

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-201427

(P2017-201427A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H197
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H225
C08F 20/28 (2006.01)	C08F 20/28	4H006
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 521	4J100
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-146885 (P2017-146885)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成29年7月28日 (2017. 7. 28)		東京応化工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2013-64408 (P2013-64408)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
	の分割	(74) 代理人	100106909
原出願日	平成25年3月26日 (2013. 3. 26)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100179833
			弁理士 松本 将尚
		(74) 代理人	100189337
			弁理士 宮本 龍
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ラフネスの低減されたレジストパターンを形成できるレジスト組成物の提供。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基 (D1) と、を含有するレジスト組成物。基材成分 (A) は、α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、電子吸引性基を含むラクトン含有環式基を側鎖末端にもつ構成単位 (a0) を有する高分子化合物 (A1) を含む。酸発生剤成分 (B) と光崩壊性塩基 (D1) との混合比率を示す、(D1) / (B) で表されるモル比を0.5以上とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像してポジ型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に用いられる、ポジ型のレジスト組成物であって、

露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であり、

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（A）と、

露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、

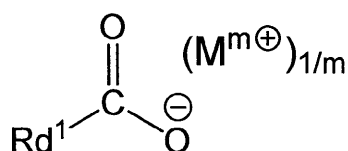
下記的一般式 (d 1-1) で表される化合物、一般式 (d 1-2) で表される化合物、及び一般式 (d 1-3) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物 (D 1) と、

を含有し、

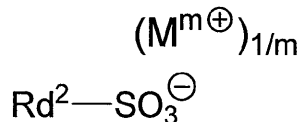
該基材成分（A）が、下記一般式（a 0－1）で表される構成単位（a 0）を有する高分子化合物（A 1）を含み、

前記酸発生剤成分（Ｂ）と前記化合物（Ｄ１）との混合比率を示す、（Ｄ１）／（Ｂ）で表されるモル比が、０．５以上であることを特徴とするレジスト組成物。

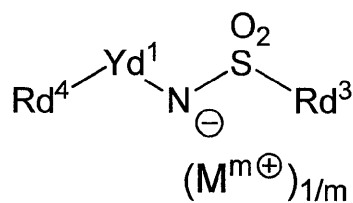
【化 1】



(d 1 - 1)



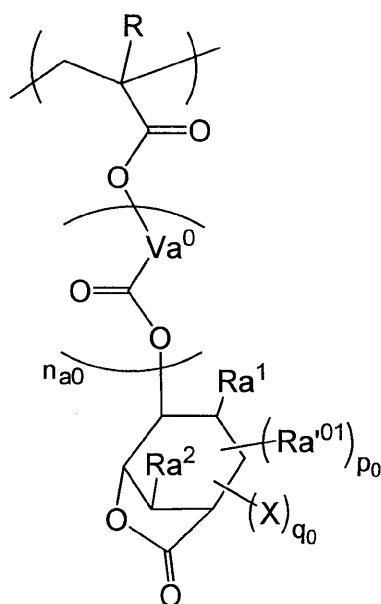
(d 1 - 2)



(d 1 - 3)

[式中、 $Rd^1 \sim Rd^4$ は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。但し、式(d1-2)中の Rd^2 における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 Yd^1 は単結合又は2価の連結基である。mは1以上の整数であって、 M^{m+} はそれぞれ独立にm価の有機カチオンである。]

【化 2】



... (a 0 - 1)

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。V a⁰は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。n_{a 0}は0～2の整数である。R a¹及びR a²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、若しくはアルキルチオ基であるか、又は、R a¹とR a²とが互いに結合し、酸素原子(—O—)若しくは硫黄原子(—S—)を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキレン基、エーテル結合、若しくはチオエーテル結合となってもよい。R a^{' 0 1}はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく且つハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、塩を形成しているカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基である。2つ以上のR a^{' 0 1}が存在する場合、複数のR a^{' 0 1}は互いに同じであっても異なっている。Xはハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される置換基である。2つ以上のXが存在する場合、複数のXは互いに同じであっても異なっている。p₀は0～8の整数である。q₀は1～9の整数である。]

10

【請求項2】

前記高分子化合物(A1)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(a1)を有する、請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】

前記高分子化合物(A1)が、ラクトン含有環式基、—SO₂—含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位(a2)(ただし、前記構成単位(a0)を除く)を有する、請求項1又は2に記載のレジスト組成物。

20

【請求項4】

前記一般式(a0-1)中のXは、シアノ基である、請求項1～3のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項5】

前記化合物(D1)は、前記一般式(d1-2)で表される化合物を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像してポジ型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。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。レジスト膜の露光部が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。

40

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、これらの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。

50

【0003】

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

このような要求を満たすレジスト材料として、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。

例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増大する樹脂成分（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極性が増大して、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。

一方で、このような化学増幅型レジスト組成物を、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に適用した場合、ベース樹脂の極性が増大すると相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。このようにネガ型のレジストパターンを形成する溶剤現像プロセスをネガ型現像プロセスということがある（例えば特許文献1参照）。

【0004】

化学増幅型レジスト組成物において使用されるベース樹脂は、一般的に、リソグラフィ特性等の向上のために、複数の構成単位を有している。

たとえば、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分の場合、酸発生剤等から発生した酸の作用により分解して極性が増大する酸分解性基を含む構成単位が用いられ、その他、ラクトン含有環式基を含む構成単位、水酸基等の極性基を含む構成単位等が併用されている（例えば特許文献2参照）。

最近では、パターンの微細化がますます進むのに伴い、レジスト組成物用のベース樹脂として有用な高分子化合物に対する要求が高まっている。

そのなか、たとえば、電子吸引性置換基及びラクトン骨格を含む多環式エステルをモノマーとして用いた高分子化合物、並びに、この高分子化合物を含有するレジスト組成物が提案されている（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-025723号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【特許文献3】特開2008-231059号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

リソグラフィ技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が進むなか、レジストパターンの形成においては、高感度化や、ラフネス改善などの種々のリソグラフィ特性の一層の向上が求められている。しかしながら、たとえば前記の特許文献3に記載のレジスト組成物においては、レジストパターンの特にラフネスのさらなる改善が必要である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、ラフネスの低減されたレジストパターンを形成できるレジスト組成物を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決する本発明の第一の態様は、レジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜をア

10

20

30

40

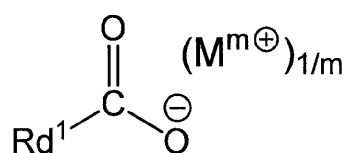
50

ルカリ現像液で現像してポジ型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に用いられる、ポジ型のレジスト組成物であって、露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であり、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、下記の一般式（d 1 - 1）で表される化合物、一般式（d 1 - 2）で表される化合物、及び一般式（d 1 - 3）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物（D 1）と、を含有し、該基材成分（A）が、下記一般式（a 0 - 1）で表される構成単位（a 0）を有する高分子化合物（A 1）を含み、前記酸発生剤成分（B）と前記化合物（D 1）との混合比率を示す、（D 1）／（B）で表されるモル比が、０．５以上であることを特徴とするレジスト組成物である。

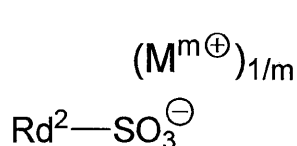
10

【 0 0 0 8 】

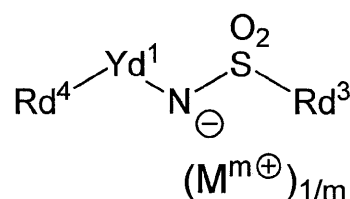
【化 1】



(d 1 - 1)



(d 1 - 2)



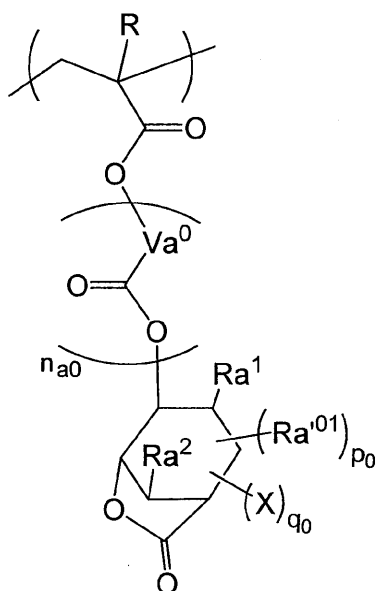
(d 1 - 3)

[式中、 $Rd^1 \sim Rd^4$ は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。但し、式(d1-2)中の Rd^2 における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 Yd^1 は単結合又は2価の連結基である。 m は1以上の整数であって、 M^{m+} はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

20

【 0 0 0 9 】

【化 2】


$$\dots (a_0 - 1)$$

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。V a⁰は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。n a₀は0～2の整数である。R a¹及びR a²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、若しくはアルキルチオ基であるか、又は、R a¹とR a²とが互いに結合し、酸素原子（－O－）若しくは硫黄原子（－S－）を含んでもよい炭素数1～6のアルキレン基、エーテル結合、若しくはチオエーテル結合となってもよい。R a^{0 1}はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく且つハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のヒド

40

50

ロキシアルキル基、塩を形成しているカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基である。2つ以上の $R^{a'01}$ が存在する場合、複数の $R^{a'01}$ は互いに同じであっても異なってもよい。Xはハロゲン原子、カルボキシ基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される置換基である。2つ以上のXが存在する場合、複数のXは互いに同じであっても異なってもよい。 p_0 は0～8の整数である。 q_0 は1～9の整数である。]

【0010】

本発明の第二の態様は、前記本発明の第一の態様のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像してポジ型レジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明のレジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、ラフネスの低減されたレジストパターンを形成できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

20

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

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

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

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

30

「置換基を有してもよい」と記載する場合、水素原子（ $-H$ ）を1価の基で置換する場合と、メチレン基（ $-CH_2-$ ）を2価の基で置換する場合との両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【0013】

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

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸（ $CH_2=CH-COOH$ ）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は、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基（ R^{a0} ）は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。また、置換基（ R^{a0} ）がエステル結合を含む置換基で置換されたイタコン酸ジエステルや、置換基（ R^{a0} ）がヒドロキシアルキル基やその水酸基を修飾した基で置換された α ヒドロキシアクリルエステルも含むものとする。なお、アクリル酸エステルの α 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、アクリル酸のカルボニル基が結合している炭素原子のことである。

40

以下、 α 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 α 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 α 置換アクリル酸エステルとを包括して「（ α 置換）アクリル酸エステル」ということがある。

【0014】

50

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

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

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

【0015】

10

「ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

20

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

【0016】

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

30

【0017】

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

【0018】

40

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

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

また、 α 位の置換基としてのヒドロキシアルキル基は、具体的には、上記「 α 位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、水酸基で置換した基が挙げられ

50

る。該ヒドロキシアルキル基における水酸基の数は、1～5が好ましく、1が最も好ましい。

【0019】

《レジスト組成物》

本発明の第一の態様のレジスト組成物は、露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)（以下「(A)成分」ともいう。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)（以下「(B)成分」ともいう。）と、一般式(d1-1)で表される化合物、一般式(d1-2)で表される化合物、及び一般式(d1-3)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物(D1)（以下「(D1)成分」ともいう。）と、を含有する。

10

かかるレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部では酸が発生し、該酸の作用により(A)成分の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部では(A)成分の現像液に対する溶解性が変化しないため、露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該レジスト膜を現像すると、当該レジスト組成物がポジ型の場合は露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、当該レジスト組成物がネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

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て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。

20

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

【0020】

<(A)成分>

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

30

基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。

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

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下、「樹脂」又は「高分子化合物」という場合は、分子量が1000以上の重合体を示す。

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

【0021】

40

本態様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「アルカリ現像プロセス用ネガ型レジスト組成物」である場合、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「溶剤現像プロセス用ポジ型レジスト組成物」である場合、(A)成分としては、好ましくは、アルカリ現像液に可溶性の基材成分(A-2)（以下「(A-2)成分」という。）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(B)成分から酸が発生すると、当該酸が作用して該(A-2)成分と架橋剤成分との間で架橋が起こり、この結果、アルカリ現像液に対する溶解性が減少（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

50

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される。また、このとき有機系現像液で現像することによりポジ型のレジストパターンが形成される。

(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。)が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば特開2000-206694号公報に開示されている、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、または α -(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 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル樹脂またはポリシクロオレフィン樹脂;米国特許6949325号公報、特開2005-336452号公報、特開2006-317803号公報に開示されている、フッ素化アルコールを含有し、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル樹脂;特開2006-259582号公報に開示されている、フッ素化アルコールを有するポリシクロオレフィン樹脂等が、膨潤の少ない良好なレジストパターンを形成できることから好ましい。

なお、前記 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸は、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸のうち、カルボキシ基が結合する α 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 α 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 α -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を形成でき、好ましい。架橋剤成分の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して1~50質量部であることが好ましい。

【0022】

本態様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する「アルカリ現像プロセス用ポジ型レジスト組成物」である場合、または、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「溶剤現像プロセス用ネガ型レジスト組成物」である場合、(A)成分としては、好ましくは、酸の作用により極性が増大する基材成分(A-1)(以下「(A-1)成分」という。)が用いられる。(A-1)成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

アルカリ現像プロセスを適用する場合、該(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される。

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

【0023】

本態様のレジスト組成物に用いられる (A) 成分は、一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位 (a 0) を有する高分子化合物 (A 1) (以下「(A 1) 成分」という。) を含むものである。

(A) 成分としては、少なくとも (A 1) 成分が用いられ、該 (A 1) 成分とともに他の高分子化合物及び／又は低分子化合物を併用してもよい。

本態様のレジスト組成物において、(A) 成分は前記 (A - 1) 成分であることが好ましい。すなわち、本態様のレジスト組成物は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型レジストパターンを形成する「アルカリ現像プロセス用ポジ型レジスト組成物」、又は、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「溶剤現像プロセス用ネガ型レジスト組成物」であることが好ましい。加えて、該 (A - 1) 成分は (A 1) 成分を含むものであること、が好ましい。

10

【0024】

[(A 1) 成分]

(A 1) 成分は、一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位 (a 0) を有する高分子化合物である。

【0025】

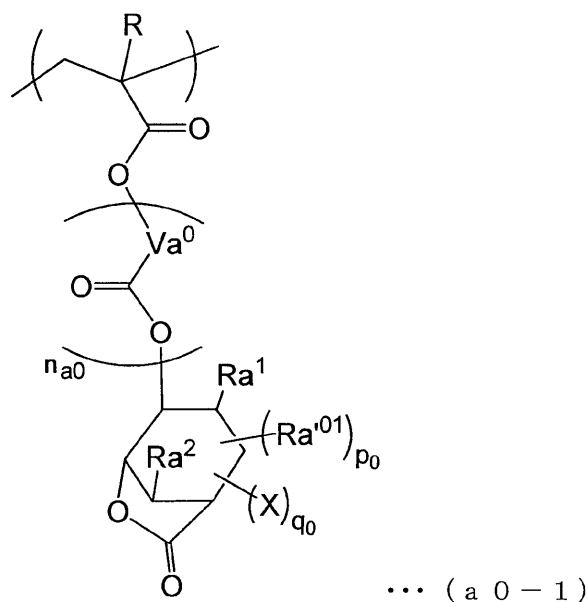
(構成単位 (a 0))

構成単位 (a 0) は、下記一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位である。レジストパターン形成において、構成単位 (a 0) を有する高分子化合物をベース樹脂として用いることは、高感度化に有効である。

20

【0026】

【化 3】



30

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。V a ⁰ は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。n a ₀ は0～2の整数である。R a ¹ 及びR a ² は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、若しくはアルキルチオ基であるか、又は、R a ¹ とR a ² とが互いに結合し、酸素原子(—O—)若しくは硫黄原子(—S—)を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキレン基、エーテル結合、若しくはチオエーテル結合となってもよい。R a ' ^{0 1} はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく且つハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、塩を形成しているカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基である。2つ以上のR a ' ^{0 1} が存在する場合、複数のR a ' ^{0 1} は互いに同じであっても異なってもよい。Xはハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される置換基である。2つ以上のXが存在す

40

50

る場合、複数の X は互いに同じであっても異なってもよい。p₀ は 0 ～ 8 の整数である。q₀ は 1 ～ 9 の整数である。]

【0027】

前記式 (a0-1) 中、R における炭素数 1 ～ 5 のアルキル基は、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記の「R における炭素数 1 ～ 5 のアルキル基」の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

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

【0028】

前記式 (a0-1) 中、Va⁰ は、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。

Va⁰ 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。Va⁰ における 2 価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

Va⁰ における脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

Va⁰ は、置換基を有していてもよい。例えば Va⁰ の炭化水素基におけるメチレン基 (—CH₂—) が 2 価の基で置換されている場合として、Va⁰ の 2 価の炭化水素基の炭素原子間にエーテル結合 (—O—) を有するものが挙げられる。この場合、Va⁰ 中に存在するエーテル結合は 1 つでも 2 つ以上でもよい。また、Va⁰ の炭化水素基における水素原子 (—H) が 1 価の基で置換されている場合として、Va⁰ の炭化水素基における水素原子 (—H) がフッ素原子または炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基で置換されているものが挙げられる。この場合の Va⁰ としては、—CH₂CHF—、—CH(CH₂CH₃)CF₂—、—CH(CH₂CH₃)C(CF₃)F—、—CH(CH₃)CF₂—等が好ましい。

【0029】

前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1 ～ 10 であることが好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 4 がさらに好ましく、1 ～ 3 が最も好ましい。

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

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

【0030】

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

10

20

30

40

50

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

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

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

多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数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、テトラシクロデカン等が挙げられる。

【0031】

Va^0 における芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である。この芳香環は、 $4n+2$ 個の π 電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は5~30であることが好ましく、5~20がより好ましく、6~15がさらに好ましく、6~12が特に好ましい。芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基(アリーレン基またはヘテロアリーレン基)；2以上の芳香環を含む芳香族化合物(たとえばビフェニル、フルオレン等)から水素原子を2つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基(アリール基またはヘテロアリール基)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。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素数は、1~4であることが好ましく、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。

【0032】

前記式(a_0-1)中、 n_{a_0} は0~2の整数であり、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

【0033】

前記式(a_0-1)中、 Ra^1 及び Ra^2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、若しくはアルキルチオ基であるか、又は、 Ra^1 と Ra^2 とが互いに結合し、酸素原子($-O-$)若しくは硫黄原子($-S-$)を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキレン基、エーテル結合、若しくはチオエーテル結合となってもよい。

Ra^1 及び Ra^2 における炭素数1~5のアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

Ra^1 及び Ra^2 におけるアルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましく、具体的には、前記 Ra^1 及び Ra^2 におけるアルキル基として挙げたアルキル基と酸素原子($-O-$)とが連結した基が挙げられる。

Ra^1 及び Ra^2 におけるアルキルチオ基は、炭素数 1～4 のものが好ましく、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*iso*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基が挙げられる。

また、 Ra^1 及び Ra^2 は、 Ra^1 と Ra^2 とが互いに結合し、酸素原子 (—O—) 若しくは硫黄原子 (—S—) を含んでいてもよい炭素数 1～6 のアルキレン基、エーテル結合 (—O—) 又はチオエーテル結合 (—S—) となってもよい。

Ra^1 と Ra^2 とが互いに結合して形成される炭素数 1～6 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、該アルキレン基の末端または炭素原子間に—O—もしくは—S—が介在する基が挙げられ、たとえば—O—CH₂—、—CH₂—O—CH₂—、—S—CH₂—、—CH₂—S—CH₂—等が挙げられる。 Ra^1 と Ra^2 とが互いに結合して形成される基としては、炭素数 1～6 のアルキレン基または—O—が好ましく、炭素数 1～6 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【0034】

