶剤。

(C) - 1 : 下記構造式 (C) - 1 で表される主鎖分解型ポリマー [  $M_w = 3700$ 、 $M_w / M_n = 1.13$ 。式中の R のうち、2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシカルボニルメチル基である R の数 : 水素原子である R の数 = 25 : 75 ]。

(C) - 2 : 下記構造式 (C) - 2 で表される共重合体 [  $1 / m = 60 / 30$ 、 $M_w = 8000$ 、 $M_w / M_n = 1.90$  ]。

(C) - 3 : 下記構造式 (C) - 3 で表される共重合体 [  $1 / m / n / o / p = 35 / 22 / 18 / 13 / 12$ 、 $M_w = 7000$ 、 $M_w / M_n = 1.65$  ]。

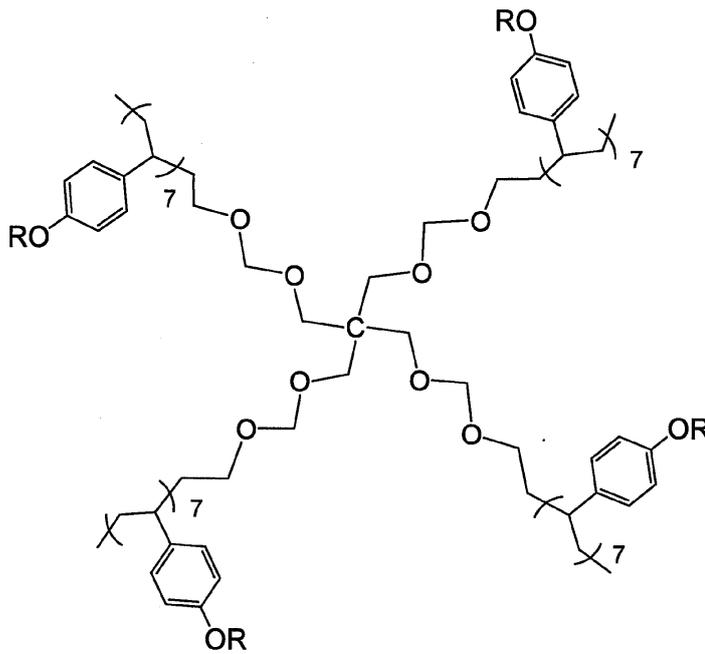
(C) - 4 : 下記構造式 (C) - 4 で表される共重合体 [  $1 / m = 75 / 25$ 、 $M_w = 7300$ 、 $M_w / M_n = 1.85$  ]。