前記式 (a0-1) 中、 Ra'^0 は、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく且つハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基、塩を形成しているカルボキシ基、又は置換オキシカルボニル基である。

【0035】

Ra'^0 における、炭素数 1～6 のアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、これらの中でも炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基又はエチル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。 Ra'^0 の、炭素数 1～6 のアルキル基が有していてもよいハロゲン原子としては、たとえばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子を有する炭素数 1～6 のアルキル基としては、たとえば、クロロメチル基などのクロロアルキル基；トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基などのフルオロアルキル基（好ましくは炭素数 1～3 のフルオロアルキル基）などが挙げられる。

【0036】

Ra'^0 における、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基としては、たとえば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、6-ヒドロキシヘキシル基などが挙げられる。 Ra'^0 の、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基が有していてもよいハロゲン原子としては、たとえばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。ハロゲン原子を有する炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基としては、たとえば、ジフルオロヒドロキシメチル基、1, 1-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、2, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基の中でも、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～3 のヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数 1もしくは2（好ましくは炭素数 1）のヒドロキシアルキル基、又は、炭素数 1もしくは2（好ましくは炭素数 1）のハロゲン原子を有するヒドロキシアルキル基がより好ましい。

ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基のヒドロキシ基部分を保護する保護基としては、たとえば、メチル基、メトキシメチル基等のヒドロキシ基を構成する酸素原子とともにエーテル結合又はアセタール結合を形成する基；アセチル基、ベンゾイル基等のヒドロキシ基を構成する酸素原子とともにエステル結合を形成する

基などが挙げられる。

【0037】

Ra'^0 における、塩を形成しているカルボキシ基（カルボキシ基の塩）としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩などが挙げられる。

【0038】

Ra'^0 における、置換オキシカルボニル基としては、たとえば、炭素数1～4のアルコキシ基とカルボニル基とが結合したアルコキシカルボニル基（具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基などのアルキルオキシカルボニル基；ビニルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基などのアルケニルオキシカルボニル基）；シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基などが挙げられる。

10

【0039】

前記式(a0-1)で表される構成単位において、2つ以上の Ra'^0 が存在する場合、複数の Ra'^0 は互いに同じであっても異なってもよい。

【0040】

Ra'^0 は、上記のなかでも、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく且つハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、置換オキシカルボニル基が好ましい。

ハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基のなかでも、炭素数1～3のアルキル基、又は、炭素数1～3のハロゲン化アルキル基がより好ましく、メチル基、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

20

ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよく且つハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～6のヒドロキシアルキル基のなかでも、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよい炭素数1～3のヒドロキシアルキル基、又は、ヒドロキシ基部分が保護基で保護されていてもよいハロゲン原子を有するヒドロキシアルキル基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシ基部分がアセトキシメチル基等の保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基がより好ましい。

【0041】

前記式(a0-1)中、Xは、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基及びシアノ基からなる群より選択される置換基である。

30

Xにおけるハロゲン原子としては、たとえばフッ素原子、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。

Xにおけるアルコキシカルボニル基としては、たとえばメトキシカルボニル基などが挙げられる。

Xにおけるアシル基としては、たとえばアセチル基など挙げられる。

前記式(a0-1)で表される構成単位において、2つ以上のXが存在する場合、複数のXは互いに同じであっても異なってもよい。

Xは、上記のなかでも、電子吸引性の高さの点から、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好ましくはメトキシカルボニル基）、アシル基（好ましくはアセチル基）、シアノ基、ニトロ基が好ましく、シアノ基が特に好ましい。

40

【0042】

前記式(a0-1)中、 p_0 は0～8の整数であり、好ましくは0～6の整数であり、さらに好ましくは0～3の整数である。

前記式(a0-1)中、 q_0 は1～9の整数であり、好ましくは1～5の整数であり、さらに好ましくは1又は2である。

【0043】

前記式(a0-1)中、 Ra^1 と Ra^2 とが互いに結合していない場合、Xは、6-オキサビシクロ[3.2.1^{1,5}]オクタン環の1位、2位、3位、4位、5位又は8位

50

のどの位置に結合していてもよく、なかでも1位（ラク톤の α 位）又は2位の位置に結合していることが好ましく、その中でも1位（ラク톤の α 位）の位置に結合していることが特に好ましい。

また、 $R^{\alpha 1}$ と $R^{\alpha 2}$ とが互いに結合している場合、Xは、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン環等の1位、4位、5位、6位、7位、8位又は9位等のどの位置に結合していてもよく、なかでも3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン環の1位若しくは9位（又はこれらに相当する位置）の位置に結合していることが好ましく、その中でも1位（又はこれに相当する位置；ラク톤の α 位）の位置に結合していることが特に好ましい。

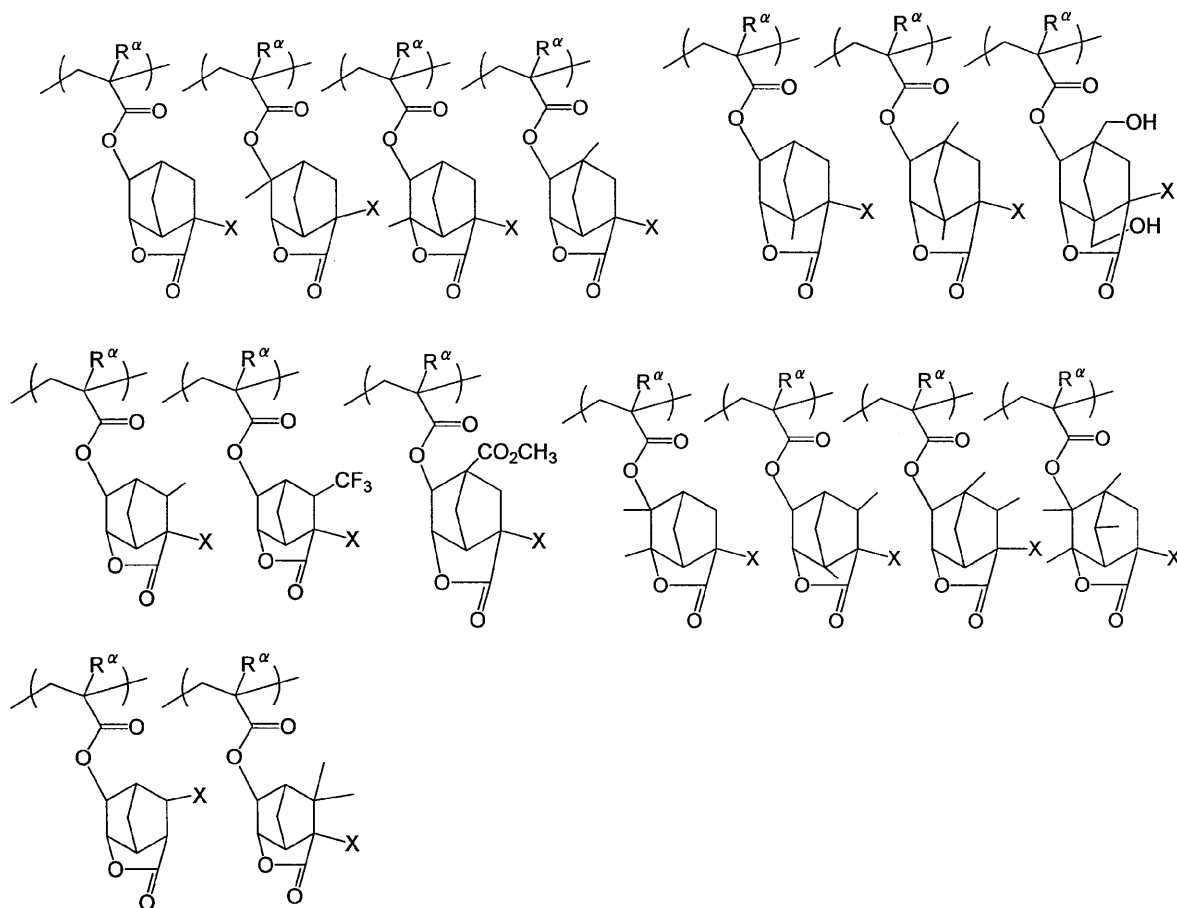
【0044】

10

以下に構成単位（a0）の具体例を示す。以下の各式中、 R^{α} 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。Xは、前記式（a0-1）中のXと同じである。

【0045】

【化4】



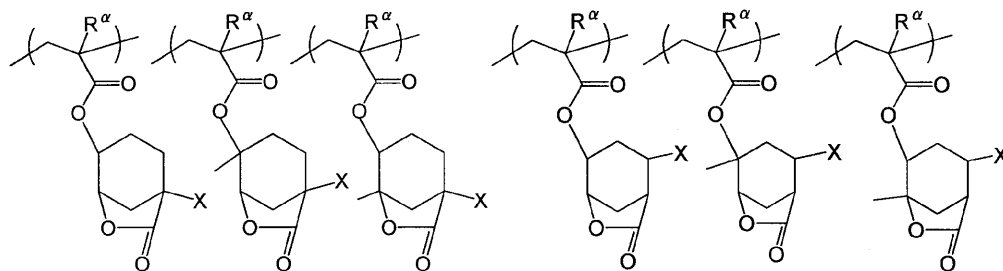
20

30

【0046】

【化5】

40



【0047】

（A1）成分が有する構成単位（a0）は、1種でもよく2種以上でもよい。

50

(A 1) 成分中の構成単位 (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て 5～70 モル%であることが好ましく、10～60 モル%であることがより好ましく、10～50 モル%がさらに好ましく、10～40 モル%が特に好ましい。

構成単位 (a 0) の割合を好ましい上限値以下とすることによって、高い感度を維持しつつ、良好な形状のレジストパターンが得られやすい。一方、好ましい下限値以上とすることにより、感度が高まるとともに、解像性、露光余裕度 (EL マージン) 等のリソグラフィ特性も向上する。

【0048】

(その他の構成単位)

(A 1) 成分は、構成単位 (a 0) に加えて、さらに、他の構成単位を有してもよい。

該他の構成単位としては、上述の構成単位 (a 0) に分類されない構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用（好ましくは ArF エキシマレーザ用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能であり、例えば、以下に示す構成単位 (a 1) ～ (a 4)、露光により酸を発生する構成単位等が挙げられる。

【0049】

構成単位 (a 1)：

本態様のレジスト組成物においては、(A 1) 成分が、構成単位 (a 0) に加えて、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) を有することが好ましい。

本態様のレジスト組成物が構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) とを有する高分子化合物を含有する場合、該レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜を露光すると、該レジスト膜中で、構成単位 (a 1) は、酸の作用によりその構造中の少なくとも一部の結合が開裂し、極性が増大する。このように、(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。そして、本態様のレジスト組成物は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型となり、溶剤現像プロセスにおいてネガ型となる。

【0050】

「酸分解性基」は、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

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

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

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

ここで「酸解離性基」とは、(i) 酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基、又は、(ii) 酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、の双方をいう。

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、(A 1) 成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液がアルカリ現像液の場合には溶解性が増大し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

【0051】

酸解離性基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものが挙げられる。

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

【0052】

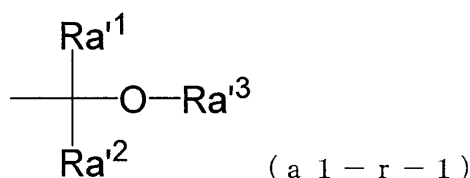
・アセタール型酸解離性基：

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

10

【0053】

【化6】



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

20

【0054】

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

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

30

【0055】

式（a1-r-1）中、 Ra'^3 の炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、環状の炭化水素基が挙げられる。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数が1～5であることが好ましく、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。

【0056】

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、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルブチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが好ましい。

40

【0057】

Ra'^3 が環状の炭化水素基となる場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、多環式基でも単環式基でもよい。

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

多環式基である脂肪族炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を

50

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。

【0058】

Ra'^3 の環状の炭化水素基が芳香族炭化水素基となる場合、該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である。

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

Ra'^3 における芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を1つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基など）等が挙げられる。前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環に結合するアルキレン基の炭素数は、1～4であることが好ましく、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。

【0059】

Ra'^3 が、 Ra'^1 、 Ra'^2 のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

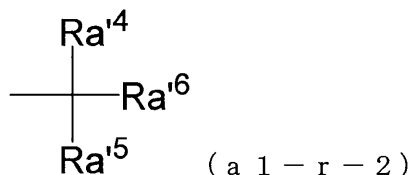
【0060】

・第3級アルキルエステル型酸解離性基：

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式（a1-r-2）で表される酸解離性基が挙げられる。尚、下記式（a1-r-2）で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第3級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある。

【0061】

【化7】



[式中、 $Ra'^4 \sim Ra'^6$ はそれぞれ炭化水素基であって、 Ra'^5 、 Ra'^6 は互いに結合して環を形成してもよい。]

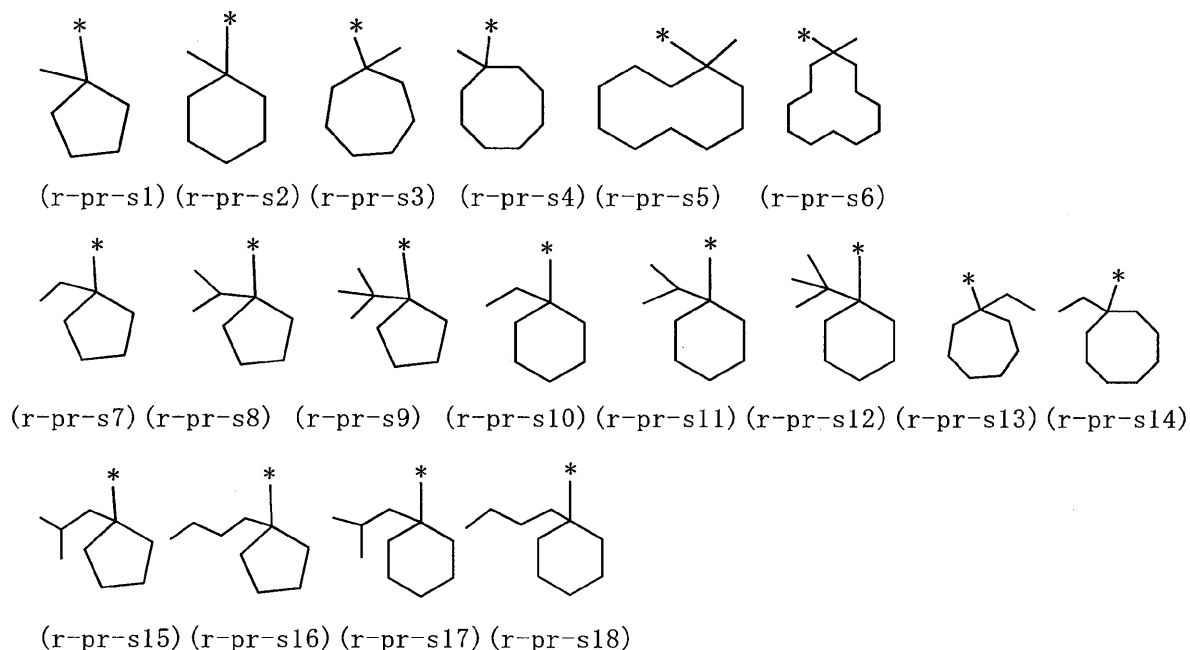
【0062】

$Ra'^4 \sim Ra'^6$ の炭化水素基としては、前記 Ra'^3 と同様のものが挙げられる。

Ra'^4 は炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。 Ra'^5 と Ra'^6 とが互いに結合して環を形成する場合、下記一般式（a1-r2-1）で表される基が挙げられる。一方、 $Ra'^4 \sim Ra'^6$ が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式（a1-r2-2）で表される基が挙げられる。

【0063】

【化 1 0】



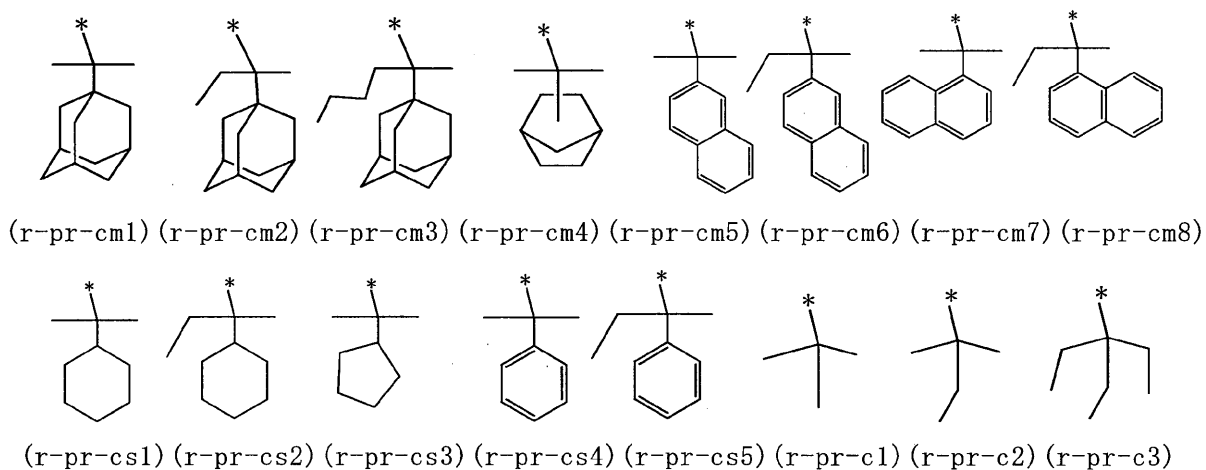
10

【 0 0 6 9】

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

【 0 0 7 0】

【化 1 1】



30

【 0 0 7 1】

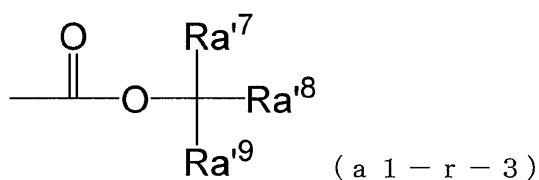
・第 3 級アルキルオキシカルボニル酸解離性基：

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

40

【 0 0 7 2】

【化 1 2】



[式中、R a ' 7 ~ R a ' 9 はそれぞれアルキル基である。]

50

【0073】

式 (a1-r-3) 中、 $R_{a'7} \sim R_{a'9}$ は、それぞれ炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、1～3 がより好ましい。

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

【0074】

構成単位 (a1) としては、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、アクリルアミドから誘導される構成単位、ヒドロキシシスチレン若しくはヒドロキシシスチレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の一 $C(=O)-OH$ における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

10

【0075】

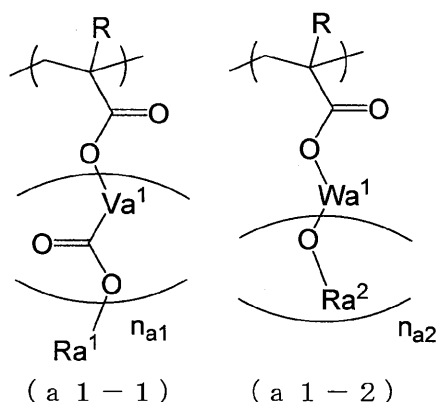
構成単位 (a1) としては、上記のなかでも、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