10

(B) - 1 : 下記構造式 (B) - 1 で表される化合物。

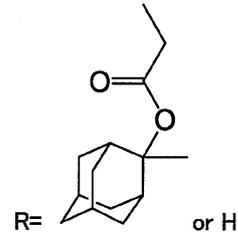
【0301】

【化97】



20

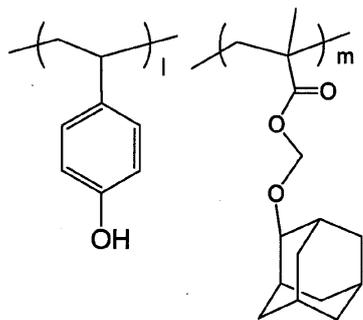
... (C) - 1



30

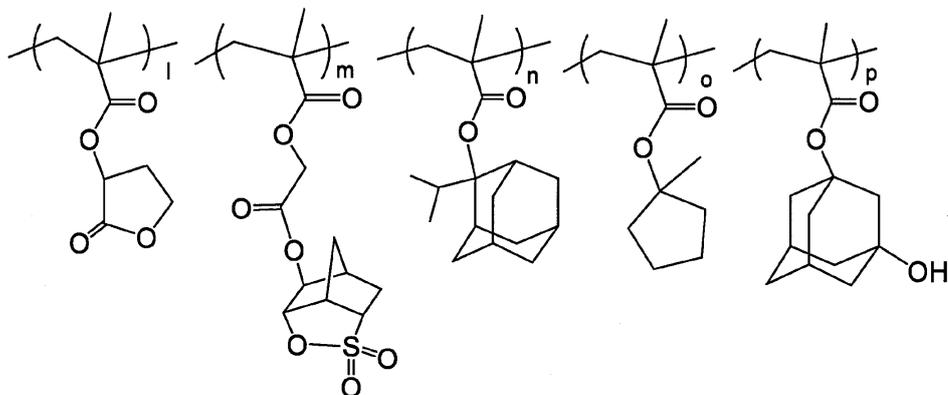
【0302】

【化98】



... (C) - 2

10

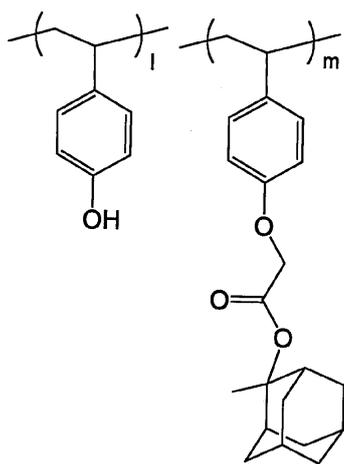


... (C) - 3

20

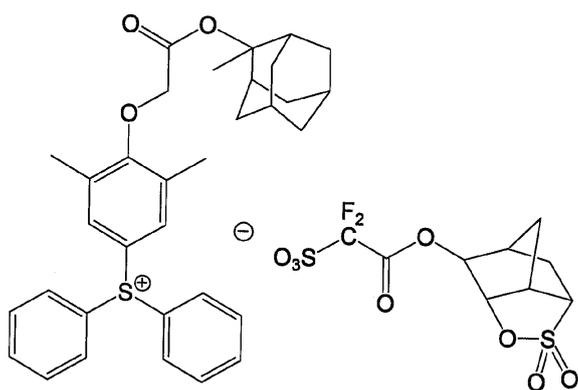
【0303】

【化99】



... (C) - 4

10



... (B) - 1

20

【0304】

得られたレジスト組成物を用いて以下の評価を行った。

[レジストパターンの形成]

90 で36秒間のヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した8インチシリコン基板上に、各例のレジスト組成物を、スピナーを用いて均一にそれぞれ塗布し、表4に示すPAB温度で60秒間のベーク処理（PAB）を行ってレジスト膜（膜厚60nm）を成膜した。該レジスト膜に対し、電子線描画機HL800D（VSB）（Hitachi社製）を用い、加速電圧50keVにて描画（露光）を行い、表4に示すPEB温度で60秒間のベーク処理（PEB）を行い、さらに23にてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の2.38質量%水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業（株）製）を用いて60秒間の現像を行った。

30

その結果、いずれの例においても、ライン幅100nm、ピッチ200nmのラインアンドスペースのレジストパターン（以下「LSパターン」という。）が形成された。

40

なお、加速電圧が高いほど、微細パターンの形成に有利と考えられているが、本評価では、OoB光が生じている状態を擬似的に再現するために、（比較的低い）加速電圧50keVの露光条件を採用した。

【0305】

[感度・解像力の評価]

前記[レジストパターンの形成]で、ライン幅100nm、ピッチ200nmのLSパターンが形成される最適露光量Eop（μC/cm<sup>2</sup>）を感度として求めた。結果を表4に示す。

また、上記Eopにおける限界解像度を求めた。結果を「解像力」として表4に示す。

【0306】

50

【ラインエッジラフネス（LER）の評価】

上記【レジストパターンの形成】で形成したLSパターンについて、LERを示す尺度である $3s$ を求めた。「 $3s$ 」は、走査型電子顕微鏡（加速電圧800V、商品名：S-9220、日立ハイテクノロジーズ社製）により、ライン幅を、ラインの長手方向に400箇所測定し、その測定結果から求めた標準偏差（ $s$ ）の3倍値（ $3s$ ）（単位：nm）を示す。この $3s$ の値が小さいほど、ライン側壁のラフネスが小さく、より均一幅のLSパターンが得られたことを意味する。結果を表4に示す。

【0307】

【断面形状の評価】

走査型電子顕微鏡（加速電圧800V、商品名：SU8000、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、前記【レジストパターンの形成】で形成されたライン幅100nm、ピッチ200nmのLSパターンの断面形状を観察し、ラインの断面が矩形であるものを、頭落ち形状であるものを $x$ と評価した。結果を表4に示す。