かかる構成単位 (a1) の好ましい具体例としては、下記一般式 (a1-1) 又は (a1-2) で表される構成単位が挙げられる。

【0076】

【化13】

20



30

[式中、 R は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基又は炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基である。 Va^1 はエーテル結合を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 n_{a1} は 0～2 であり、 Ra^1 は上記式 (a1-r-1) 又は (a1-r-2) で表される酸解離性基である。 Wa^1 は $n_{a2} + 1$ 価の炭化水素基であり、 n_{a2} は 1～3 であり、 Ra^2 は上記式 (a1-r-1) 又は (a1-r-3) で表される酸解離性基である。]

【0077】

前記式 (a1-1) 中、 R の炭素数 1～5 のアルキル基は、炭素数 1～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1～5 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

40

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

【0078】

前記式 (a1-1) 中、 Va^1 のエーテル結合を有していてもよい 2 価の炭化水素基は、前記式 (a0-1) 中の Va^0 が置換基としてエーテル結合を有していてもよい 2 価の

50

炭化水素基となる場合と同様である。

【0079】

前記式(a1-2)中、 $W a^1$ における $n_{a2} + 1$ 個の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられる。

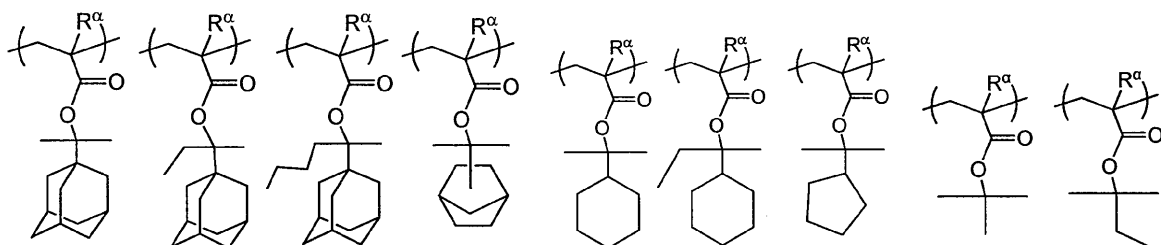
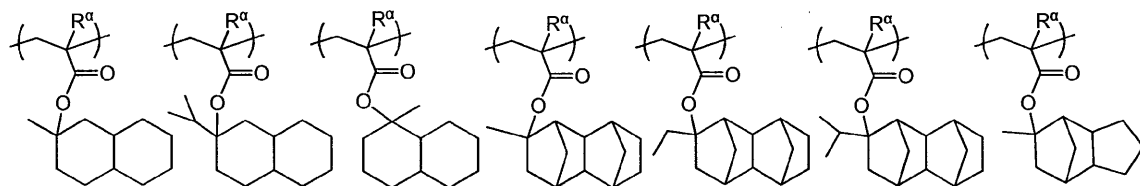
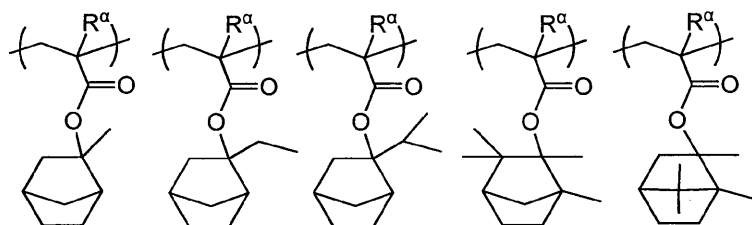
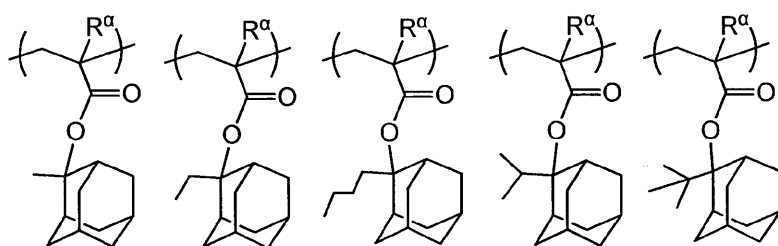
前記 $n_{a2} + 1$ 個は、2～4個が好ましく、2又は3個がより好ましい。

【0080】

以下に前記式(a1-1)で表される構成単位的具体例を示す。以下の各式中、 R^a 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。

【0081】

【化14】



【0082】

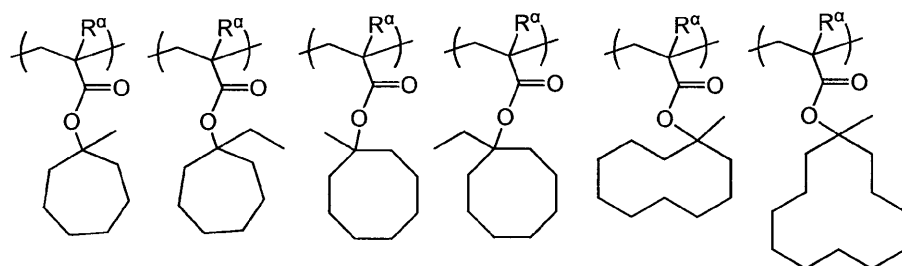
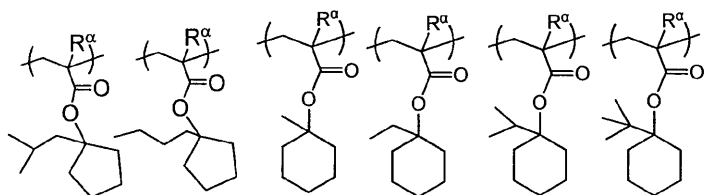
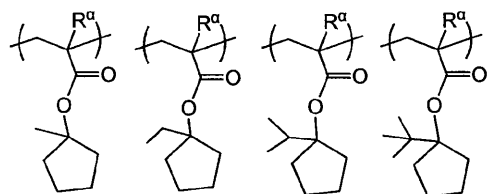
10

20

30

40

【化 1 5】

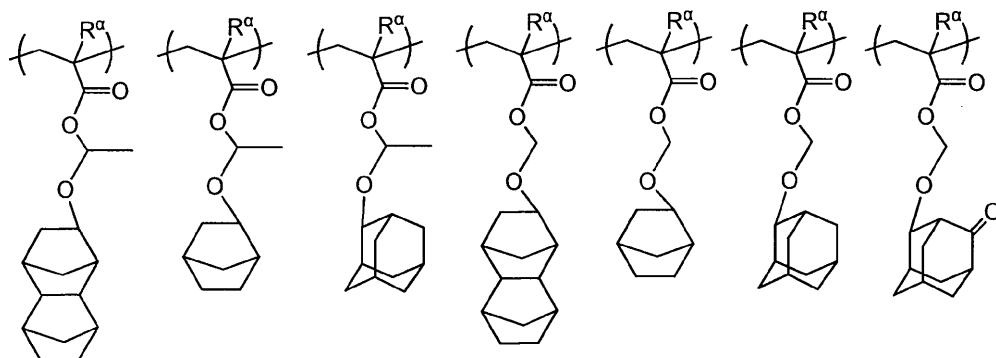


10

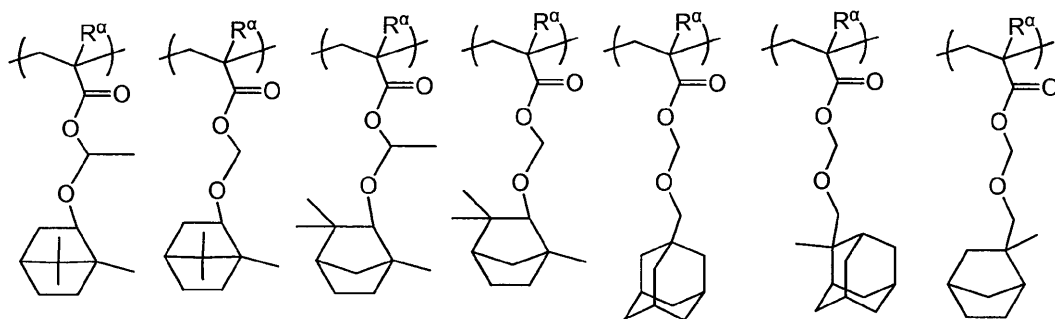
20

【0083】

【化 1 6】



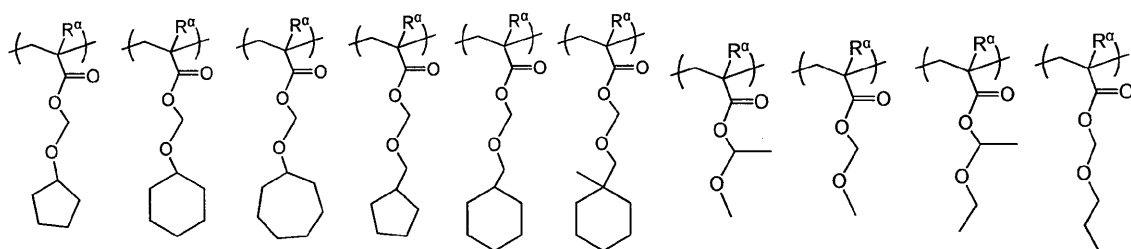
30



40

【0084】

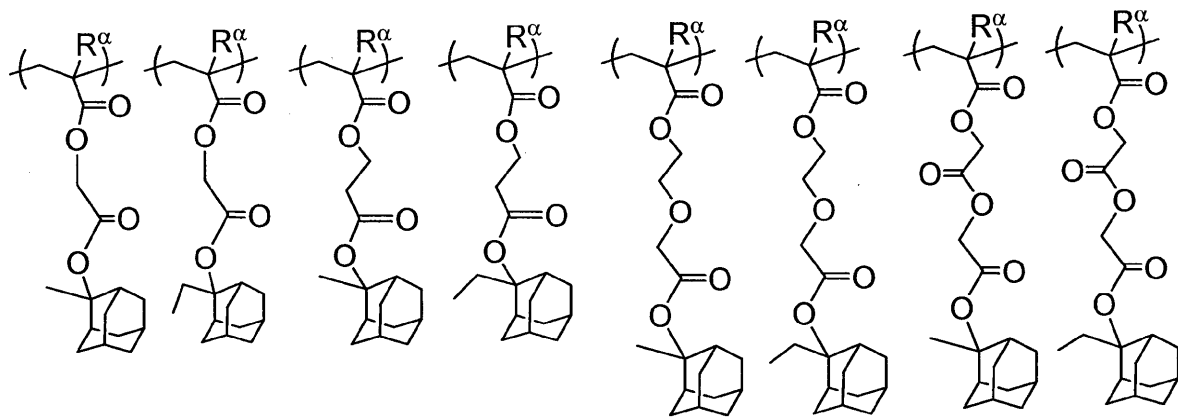
【化 1 7】



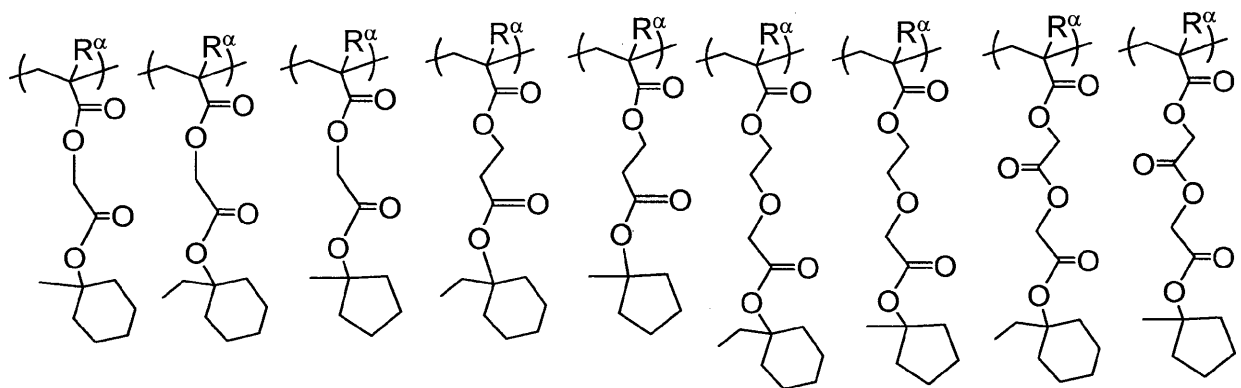
50

【0085】

【化18】



10



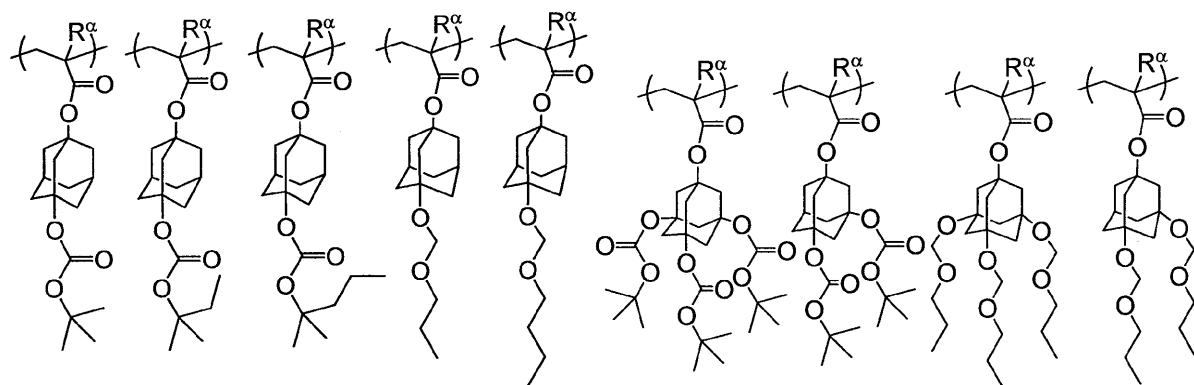
20

【0086】

以下に前記式（a1-2）で表される構成単位的具体例を示す。

【0087】

【化19】



30

【0088】

（A1）成分が有する構成単位（a1）は、1種でもよく2種以上でもよい。

（A1）成分が構成単位（a1）を有する場合、（A1）成分中の構成単位（a1）の割合は、（A1）成分を構成する全構成単位の合計に対して1～50モル％が好ましく、5～45モル％がより好ましく、5～40モル％がさらに好ましい。

構成単位（a1）の割合を好ましい下限値以上とすることによって、容易にレジストパターンを得ることができ、感度、解像性、ラフネス改善もしくはELマージン等のリソグラフィ特性も向上する。一方、好ましい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。（A1）成分中、構成単位（a1）の割合が高いほど、特にレジストパターンのラフネス低減の効果が高まる。

50

【0089】

構成単位 (a 2) :

本態様のレジスト組成物においては、(A 1) 成分が、構成単位 (a 0) 及び構成単位 (a 1) に加えて、さらに、ラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位 (a 2) (ただし、前記構成単位 (a 0) を除く) を有することが好ましい。

構成単位 (a 2) のラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基またはカーボネート含有環式基は、(A 1) 成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高める上で有効なものである。また、構成単位 (a 2) を有することで、アルカリ現像プロセスにおいては、現像時に、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が高まる。

10

【0090】

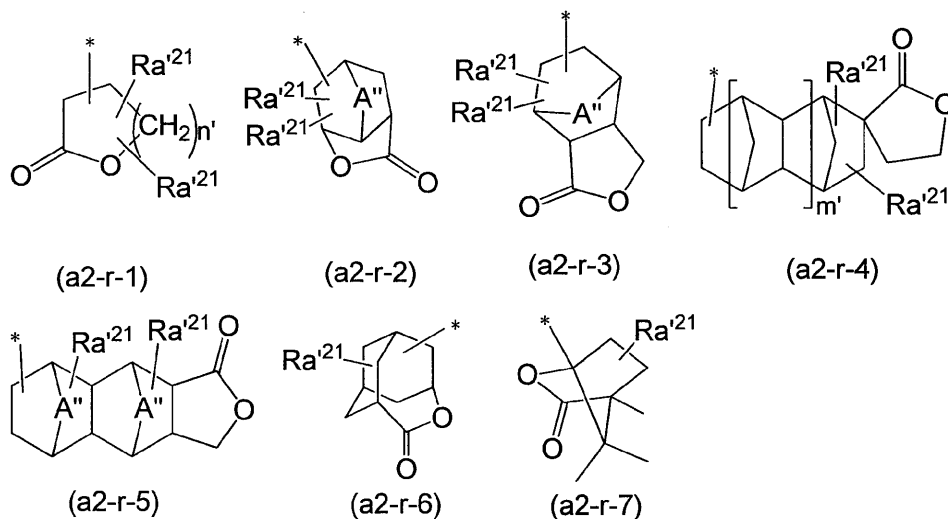
「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に $-O-C(=O)-$ を含む環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

構成単位 (a 2) におけるラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式 (a 2-r-1) ~ (a 2-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

【0091】

20

【化20】



30

[式中、 Ra'^{21} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基であり； A'' は酸素原子 ($-O-$) もしくは硫黄原子 ($-S-$) を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は 0 ~ 2 の整数であり、 m' は 0 または 1 である。]

40

【0092】

前記一般式 (a 2-r-1) ~ (a 2-r-7) 中、 Ra'^{21} におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

Ra'^{21} におけるアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記 Ra

50

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

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

$R a'^{21}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 $R a'^{21}$ におけるアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としては、フッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

【0093】

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

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

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

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

R'' におけるラクトン含有環式基としては、前記一般式 $(a2 - r - 1) \sim (a2 - r - 7)$ でそれぞれ表される基と同様のものが挙げられる。

R'' におけるカーボネート含有環式基としては、後述のカーボネート含有環式基と同様であり、具体的には一般式 $(ax3 - r - 1) \sim (ax3 - r - 3)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

R'' における $-SO_2-$ 含有環式基としては、後述の $-SO_2-$ 含有環式基と同様であり、具体的には一般式 $(a5 - r - 1) \sim (a5 - r - 4)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

$R a'^{21}$ におけるヒドロキシアルキル基としては、炭素数が $1 \sim 6$ であるものが好ましく、具体的には、前記 $R a'^{21}$ におけるアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

【0094】

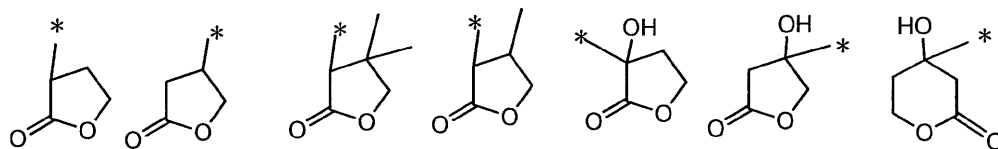
前記一般式 $(a2 - r - 2)$ 、 $(a2 - r - 3)$ 、 $(a2 - r - 5)$ 中、 A'' における炭素数 $1 \sim 5$ のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に $-O-$ または $-S-$ が介在する基が挙げられ、たとえば $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。 A'' としては、炭素数 $1 \sim 5$ のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数 $1 \sim 5$ 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。

【0095】

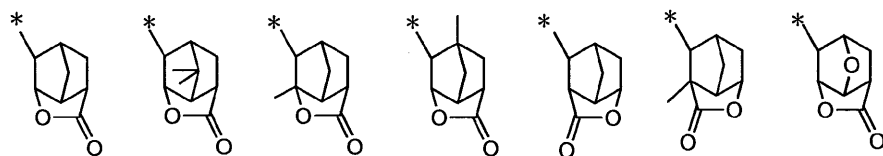
下記に一般式 $(a2 - r - 1) \sim (a2 - r - 7)$ でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

【0096】

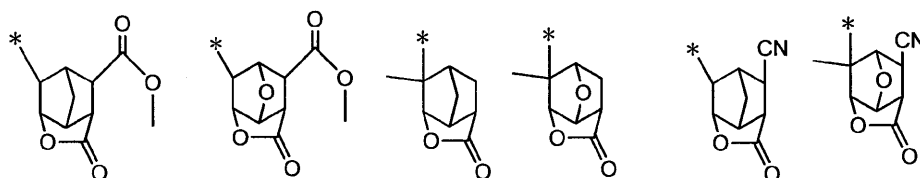
【化 2 1】



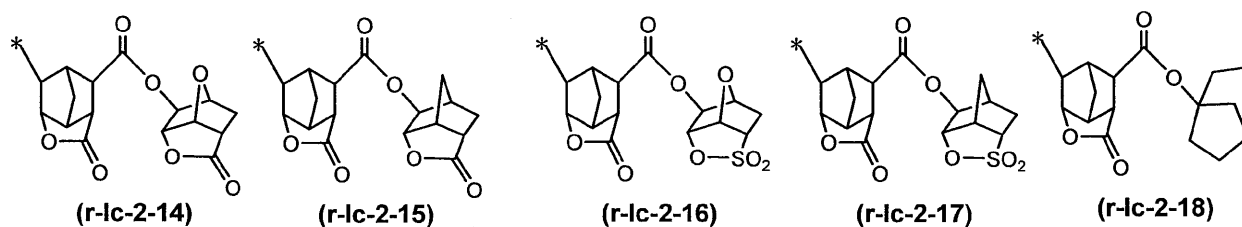
(r-lc-1-1) (r-lc-1-2) (r-lc-1-3) (r-lc-1-4) (r-lc-1-5) (r-lc-1-6) (r-lc-1-7)



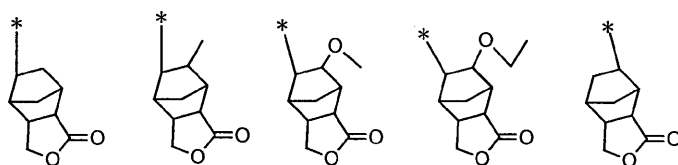
(r-lc-2-1) (r-lc-2-2) (r-lc-2-3) (r-lc-2-4) (r-lc-2-5) (r-lc-2-6) (r-lc-2-7)



(r-lc-2-8) (r-lc-2-9) (r-lc-2-10) (r-lc-2-11) (r-lc-2-12) (r-lc-2-13)



(r-lc-2-14) (r-lc-2-15) (r-lc-2-16) (r-lc-2-17) (r-lc-2-18)



(r-lc-3-1) (r-lc-3-2) (r-lc-3-3) (r-lc-3-4) (r-lc-3-5)

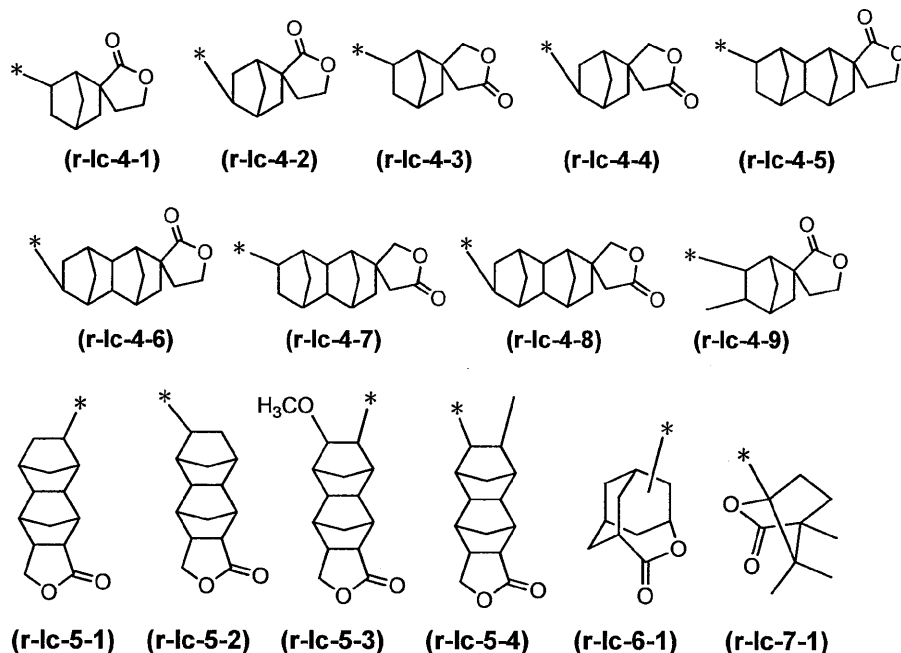
【 0 0 9 7 】

10

20

30

【化 2 2】



10

【0098】

20

「 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-\text{SO}_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、単環式基であってもよく多環式基であってもよい。

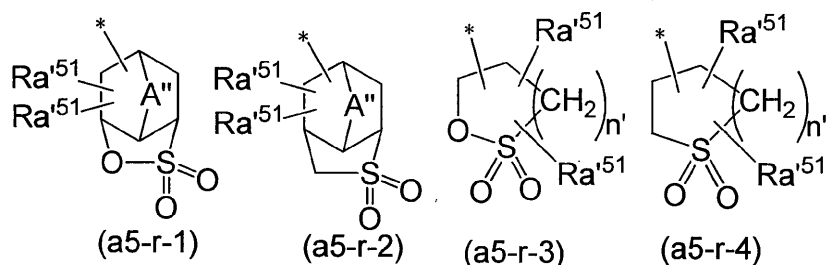
$-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-\text{O}-\text{SO}_2-$ を含む環式基、すなわち $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 中の $-\text{O}-\text{S}-$ が環骨格の一部を形成するスルトン(sultone)環を含有する環式基であることが好ましい。

$-\text{SO}_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される基が挙げられる。

30

【0099】

【化 2 3】



40

[式中、 Ra'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数である。]

【0100】

前記一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)中、 A'' は、前記一般式(a2-r-2)、(a2-r-3)、(a2-r-5)中の A'' と同様である。

Ra'^{51} 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

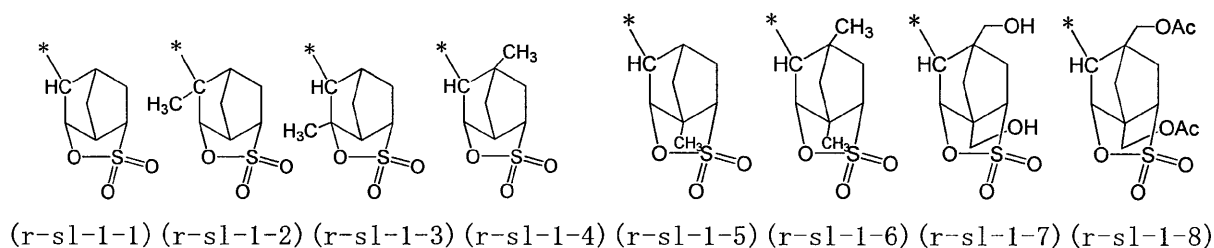
50

、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の Ra'^{21} についての説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

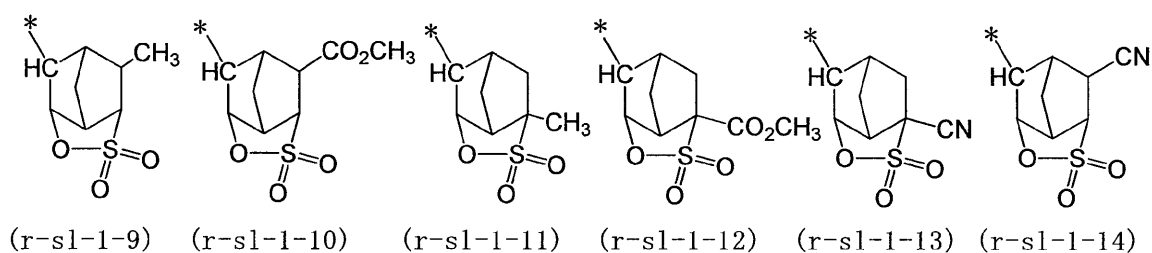
下記に一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

【0101】

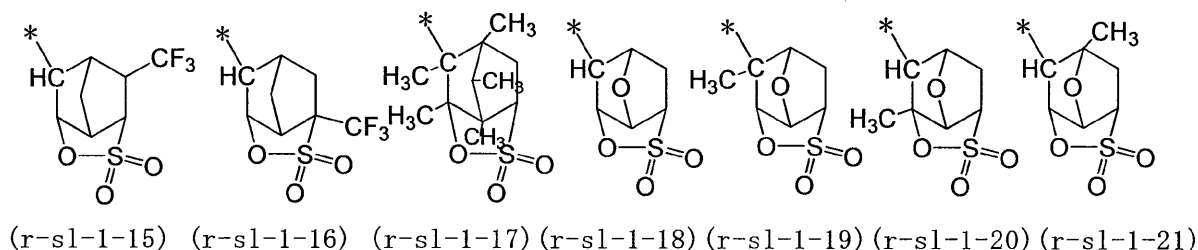
【化24】



10



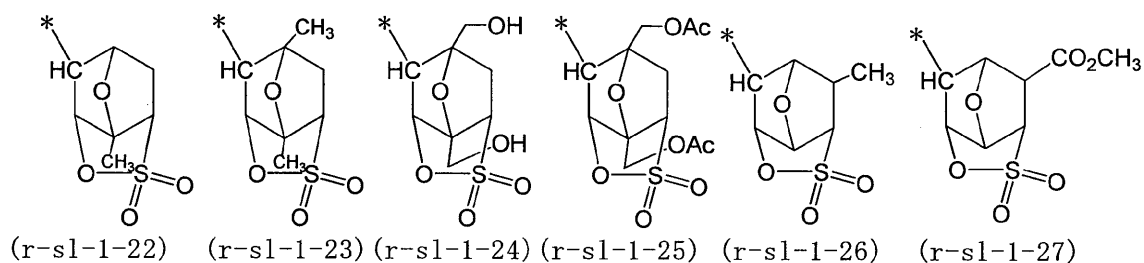
20



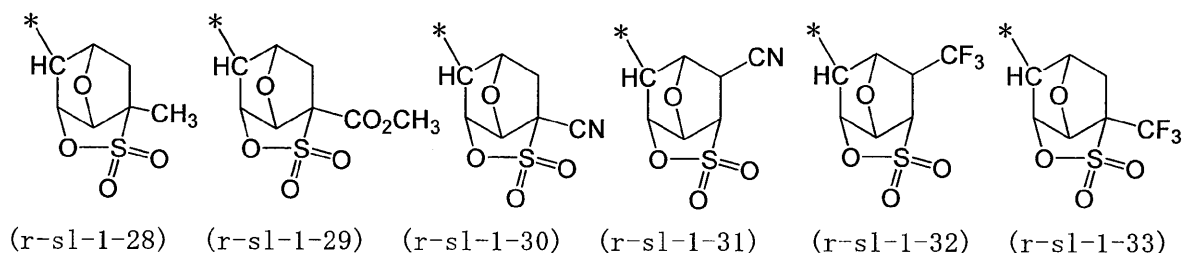
30

【0102】

【化25】

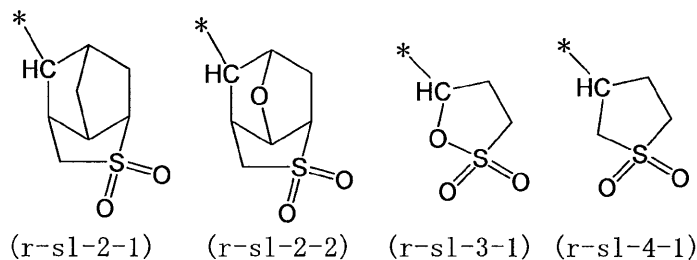


40



【0103】

【化 2 6】



【0104】

10

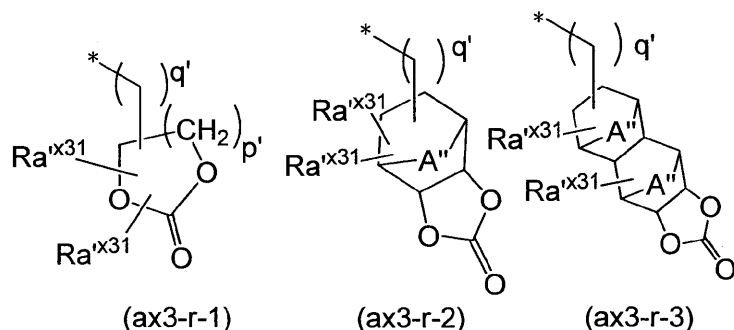
「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を含む環（カーボネート環）を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

カーボネート環含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式 $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

【0105】

【化 2 7】

20



[式中、 Ra'^{x31} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子、アルキル基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 p' は0～3の整数であり、 q' は0または1である。]

30

【0106】

前記一般式 $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$ 中、 A'' は、前記一般式 $(a2-r-2)$ 、 $(a2-r-3)$ 、 $(a2-r-5)$ 中の A'' と同様である。

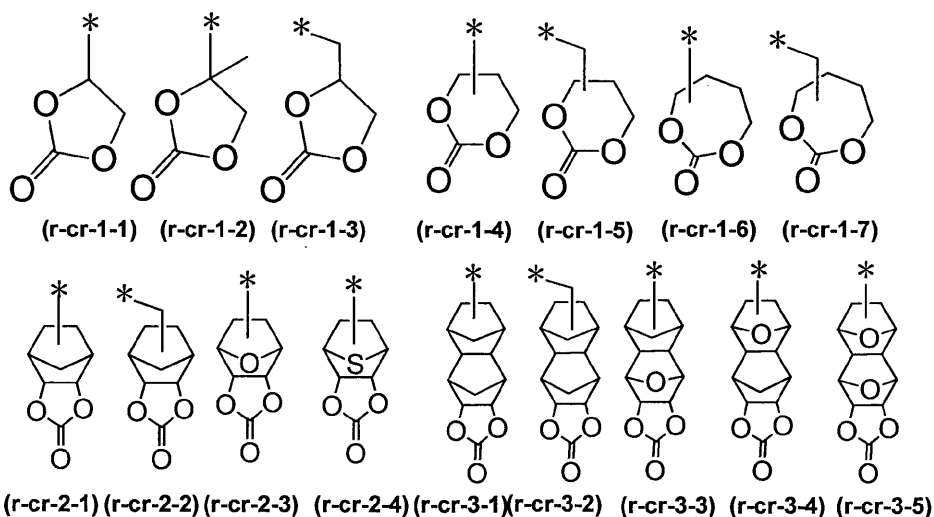
Ra'^{x31} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ 中の Ra'^{x21} についての説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

40

下記に一般式 $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$ でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

【0107】

【化 2 8】



10

【0108】

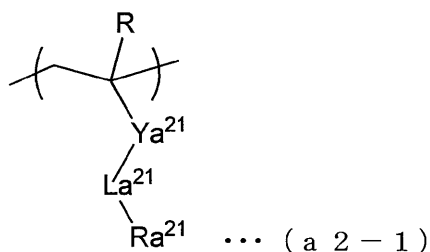
構成単位 (a 2) としては、なかでも、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

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

20

【0109】

【化 2 9】



30

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。 $Y a^{21}$ は単結合または2価の連結基である。 La^{21} は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R')$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONHCO-$ 又は $-CONHCS-$ であり、 R' は水素原子またはメチル基を示す。ただし La^{21} が $-O-$ の場合、 $Y a^{21}$ は $-COO-$ にはならない。 Ra^{21} はラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基である。]

【0110】

式 (a 2-1) 中、Rは前記と同じである。

$Y a^{21}$ 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。

40

【0111】

・置換基を有していてもよい2価の炭化水素基：

$Y a^{21}$ が置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である場合、該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

【0112】

・ $Y a^{21}$ における脂肪族炭化水素基

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

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

50

【0113】

・・・直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基

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1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

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

10

【0114】

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、カルボニル基等が挙げられる。

20

【0115】

・・・構造中に環を含む脂肪族炭化水素基

該構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基）、前記環状の脂肪族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、前記環状の脂肪族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。

30

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

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式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。

40

【0116】

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

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

50

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。

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。

【0117】

・ $Y a^{21}$ における芳香族炭化水素基

該芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する炭化水素基である。

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

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）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。前記アリール基またはヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素数は、1～4であることが好ましく、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。

【0118】

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

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

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

【0119】

・ヘテロ原子を含む2価の連結基：

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

前記ヘテロ原子を含む2価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C$

(=O)－、－NH－、－NH－C(=NH)－の場合、そのHはアルキル基、アシル等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アシル基等)は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8であることがさらに好ましく、1～5であることが特に好ましい。

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

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

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

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

【0120】

Y^{a21} としては、単結合、エステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又はこれらの組合せであることが好ましい。

【0121】

前記式 $(a2-1)$ 中、 R^{a21} はラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基またはカーボネート含有環式基である。

R^{a21} におけるラクトン含有環式基、 $-SO_2-$ 含有環式基、カーボネート含有環式基としてはそれぞれ、前述した一般式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ でそれぞれ表される基、一般式 $(a5-r-1) \sim (a5-r-4)$ でそれぞれ表される基、一般式 $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$ でそれぞれ表される基が好適に挙げられる。

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

【0122】

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

(A1)成分が構成単位 $(a2)$ を有する場合、構成単位 $(a2)$ の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して1～80モル%であることが好ましく、10～70モル%であることがより好ましく、10～65モル%であることがさらに好ましく、10～60モル%が特に好ましい。

構成単位 $(a2)$ の割合を好ましい下限値以上とすることにより、構成単位 $(a2)$ を含有させることによる効果が十分に得られ、一方、好ましい上限値以下とすることにより

10

20

30

40

50

、他の構成単位とのバランスをとることができ、種々のリソグラフィー特性（露光余裕度（E L マージン）など）及びパターン形状が良好となる。

【0123】

構成単位（a 3）：

構成単位（a 3）は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位（ただし、上述した構成単位（a 0）、（a 1）又は（a 2）のいずれかに該当するものを除く）である。

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

【0124】

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

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

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

【0125】

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

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

構成単位（a 3）としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数 1～10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記の式（a 3-1）で表される構成単位、式（a 3-2）で表される構成単位、式（a 3-3）で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

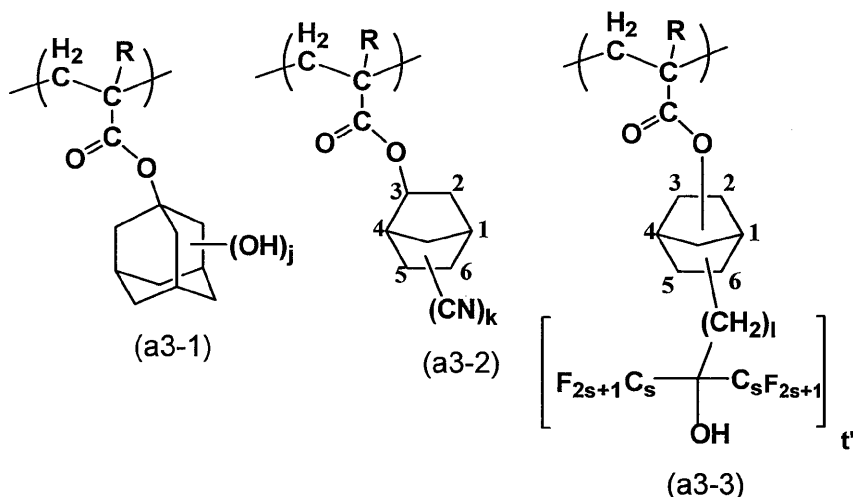
【0126】

10

20

30

【化 3 0】



10

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

【0127】

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

20

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

【0128】

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。

【0129】

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又は6位に結合していることが好ましい。

30

【0130】

(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。

(A1)成分が構成単位(a3)を有する場合、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～35モル%がさらに好ましい。