10

【0308】

【KrFエキシマレーザー光に対する感度の評価（ $E_0$ 測定）】

90で36秒間のHMDS処理を施した8インチシリコン基板の上に、各例のレジスト組成物を、スピナーを用いて均一にそれぞれ塗布し、表4に示すPAB温度で60秒間のベーク処理（PAB）を行ってレジスト膜（膜厚60nm）を成膜した。該レジスト膜に対し、KrF露光装置S-203B（NIKON社製）を用いて露光を行い、表4に示すPEB温度で60秒間のベーク処理（PEB）を行い、さらに23にてTMAHの2.38質量%水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業（株）製）を用いて60秒間の現像を行った。

20

以上の操作を、露光量を変化（0から50mJ/cm<sup>2</sup>まで段階的に増加）させて実施し、露光部のレジスト膜がなくなった最初の露光量（mJ/cm<sup>2</sup>）を $E_0$ 感度として測定した。このとき、露光量が50mJ/cm<sup>2</sup>に達しても露光部のレジスト膜がなくならなかったもの、つまり $E_0$ 感度が50mJ/cm<sup>2</sup>超であったものは、KrFエキシマレーザー光に対する感度を有しないと判定した。結果を表4に示す。表4中、「N.D.」は、KrFエキシマレーザー光に対する感度を有さなかったことを示す。

【0309】

【表 4】

	PAB/PEB (°C)	EB 100nm SL				KrF E <sub>0</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )
		E <sub>op</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	LER (nm)	解像力 (nm)	断面 形状	
実施例1	140/120	48	6.5	50	○	N.D.
	130/110	50	6.2	50	○	N.D.
実施例2	140/120	42	7.1	50	○	N.D.
実施例3	140/120	50	7.2	50	○	N.D.
実施例4	140/120	70	7.5	50	○	N.D.
実施例5	140/120	33	6.7	50	○	N.D.
実施例6	140/120	20	7.5	50	○	N.D.
実施例7	140/120	52	7.2	50	○	N.D.
実施例8	130/110	68	7.6	50	○	N.D.
実施例9	130/110	49	7.0	50	○	N.D.
実施例10	130/110	30	6.5	50	○	N.D.
実施例11	130/110	18	7.0	50	○	N.D.
実施例12	130/110	46	6.8	50	○	N.D.
実施例13	130/110	50	6.7	50	○	N.D.
実施例14	130/110	38	6.6	50	○	N.D.
実施例15	130/110	45	6.5	50	○	N.D.
実施例16	130/110	46	6.3	50	○	N.D.
実施例17	130/110	38	6.0	50	○	N.D.
実施例18	130/110	48	6.0	50	○	N.D.
実施例19	140/120	45	7.0	50	○	N.D.
実施例20	130/130	52	7.8	50	○	N.D.
実施例21	130/110	50	7.0	50	○	N.D.
実施例22	130/110	46	6.8	50	○	N.D.
実施例23	130/110	56	7.8	50	○	N.D.
実施例24	130/110	46	6.7	50	○	N.D.
実施例25	130/110	52	7.7	50	○	N.D.
実施例26	130/110	38	7.6	50	○	24
比較例1	140/120	50	8.4	60	×	6
比較例2	140/120	52	8.4	60	×	7
比較例3	140/120	30	8.4	60	×	3
比較例4	140/120	54	9.0	60	×	6.5
比較例5	130/110	45	8.6	60	×	6
比較例6	130/110	48	8.0	60	×	7
比較例7	140/120	45	9.0	60	×	5
比較例8	130/130	50	10.0	70	×	8

## 【0310】

上記結果に示すとおり、(A)成分として高分子化合物1~20をそれぞれ含有する実施例1~20のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー光に対する感度を有していない一方で、EBに対して良好な感度を有しており、しかも解像性やパターン形状(LER、断面形状)が良好であった。(C)成分をさらに配合した実施例21~25も同様の結果が得られた。(B)成分をさらに配合した実施例26は、KrFエキシマレーザー光に対する感度を有していたものの、解像性やパターン形状は良好であった。

一方、(A)成分として高分子化合物1'~8'をそれぞれ含有する比較例1~8は、実施例1~26に比べて、解像力が悪く、LERが大きく、断面形状が悪かった。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 岩下 淳  
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 小室 嘉崇  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 新井 雅俊  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 国際公開第2008/056795(WO, A1)  
特開2011-053364(JP, A)  
特開2011-118310(JP, A)  
特開2012-013811(JP, A)  
特開2010-077377(JP, A)  
特開2009-040761(JP, A)  
特開2011-043783(JP, A)

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