構成単位(a3)の割合を好ましい下限値以上とすることにより、構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、また、ELマージン等のリソグラフィ特性がより向上する。一方、好ましい上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

40

【0131】

構成単位(a4)：

構成単位(a4)は、酸非解離性の脂肪族環式基を含む構成単位である。

(A1)成分が構成単位(a4)を有することにより、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、(A)成分の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に溶剤現像プロセスの場合に、解像性、レジストパターン形状等の向上に寄与すると考えられる。

構成単位(a4)における「酸非解離性環式基」は、露光により当該レジスト組成物中に酸が発生した際(例えば、後述する(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環式基である。

50

構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、A r F エキシマレーザ用、K r F エキシマレーザ用（好ましくは A r F エキシマレーザ用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

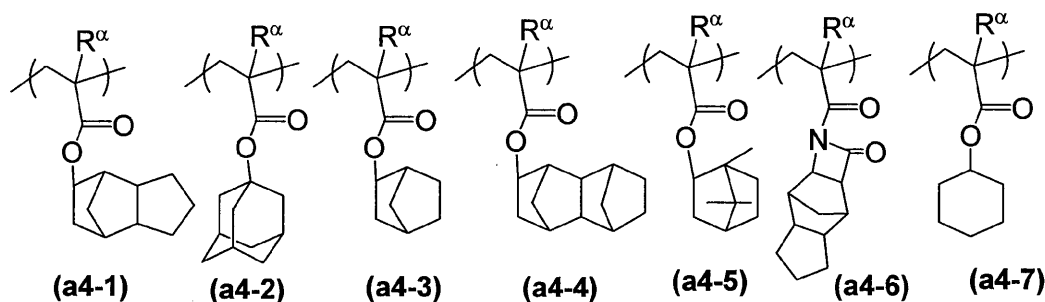
特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4-1) ～ (a 4-7) でそれぞれ表される構成単位を例示することができる。

10

【0132】

【化31】



20

[式中、R^α は前記と同じである。]

【0133】

(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。

(A 1) 成分が構成単位 (a 4) を有する場合、構成単位 (a 4) の割合は、該 (A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して 1 ～ 30 モル%であることが好ましく、3 ～ 20 モル%がより好ましい。

構成単位 (a 4) の割合を好ましい下限値以上とすることにより、構成単位 (a 4) を含有させることによる効果が十分に得られ、一方、好ましい上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

30

【0134】

本態様のレジスト組成物において、(A) 成分は、構成単位 (a 0) を有する高分子化合物 (A 1) を含むものであり、該 (A 1) 成分として具体的には、構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) との繰り返し構造からなる高分子化合物等が例示できる。

【0135】

(A 1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、1000 ～ 50000 が好ましく、1500 ～ 30000 がより好ましく、2000 ～ 20000 が最も好ましい。

40

(A 1) 成分の Mw がこの範囲の好ましい上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の好ましい下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

(A 1) 成分の分散度 (Mw/Mn) は、特に限定されず、1.0 ～ 5.0 が好ましく、1.0 ～ 4.0 がより好ましく、1.0 ～ 3.0 が最も好ましい。なお、Mn は数平均分子量を示す。

【0136】

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

(A) 成分中の (A 1) 成分の割合は、(A) 成分の総質量に対し、25 質量%以上が好ましく、50 質量%以上がより好ましく、75 質量%以上がさらに好ましく、100 質

50

量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高感度化や、ラフネス改善などの種々のリソグラフィ特性に優れたレジストパターンが形成されやすくなる。

【0137】

本態様のレジスト組成物は、(A)成分として、前記(A1)成分に該当しない、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(以下「(A2)成分」という。)を併用してもよい。

(A2)成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの(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。(A2)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

10

【0138】

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

本態様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。

【0139】

<(B)成分>

本態様のレジスト組成物において、(B)成分は、露光により酸を発生する酸発生剤成分である。

20

(B)成分が露光により発生する酸の酸解離定数(pKa)は、好ましくは0以下であり、より好ましくは-1以下であり、さらに好ましくは-1.5~-1であり、特に好ましくは-1.2~-1である。

(B)成分が露光により発生する酸のpKaが好ましくは0以下であると、露光により酸強度の相対的に強い酸が発生し、該酸と(A)成分との作用によりパターン形成が充分に行われやすい。

【0140】

ここでいう「酸の酸解離定数(pKa)」とは、酸のアニオン状態の構造における分子軌道エネルギーがより低い化合物は、より酸強度が強い(pKaの値が小さい)、と仮定して以下の計算方法を行うことにより算出される値を意味する。

30

計算方法:

(1) CAChe PM3法にて、酸のアニオン状態の構造を最適化する。

(2) 分子軌道の計算より、HOMO(最高被占分子軌道)エネルギー(eV)を求める。

(3) 水溶液でのpKa(実測値)が既知の物質と、当該物質の(1)と(2)で求められるHOMOエネルギーとの間で成立する直線関係の式を導く。

(4) 対象とする酸について、(1)と(2)よりHOMOエネルギーを求め、当該HOMOエネルギーを、(3)で導いた直線関係の式に代入することにより、pKa(計算値)を算出する。

以上の(1)~(4)によれば、新規の酸についても、HOMOエネルギーを求めることによりpKa(計算値)の算出が可能である。

40

酸のアニオン状態のみのHOMOエネルギーを求めるのは、酸強度が主に酸のアニオン状態の構造に依存する(カチオン構造には依存しない)ためである。

【0141】

上記の計算方法(3)における直線関係の式は、以下の手順(i)~(iii)に従うことにより導くことができる。

(i) 下記8種の化合物の25℃における酸解離定数(pKa)を実際に測定する。

酸解離定数(pKa)は、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で、pKa値測定装置pKa Analyzer PRO(Advanced Analytical Technologies, Inc)により測定することができる。

50

化合物 (pKa の実測値) :

クロロ酢酸 (pKa 2.68)、酢酸 (pKa 4.56)、トリクロロ酢酸 (pKa 0.66)、フェノール (pKa 9.82)、ジクロロ酢酸 (pKa 1.3)、フルオロ酢酸 (pKa 2.59)、ヘキサン酸 (pKa 4.63)、O-フルオロフェノール (pKa 8.49)。

(ii) 上記化合物について、計算方法 (1) と計算方法 (2) より、HOMO エネルギーをそれぞれ求める。

クロロ酢酸 (-4.395)、酢酸 (-3.925)、トリクロロ酢酸 (-5.073)、フェノール (-2.691)、ジクロロ酢酸 (-4.763)、フルオロ酢酸 (-4.31)、ヘキサン酸 (-4.076)、O-フルオロフェノール (-2.929)。

(iii) 上記化合物について、横軸を (i) で測定した pKa 値、縦軸を (ii) で求めた HOMO エネルギー (eV) としてプロットし、線形回帰直線を引き、該直線関係の式を導く ($R^2 = 0.9868$)。

$$(\text{HOMO エネルギー}) = 0.2511 \times (\text{pKa 値}) - 5.1103$$

【0142】

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

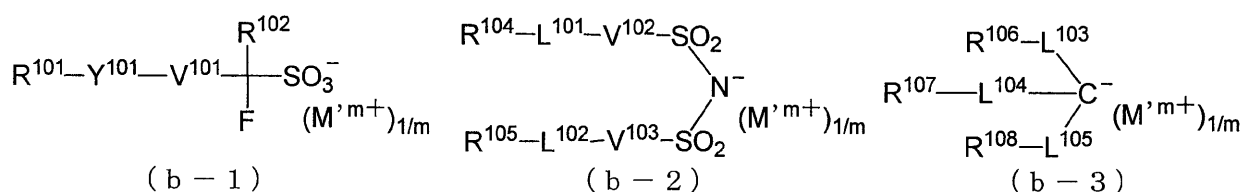
このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。なかでも、オニウム塩系酸発生剤を用いるのが好ましい。

【0143】

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式 (b-1) で表される化合物 (以下「(b-1) 成分」ともいう)、一般式 (b-2) で表される化合物 (以下「(b-2) 成分」ともいう)、又は一般式 (b-3) で表される化合物 (以下「(b-3) 成分」ともいう) を用いることができる。

【0144】

【化32】



[式中、 R^{101} 、 $\text{R}^{104} \sim \text{R}^{108}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。 R^{102} はフッ素原子または炭素数 1~5 のフッ素化アルキル基である。 Y^{101} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。 $\text{V}^{101} \sim \text{V}^{103}$ はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。 $\text{L}^{101} \sim \text{L}^{102}$ はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。 $\text{L}^{103} \sim \text{L}^{105}$ はそれぞれ独立に単結合、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ である。 m は 1 以上の整数であって、 $\text{M}'^{\text{m}+}$ は m 価のオニウムカチオンである。]

【0145】

{アニオン部}。

・ (b-1) 成分のアニオン部

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

【0146】

置換基を有していてもよい環式基：

該環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。また、脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

【0147】

R^{101} における芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は3～30であることが好ましく、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。

R^{101} における芳香族炭化水素基が有する芳香環として具体的には、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、又はこれらの芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環などが挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

【0148】

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

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

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

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数7～12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。

なかでも、 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基としては、モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ以上除いた基が好ましく、ポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基がより好ましく、アダマンチル基、ノルボルニル基が特に好ましく、アダマンチル基が最も好ましい。

【0149】

脂環式炭化水素基に結合してもよい、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ 、エチレン基 $[-(CH_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(CH_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(CH_2)_5-]$ 等が挙げられる。

2) 5-] 等が挙げられる。

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

10

【0150】

R^{101} の環状の炭化水素基における置換基としては、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、カルボニル基($-\text{C}(=\text{O})-$)、エーテル結合($-\text{O}-$)、エステル結合($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、ニトロ基等が挙げられる。

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

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

20

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

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

置換基としてのカルボニル基($-\text{C}(=\text{O})-$)、エーテル結合($-\text{O}-$)、エステル結合($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)は、環状の炭化水素基を構成するメチレン基($-\text{CH}_2-$)を置換する基である。

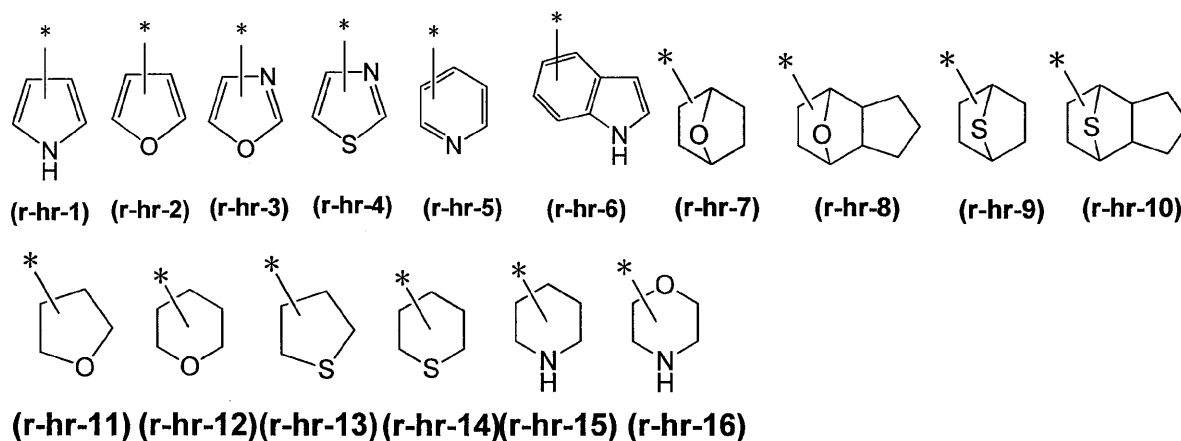
30

【0151】

また、 R^{101} における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよい。具体的には、前記一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、前記一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される $-\text{SO}_2-$ 含有環式基、その他以下に挙げる複素環式基が挙げられる。

【0152】

【化33】



40

【0153】

置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基：

50

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

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

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

【0154】

置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基：

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

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

【0155】

R^{101} の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、たとえば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、ニトロ基、アミノ基、上記 R^{101} における環式基等が挙げられる。

置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*e*r*t-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

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

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

置換基としてのカルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）は、鎖状のアルキル基またはアルケニル基を構成するメチレン基（ $-CH_2-$ ）を置換する基である。

【0156】

上記のなかでも、 R^{101} は、置換基を有していてもよい環式基が好ましく、置換基を有していてもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基、上記式（ $a2-r-1$ ）～（ $a2-r-7$ ）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式（ $a5-r-1$ ）～（ $a5-r-4$ ）でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基などが好ましい。

【0157】

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

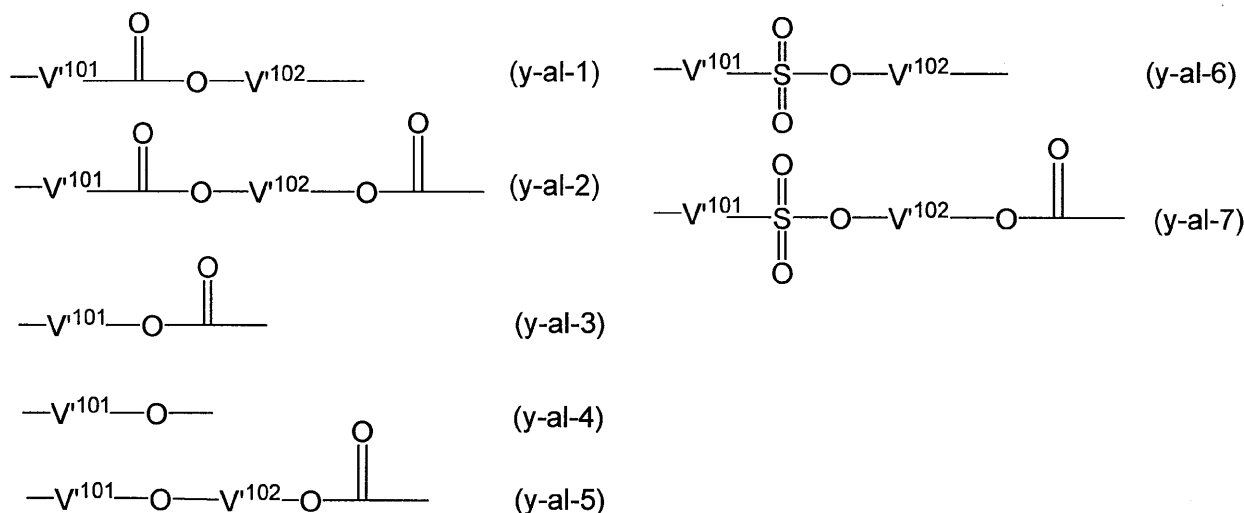
Y^{101} が酸素原子を含む 2 価の連結基である場合、該 Y^{101} は、酸素原子以外の原

子を含むしてもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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： $-\text{O}-$ ）、エステル結合（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ）、オキシカルボニル基（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ）、アミド結合（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ）、カルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）、カーボネート結合（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ）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。当該組み合わせに、さらにスルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記式（y-al-1）～（y-al-7）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

【0158】

【化34】



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

【0159】

V^{102} における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素数 1～30 のアルキレン基であることが好ましい。

【0160】

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

V^{101} および V^{102} におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 [$-\text{CH}_2-$]； $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 [$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$]； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 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） [$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$]； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$]； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$] 等が挙げられる。

また、 V^{101} 又は V^{102} における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素数 5～10 の 2 価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式（a1-r-1）中の Ra^3 における、単環式基又は多環式基である脂肪族炭化水素基から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、1

10

20

30

40

50

、5-アダマンチレン基または2,6-アダマンチレン基がより好ましい。

【0161】

Y^{101} 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、上記式(y-a1-1)～(y-a1-5)でそれぞれ表される連結基が好ましい。

【0162】

式(b-1)中、 V^{101} は、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。 V^{101} におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数1～4であることが好ましい。 V^{101} におけるフッ素化アルキレン基としては、 V^{101} におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素数1～4のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

10

【0163】

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

【0164】

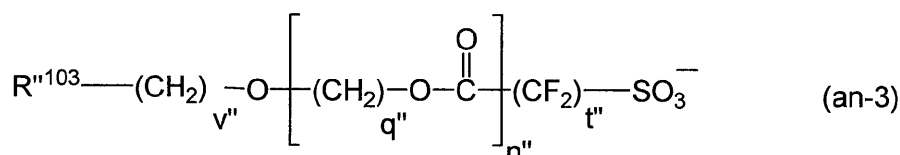
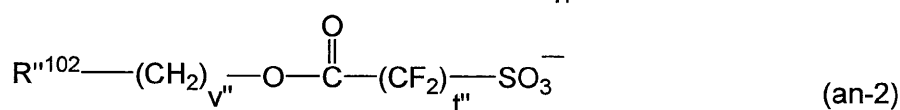
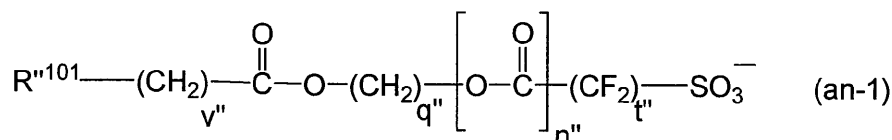
(b-1)成分が露光により発生する酸の酸解離定数(pKa)は、-12～-1程度であり、好ましくは-7～-1程度である。

(b-1)成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、 Y^{101} が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、下記式(an-1)～(an-3)のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

20

【0165】

【化35】



30

[式中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式(r-hr-1)～(r-hr-6)でそれぞれ表される基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基であり； R^{102} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基であり； R^{103} は、置換基を有していてもよい芳香族環式基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり； v'' はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 q'' はそれぞれ独立に1～20の整数であり、 t'' は1～3の整数であり、 n'' は0または1である。]

40

【0166】

R^{101} 、 R^{102} および R^{103} の置換基を有していてもよい脂肪族環式基は、前記 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。該置換基としては、前記 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置

50

換基と同様のものが挙げられる。

【0167】

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

【0168】

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

10

【0169】

・(b-2)成分のアニオン部

式(b-2)中、 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式(b-1)中の R^{101} と同様のものが挙げられる。ただし、 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。

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

20

該鎖状のアルキル基の炭素数は1～10であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～7、さらに好ましくは炭素数1～3である。 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト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、 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するため好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

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

30

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

(b-2)成分が露光により発生する酸の酸解離定数(pKa)は、-12～-1程度であり、好ましくは-12～-4程度である。

【0170】

・(b-3)成分のアニオン部

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

40

$L^{103} \sim L^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、-CO-又は-SO₂-である。

(b-3)成分が露光により発生する酸の酸解離定数(pKa)は、-15～-1程度であり、好ましくは-14～-4程度である。

【0171】

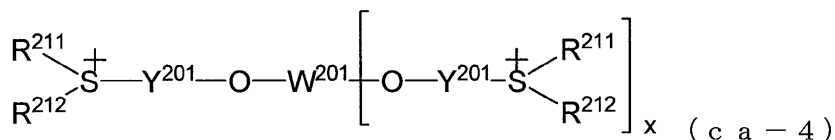
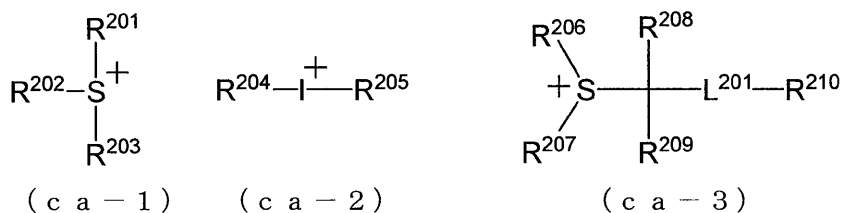
{カチオン部}

式(b-1)、(b-2)及び(b-3)中、 M'^{m+} は、m価のオニウムカチオンであり、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好適に挙げられる。 $(M'^{m+})_{1/m}$ として具体的には、下記の一般式(ca-1)～(ca-4)でそれぞれ表される有機カチオンが好適なものとして挙げられる。

50

【0172】

【化36】



10

〔式中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 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、アルキル基またはアルケニル基を表し、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^{210} は置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基、アルケニル基、又は $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり、 L^{201} は $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を表し、 Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表し、 x は1または2であり、 W^{201} は $(x+1)$ 価の連結基を表す。〕

20

【0173】

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ におけるアリール基としては、炭素数6～20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

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

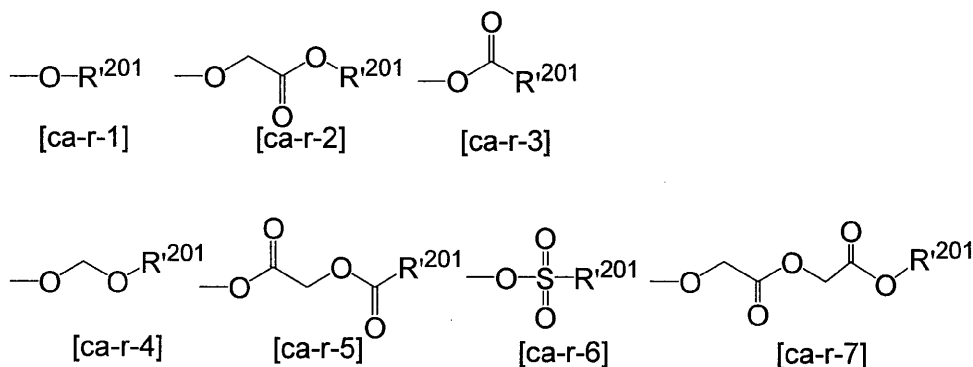
$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が2～10であることが好ましい。

30

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{210} \sim \text{R}^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、下記式 (ca-r-1) ～ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

【0174】

【化37】



40

〔式中、 R'^{201} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい環式基、鎖状のアルキル基、または鎖状のアルケニル基である。〕

【0175】

50

R^{101} の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、前述の式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる他、置換基を有していてもよい環式基又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基としては、前述の式 (a1-r-2) で表される酸解離性基と同様のものも挙げられる。

【0176】

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

10

【0177】

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

20

【0178】

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

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

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

R^{210} におけるアルケニル基としては、炭素数が 2~10 であることが好ましい。

R^{210} における、置換基を有していてもよい $-SO_2-$ 含有環式基としては、前述の一般式 (a2-1) 中の R^{a21} の「 $-SO_2-$ 含有環式基」と同様のものが挙げられ、前述の一般式 (a5-r-1) で表される基が好ましい。

30

【0179】

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

Y^{201} におけるアリーレン基は、前述の式 (b-1) 中の R^{101} における芳香族炭化水素基として例示したアリール基から水素原子を 1 つ除いた基が挙げられる。

Y^{201} におけるアルキレン基、アルケニレン基は、前述の一般式 (a1-1) 中の V^{a1} における 2 価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0180】

前記式 (ca-4) 中、 x は、1 または 2 である。

40

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

W^{201} における 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、前述の一般式 (a2-1) における Y^{a21} と同様の炭化水素基が例示できる。 W^{201} における 2 価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

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

50

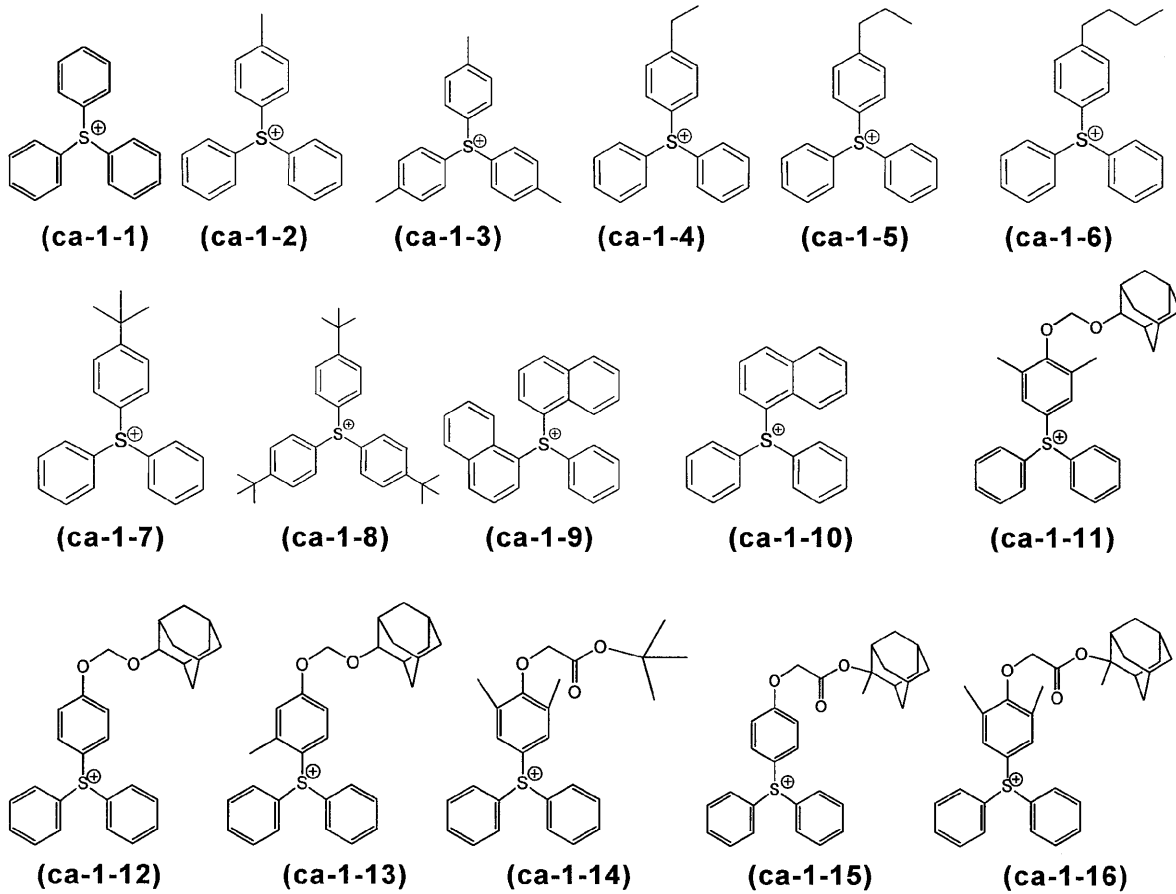
が結合した基が好ましい。

【0181】

式(c a - 1)で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式(c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 67)でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0182】

【化38】



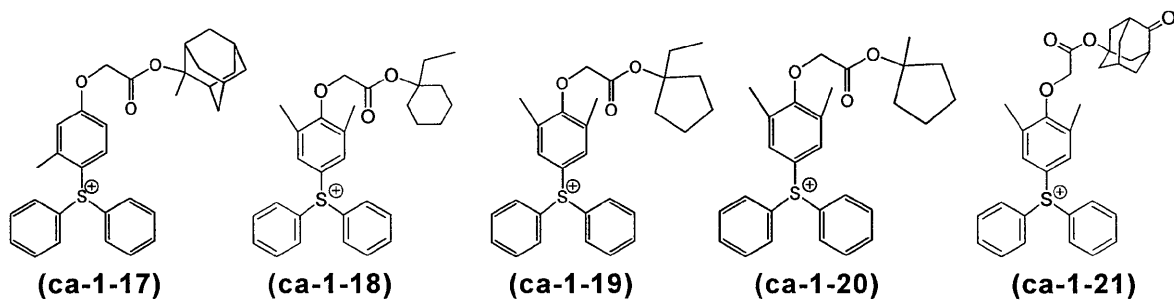
10

20

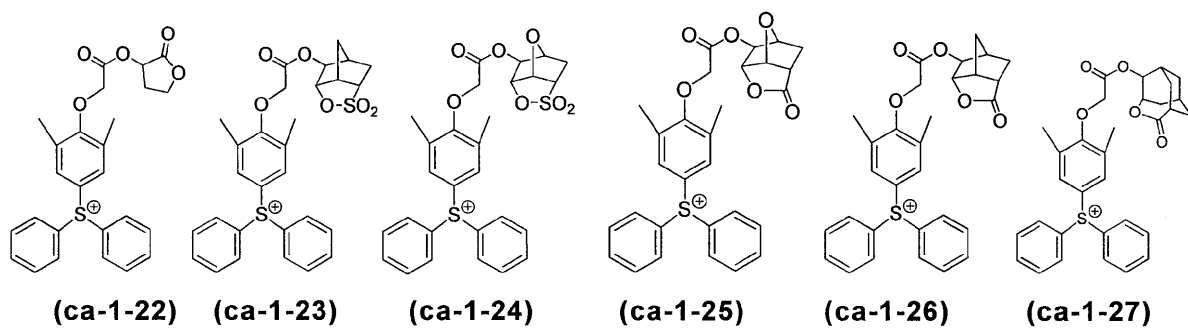
30

【0183】

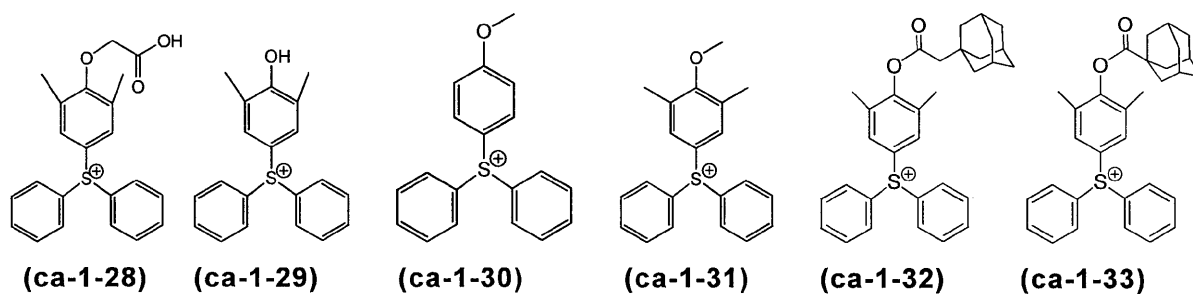
【化 3 9】



10



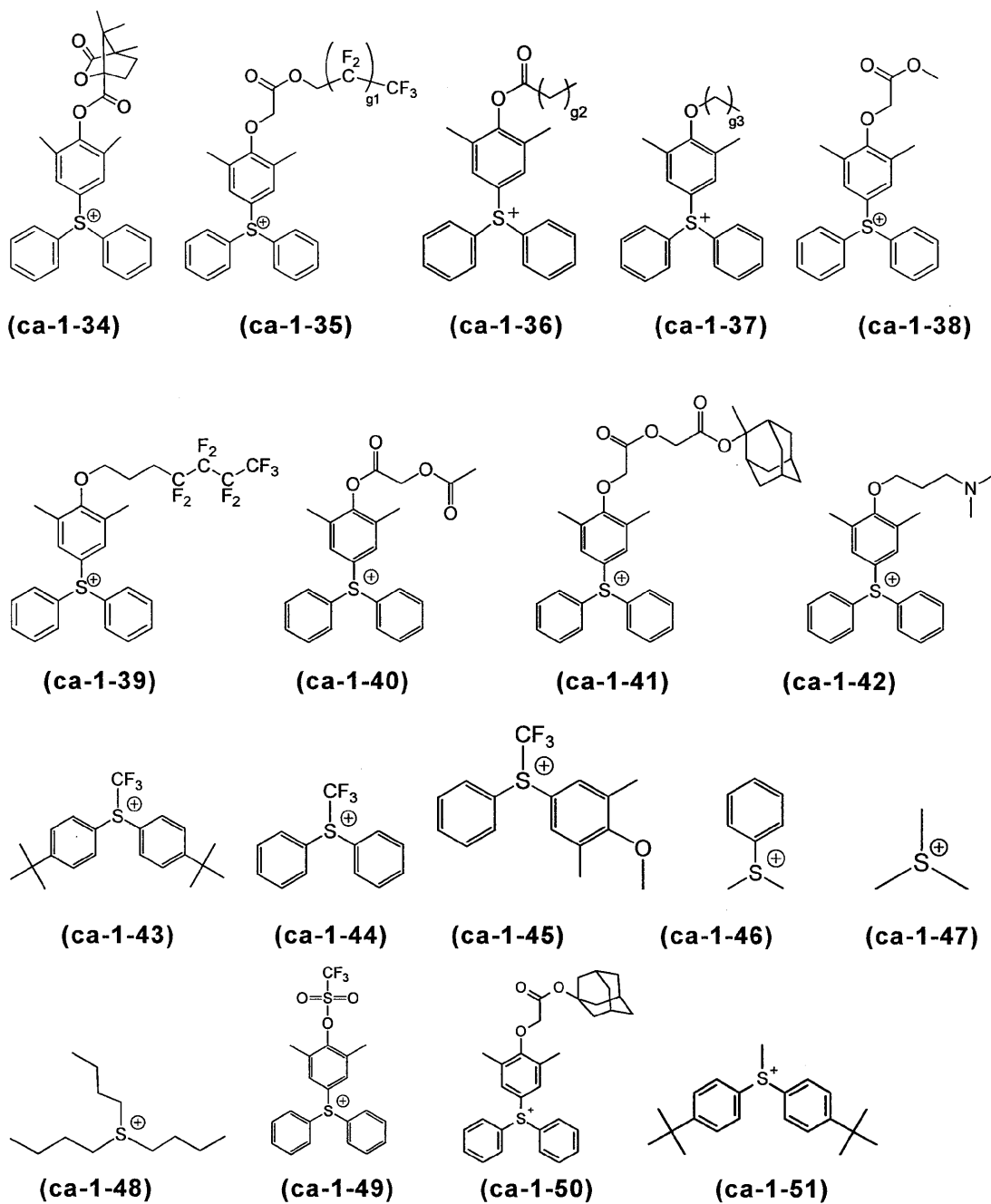
20



【 0 1 8 4 】

30

【化 4 0】



10

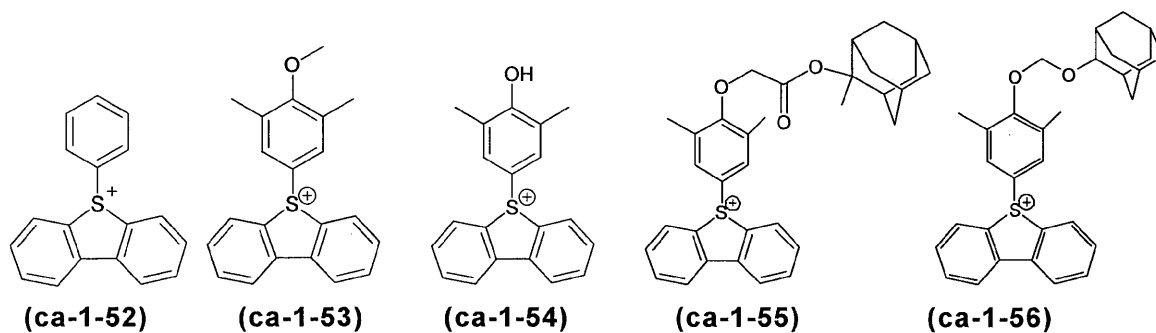
20

30

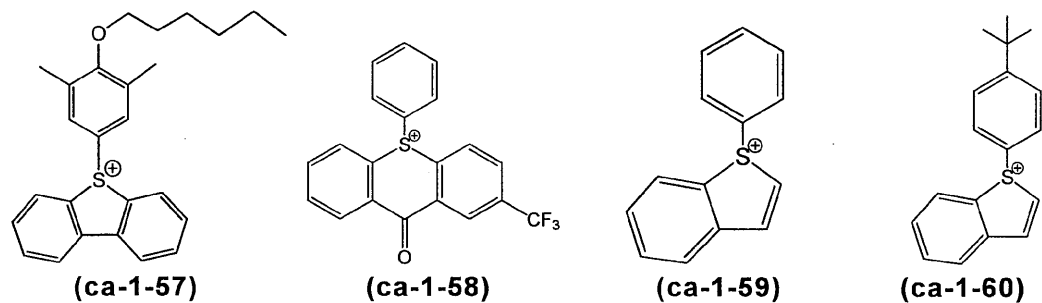
[式中、g₁、g₂、g₃は繰返し数を示し、g₁は1～5の整数であり、g₂は0～20の整数であり、g₃は0～20の整数である。]

【0185】

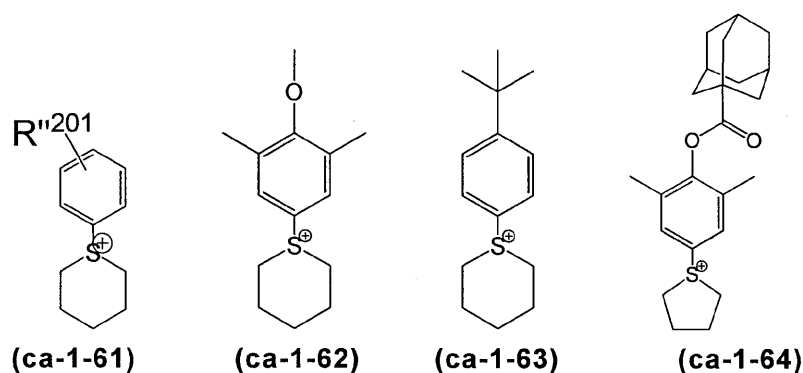
【化 4 1】



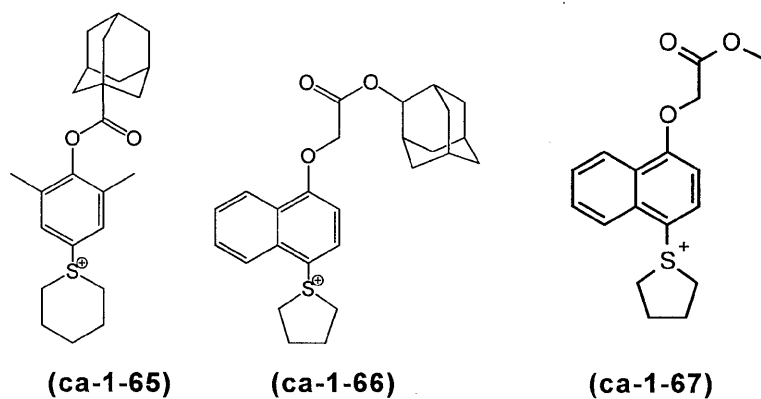
10



20



30



40

〔式中、 R''^{201} は水素原子又は置換基であって、置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有してもよい置換基として挙げたものと同様である。〕

【0186】

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

【0187】

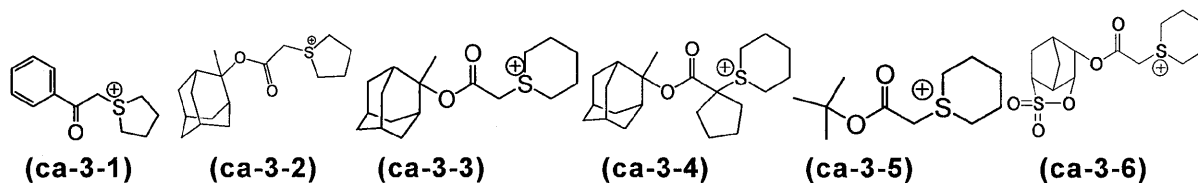
前記式 (ca-3) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-3-

50

1) ~ (ca-3-6) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0188】

【化42】



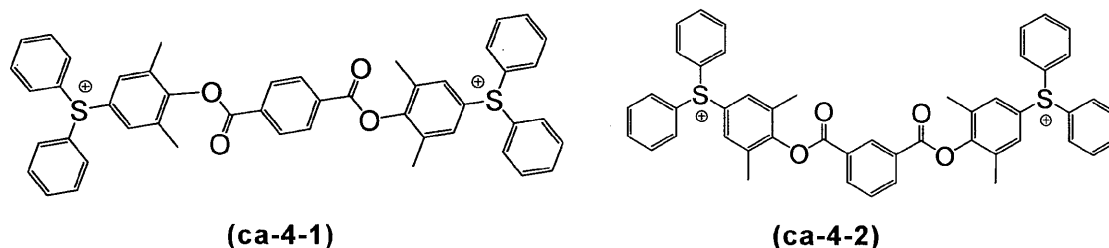
【0189】

10

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

【0190】

【化43】



20

【0191】

上記の中でも、カチオン部 $[(M', m^+)_{1/m}]$ は、一般式 (ca-1) で表される有機カチオンが好ましく、式 (ca-1-1) ~ (ca-1-67) でそれぞれ表されるカチオンがより好ましい。

【0192】

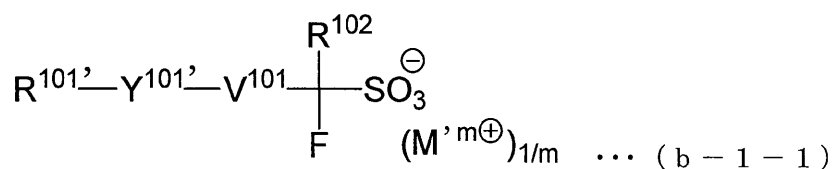
(B) 成分は、上述した酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記の中でも、(B) 成分としては、下記一般式 (b-1-1) で表される化合物からなる酸発生剤を用いることが特に好ましい。

30

【0193】

【化44】



[式中、 $R^{101'}$ は置換基を有していてもよい環式基である。 R^{102} はフッ素原子又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基である。 $Y^{101'}$ は酸素原子を含む2価の連結基である。 V^{101} は単結合、アルキレン基又はフッ素化アルキレン基である。 m は1以上の整数であって、 M', m^+ は m 価のオニウムカチオンである。]

40

【0194】

前記式 (b-1-1) 中、 $R^{101'}$ は、前記 R^{101} における「置換基を有していてもよい環式基」と同様のものが挙げられ、環状の脂肪族炭化水素基、複素環式基が好ましい。この複素環式基として、具体的には、前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、前記一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) でそれぞれ表される $-SO_2-$ 含有環式基、前記化学式 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) でそれぞれ表される複素環式基が挙げられる。

50

前記式 (b-1-1) 中、 Y^{101} は、前記式 (b-1) 中の Y^{101} における「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。

前記式 (b-1-1) 中、 R^{102} 、 V^{101} 、 m 、 M^{m+} は、前記式 (b-1) 中の R^{102} 、 V^{101} 、 m 、 M^{m+} と同様である。

【0195】

本態様のレジスト組成物中、(B) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して 0.5～60 質量部が好ましく、1～50 質量部がより好ましく、1～40 質量部がさらに好ましい。

(B) 成分の含有量を上記の好適な範囲とすることで、パターン形成が充分に行われる。また、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

10

【0196】

<(D1) 成分>

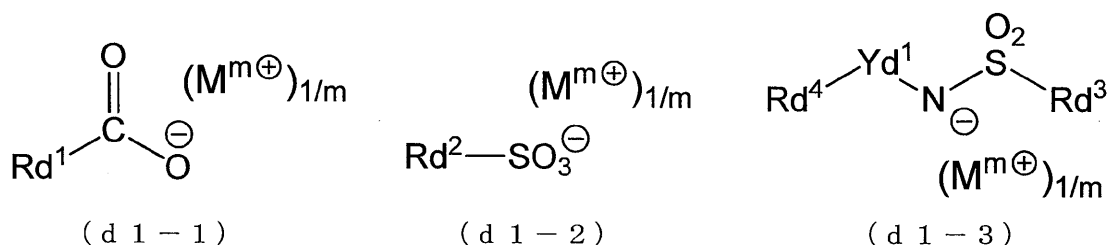
本態様のレジスト組成物において、(D1) 成分は、下記の一般式 (d1-1) で表される化合物 (以下「(d1-1) 成分」という。)、一般式 (d1-2) で表される化合物 (以下「(d1-2) 成分」という。)、及び一般式 (d1-3) で表される化合物 (以下「(d1-3) 成分」という。) からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物である。

(D1) 成分は、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基であり、レジスト膜の露光部では分解して酸拡散制御性 (塩基性) を失うためクエンチャーとして作用せず、未露光部においてクエンチャーとして作用する。このため、該 (D1) 成分を含有することで、レジストパターンを形成する際に、露光部と未露光部とのコントラストをより向上させることができる。

20

【0197】

【化45】



30

[式中、 $\text{Rd}^1 \sim \text{Rd}^4$ は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。但し、式 (d1-2) 中の Rd^2 における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 Yd^1 は単結合又は 2 価の連結基である。 m は 1 以上の整数であって、 M^{m+} はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

【0198】

・(d1-1) 成分

(d1-1) 成分のアニオン部：

40

式 (d1-1) 中、 Rd^1 は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、 Rd^1 としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基が好ましい。これらの基が有していてもよい置換基としては、水酸基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基もしくはナフチル基がより好ましい。

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた

50

基であることがより好ましい。

前記鎖状のアルキル基としては、炭素数が1～10であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

【0199】

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

10

Rd¹としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

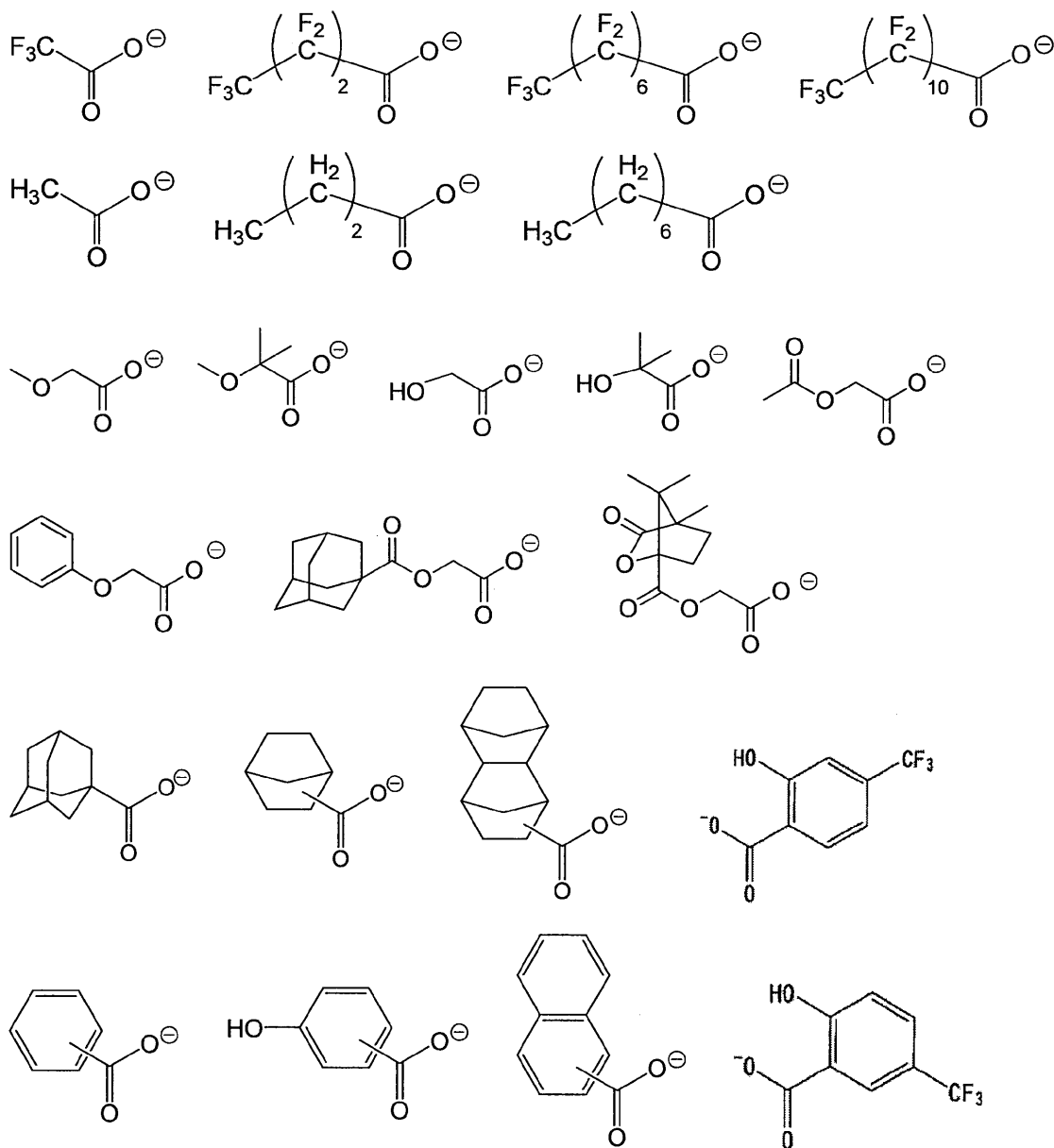
【0200】

以下に（d1-1）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

20

【0201】

【化 4 6】



10

20

30

【0202】

(d 1-1) 成分のカチオン部：

式 (d 1-1) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。

M^{m+} の有機カチオンとしては、前記一般式 (ca-1) ~ (ca-4) でそれぞれ表されるカチオンと同様のものが好適に挙げられ、前記式 (ca-1-1) ~ (ca-1-67) でそれぞれ表されるカチオンが具体的なものとして挙げられる。

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

40

【0203】

・ (d 1-2) 成分

(d 1-2) 成分のアニオン部：

式 (d 1-2) 中、 R^{d2} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる。

ただし、 R^{d2} における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない (フッ素置換されていない) ものとする。これにより、(d 1-2) 成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D) 成分としてのクエンチング能が向上する。

50

Rd^2 としては、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く、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から1個以上の水素原子を除いた基（置換基を有していてもよい）；カンファー等から1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

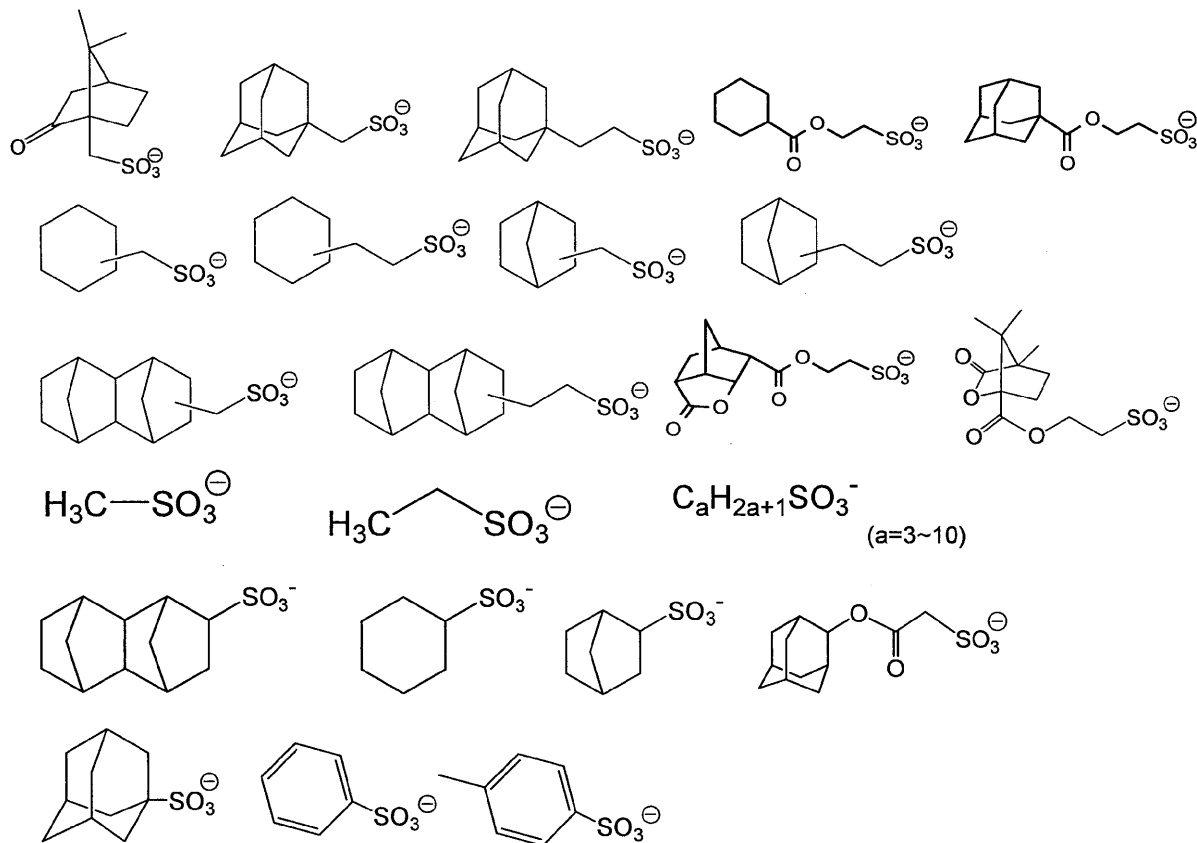
Rd^2 の炭化水素基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式（d1-1）の Rd^1 における炭化水素基（芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基）が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0204】

以下に（d1-2）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0205】

【化47】



【0206】

（d1-2）成分のカチオン部：

式（d1-2）中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式（d1-1）中の M^{m+} と同様である。

（d1-2）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0207】

・（d1-3）成分

（d1-3）成分のアニオン部：

式（d1-3）中、 Rd^3 は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、前記式（b-1）中の R^{101} と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記 Rd^1 のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

【0208】

式（d1-3）中、 Rd^4 は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していて

10

20

30

40

50

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

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

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

Rd^4 におけるアルコキシ基は、炭素数 1~5 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1~5 のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0209】

Rd^4 におけるアルケニル基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素数 1~5 のアルキル基又は炭素数 1~5 のハロゲン化アルキル基を有していてもよい。

【0210】

Rd^4 における環式基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。 Rd^4 が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。また、 Rd^4 が芳香族基である場合、EUV 等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

【0211】

式 (d1-3) 中、 Yd^1 は、単結合または 2 価の連結基である。

Yd^1 における 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基 (脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、前記式 (a2-1) における Ya^{21} の 2 価の連結基についての説明のなかで挙げた、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

Yd^1 としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

【0212】

以下に (d1-3) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0213】

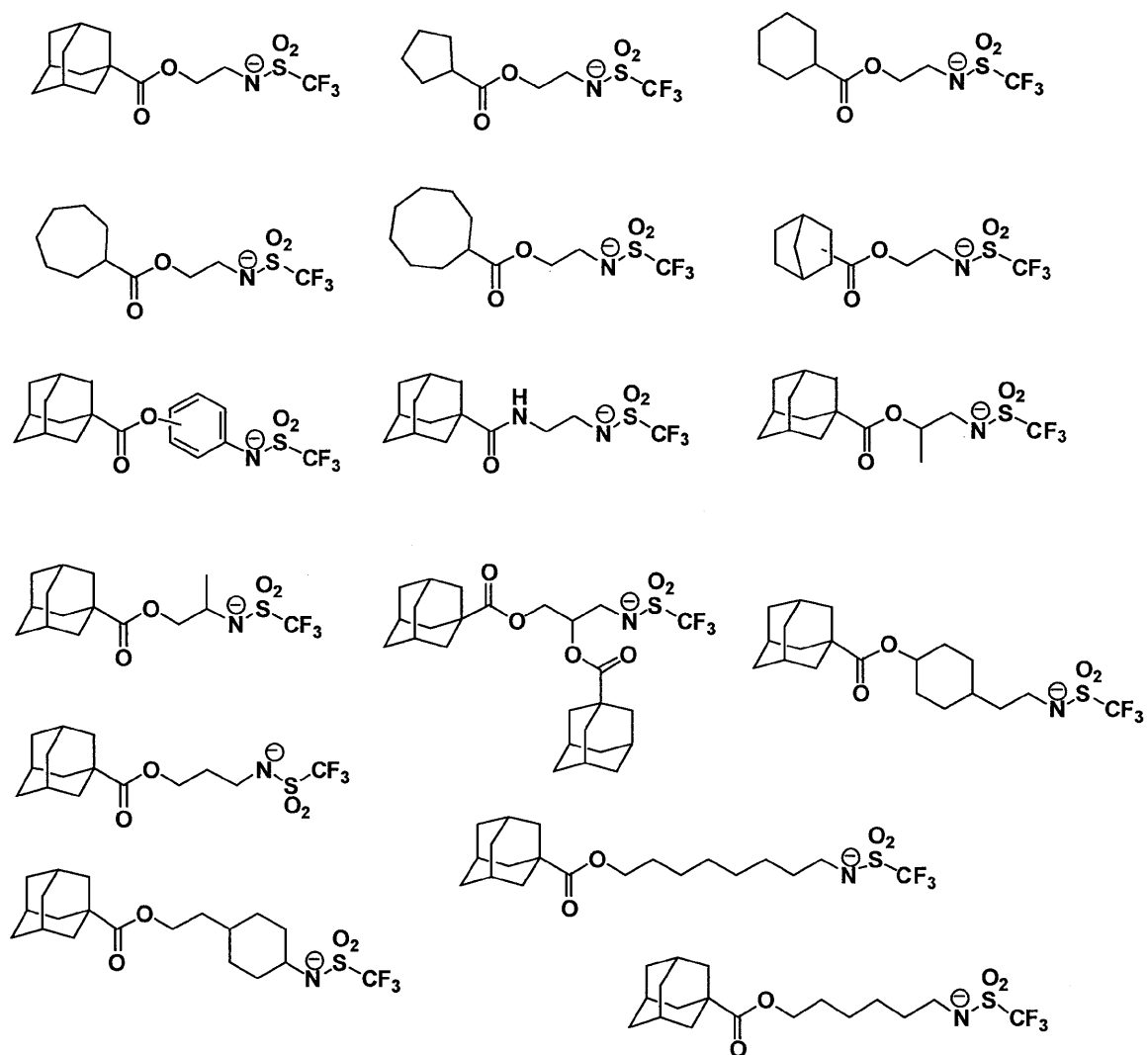
10

20

30

40

【化 4 8】



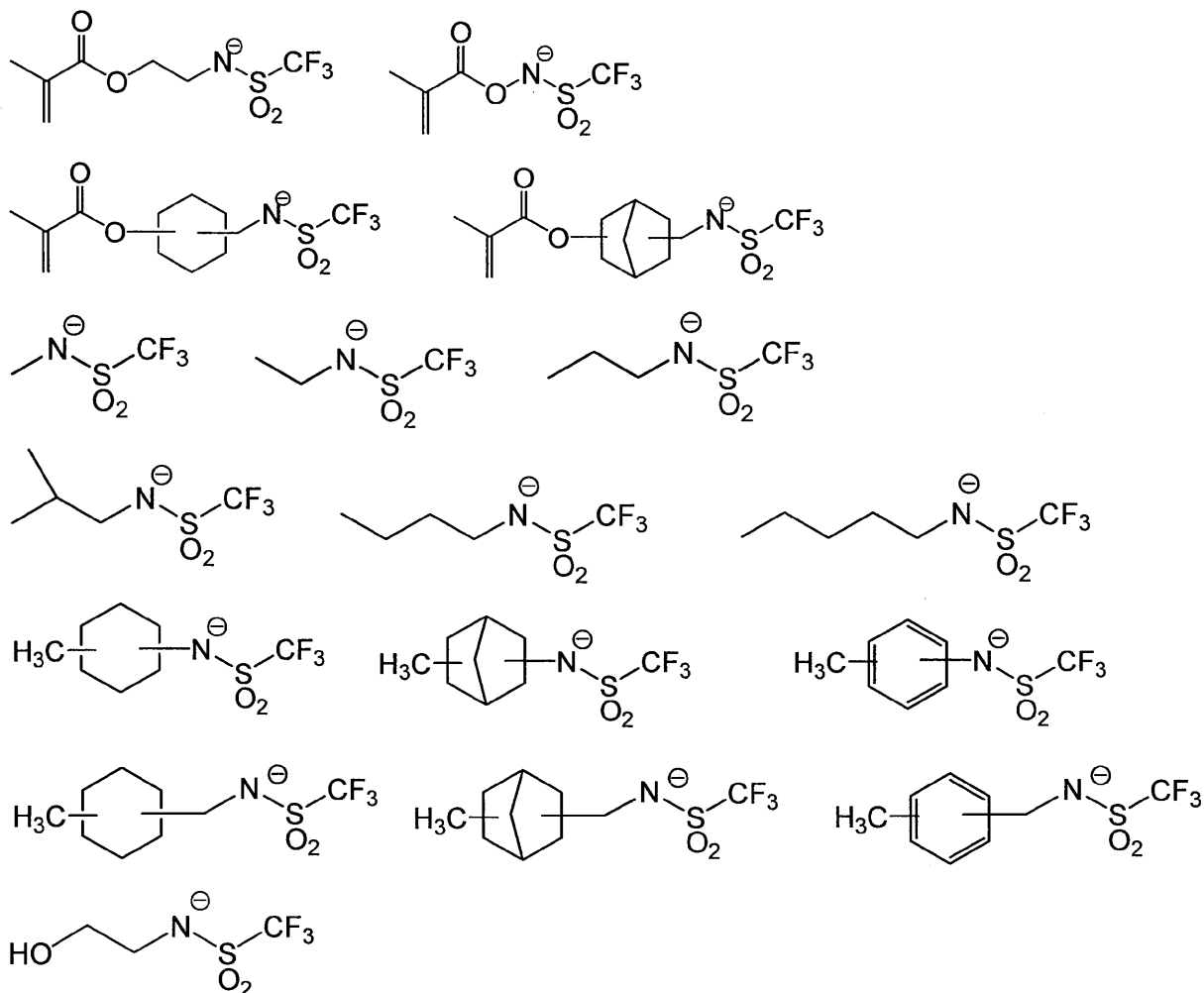
10

20

30

【 0 2 1 4】

【化 4 9】



10

20

【0 2 1 5】

(d 1-3) 成分のカチオン部：

30

式 (d 1-3) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式 (d 1-1) 中の M^{m+} と同様である。

(d 1-3) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0 2 1 6】

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

上記のなかでも、(D 1) 成分としては、(d 1-1) 成分及び (d 1-2) 成分からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物を用いることがより好ましく、少なくとも (d 1-2) 成分を用いることが特に好ましい。

40

また、(D 1) 成分としては、前記 (B) 成分として用いた成分が露光により発生する酸の酸解離定数 (pK_a) よりも、相対的に大きい pK_a をもつ酸を露光により発生する成分が好適に用いられる。(D 1) 成分が露光により発生する酸の pK_a は、好ましくは 0 超であり、より好ましくは 1 以上であり、さらに好ましくは 1 ~ 7 である。

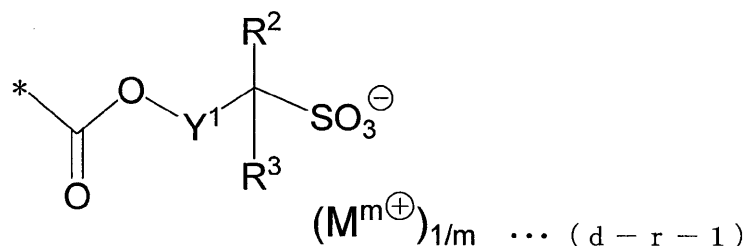
【0 2 1 7】

(D 1) 成分として (d 1-2) 成分を用いる場合、特に感度、ラフネス改善及び露光余裕度の観点から、下記一般式 (d-r-1) で表される部分構造を有する化合物を用いることも好ましい。

【0 2 1 8】

50

【化 5 0】



〔式中、 Y^1 は 2 価の連結基である。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子ではない炭素数 0～20 の基であり、 R^2 又は R^3 のいずれか一方は、 Y^1 と環を形成していてもよい。 m は 1 以上の整数であって、 $\text{M}^{\text{m}\oplus}$ は m 価の有機カチオンである。〕

10

【0 2 1 9】

前記式 $(d-r-1)$ 中、 Y^1 は 2 価の連結基である。

Y^1 における 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適に挙げられ、前述の一般式 $(a2-1)$ 中の Y^{a2} における 2 価の連結基と同様のものが例示される。

本態様のレジスト組成物において、式 $(d-r-1)$ 中の Y^1 は、後述の R^2 又は R^3 のいずれか一方と環を形成する場合を除き、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であることが好ましく、置換基を有していてもよい 2 価の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であることがさらに好ましく、置換基を有していてもよい炭素数 1～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であることが特に好ましい。

20

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、炭素数 1～10 のアルコキシ基、炭素数 2～15 のアルコキシアルキル基、カルボニル基等が挙げられる。

【0 2 2 0】

前記式 $(d-r-1)$ 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子ではない炭素数 0～20 の基であり、 R^2 又は R^3 のいずれか一方は、 Y^1 と環を形成していてもよい。 R^2 及び R^3 がフッ素原子ではないことにより、式 $(d-r-1)$ で表される部分構造のアニオン部が適度な弱酸アニオンとなり得る。

30

【0 2 2 1】

R^2 及び R^3 の炭素数 0～20 の基としては、例えば水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、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、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基など）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基など）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基など）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル基、*p*-メチルフェニル基、ナフチル基など）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基など）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基など）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニロキシ基、2-ナフチロキシ基など）、アシル基（好ましくは

40

50

炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基など）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニル基など）、アシロキシ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基など）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基など）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基など）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基など）、ヒドロキシ基、メルカプト基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子；具体的には、例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなど）、シリル基（好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなど）等が挙げられる。

10

20

また、 R^2 又は R^3 のいずれかがアルキル基（好ましくはメチル基）である場合、当該アルキル基の水素原子の 1 つが $-C(=O)-O-R^{11}$ 又は $-O-C(=O)-R^{11}$ で置換されていてもよい（ R^{11} は、置換基を有していてもよい炭素数 4～20 の炭化水素基であり、後述の式（d1-2-1）中の R^1 と同様である）。

【0222】

R^2 又は R^3 が環状の炭化水素基となる場合、脂肪族基でも芳香族基でもよく、また、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。

30

単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから 1 個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 3～8 の基が挙げられ、好ましくは炭素数 4～8 の基であり、具体的にはシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等が挙げられる。

多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから 1 個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 の基が好ましく、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、テトラシクロデカン等が挙げられる。

【0223】

40

また、本態様のレジスト組成物において、 R^2 及び R^3 における脂環式炭化水素基は、その環構造中にヘテロ原子を含んでいてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、または $-S(=O)_2-O-$ が挙げられる。かかる環構造中にヘテロ原子を含む脂環式炭化水素基の具体例としては、例えば上述の一般式（a2-r-1）～（a2-r-7）、（a5-r-1）～（a5-r-4）、（ax3-r-1）～（ax3-r-3）でそれぞれ表される基が挙げられ、式（r-lc-1-1）～（r-lc-1-2）、（r-lc-2-1）、（r-lc-2-7）、（r-lc-6-1）、（r-lc-7-1）、（r-sl-1-1）、（r-sl-1-18）でそれぞれ表される基が好ましい。

【0224】

50

R^2 及び R^3 における脂環式炭化水素基は、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、たとえばアルコキシ基、水酸基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

該置換基のアルコキシ基としては、炭素数 1~5 のアルキル基を有するものが好ましく、このアルキル基はメチル基、エチル基、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。

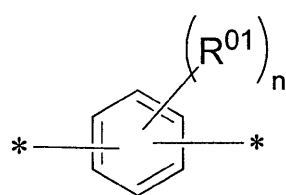
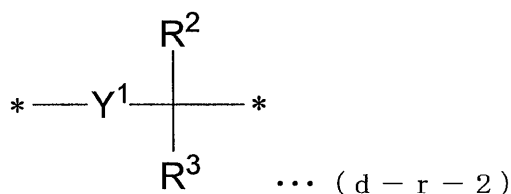
【0225】

前記式 (d-r-1) 中、 R^2 又は R^3 のいずれか一方が Y^1 と環を形成する場合、式 (d-r-1) 中の一部である、下記式 (d-r-2) で表される基としては、下記式 (d-r-21) ~ (d-r-24) の何れかで表される基が挙げられる。

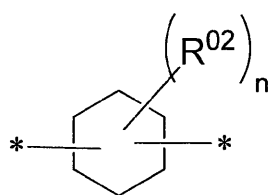
10

【0226】

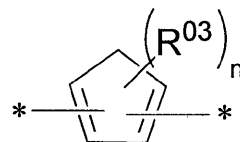
【化51】



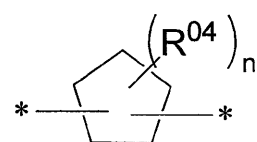
(d-r-21)



(d-r-22)



(d-r-23)



(d-r-24)

20

[式中、 Y^1 、 R^2 及び R^3 は、前記式 (d-r-1) 中の Y^1 、 R^2 及び R^3 と同じである。 $R^{01} \sim R^{04}$ は、炭素数 1~10 の置換基を有していてもよいアルキル基である。 n は 0~2 の整数である。]

【0227】

$R^{01} \sim R^{04}$ における、炭素数 1~10 の置換基を有していてもよいアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。 $R^{01} \sim R^{04}$ が有していてもよい置換基は、 $R^{01} \sim R^{04}$ のアルキル基中の水素原子 (-H) を 1 価の基で置換する場合と、アルキル基中のメチレン基 (-CH₂-) を 2 価の基で置換する場合のどちらであってもよい。該置換基としては、イミノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、酸素原子、ヨウ素原子)、酸素原子 (-O-)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基等が挙げられる。

30

【0228】

上記のなかでも、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましく、 R^2 と R^3 とがいずれも水素原子であることが特に好ましい。

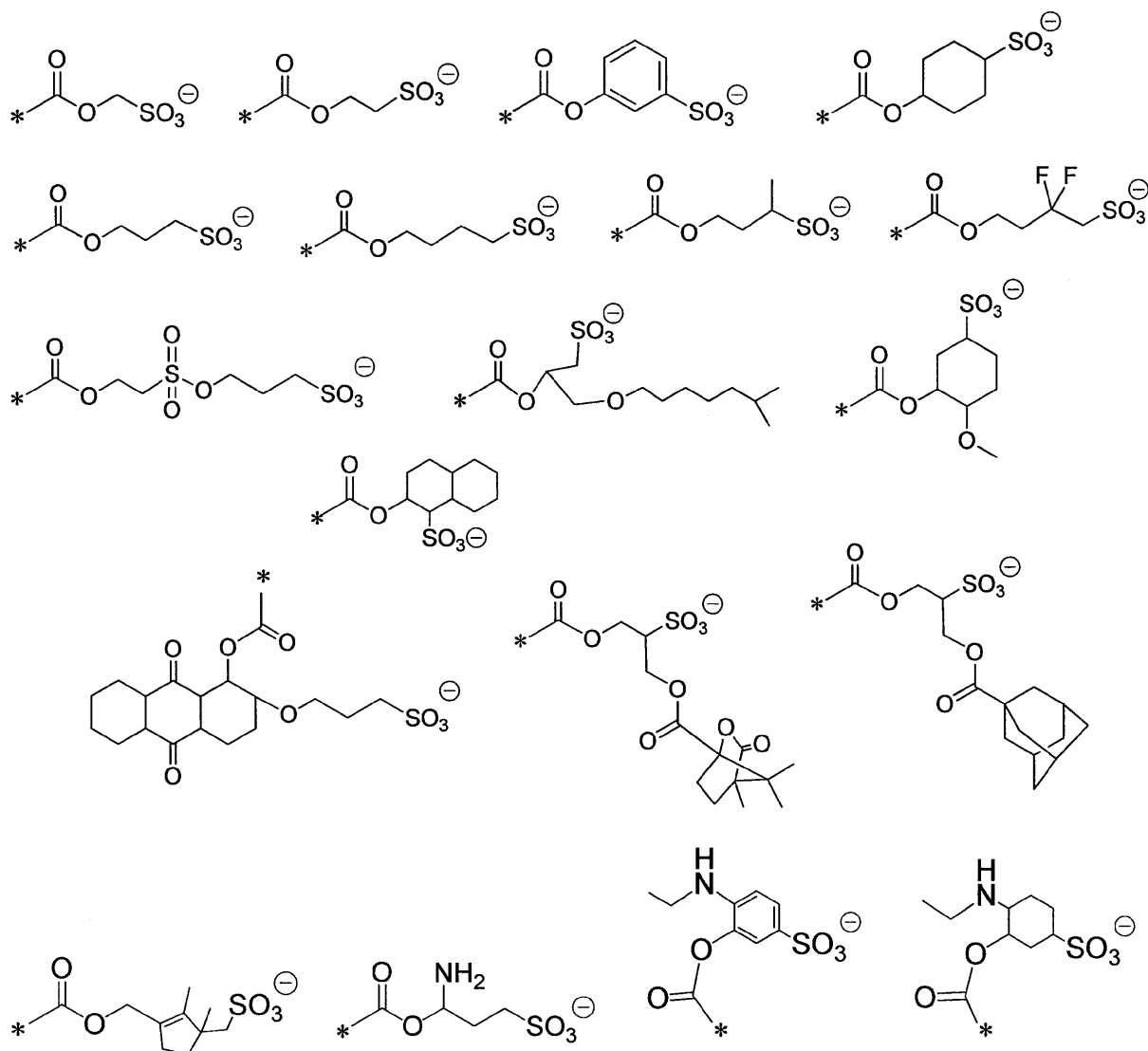
40

【0229】

以下に一般式 (d-r-1) で表される部分構造のアニオン部の具体例を示す。

【0230】

【化 5 2】



10

20

30

【0 2 3 1】

前記式 (d - r - 1) 中、m は 1 以上の整数であって、 M^{m+} は m 価の有機カチオンである。

M^{m+} の有機カチオンとしては、たとえばオニウムカチオンが挙げられ、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンが好適に挙げられる。

M^{m+} の有機カチオンは、具体的には、上記の一般式 (c a - 1) ~ (c a - 4) でそれぞれ表される有機カチオンが好適なものとして挙げられる。

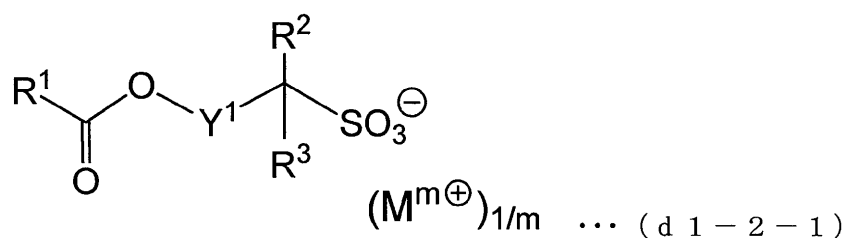
【0 2 3 2】

上記一般式 (d - r - 1) で表される部分構造を有する化合物として、たとえば下記一般式 (d 1 - 2 - 1) で表される化合物が好適に挙げられる。

40

【0 2 3 3】

【化 5 3】



50

[式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数4～20の炭化水素基である。 Y^1 は2価の連結基である。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子ではない炭素数0～20の基であり、 R^2 又は R^3 のいずれか一方は、 Y^1 と環を形成していてもよい。 m は1以上の整数であって、 M^{m+} は m 価の有機カチオンである。]

【0234】

式(d1-2-1)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d-r-1)中の M^{m+} と同様である。なかでも、カチオン部 $[(M^{m+})_1 \diagup_m]$ は、一般式(ca-1)で表される有機カチオンが好ましく、式(ca-1-1)～(ca-1-67)でそれぞれ表されるカチオンがより好ましい。

【0235】

前記式(d1-2-1)中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数4～20の炭化水素基である。 R^1 の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。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。

R^1 の炭化水素基としては、たとえば、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、又は、環状の炭化水素基が挙げられる。

【0236】

R^1 の炭化水素基における、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基は、好ましくは炭素数が4～20であり、具体的には、 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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デキシル基、ウンデキシル基、ドデキシル基、トリデキシル基、テトラデキシル基、ペンタデキシル基、ヘキサデキシル基、ヘプタデキシル基、オクタデキシル基、ノナデキシル基、1,1-ジメチルエチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、2,2,1-ジメチルブチル基等が挙げられる。

【0237】

R^1 の炭化水素基における、環状の炭化水素基は、脂肪族基でも芳香族基でもよく、また多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。

単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個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4～8の基が好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個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の基が好ましく、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。

【0238】

また、 R^1 における、前記脂環式炭化水素基は、その環構造中にヘテロ原子を含んでいてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、または $-S(=O)_2-O-$ が挙げられる。

かかる環構造中にヘテロ原子を含む脂環式基の具体例としては、例えば前記の一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)、(a5-r-1)～(a5-r-4)、(ax3-r-1)～(ax3-r-3)でそれぞれ表される基、又はこれらの具体例が挙げられ、前記の式(r-lc-1-1)～(r-lc-1-2)、(r-lc-2-1)、(r-lc-2-7)、(r-lc-6-1)、(r-lc-7-1)、(r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)でそれぞれ表される基が好ましい。

【0239】

R^1 が芳香族炭化水素基となる場合、含まれる芳香環として具体的には、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

10

20

30

40

50

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1つ除いた基（アリール基）；前記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）等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

【0240】

R^1 が有していてもよい置換基は、アミノ基、 $-C(=O)-R''^1$ 基、 $-O-C(=O)-R''^1$ 基（ R''^1 は炭素数1～5のアルキル基）、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、アミノ基、 $-O-C(=O)-R''^1$ 基、水酸基、オキソ基等の極性基であると、リソグラフィ特性等が向上するため好ましい。

前記置換基としてのアルキル基は、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、エトキシ基がより好ましい。

前記置換基としてのハロゲン原子は、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。

【0241】

R^1 は、感度やELマージン、LWR等のリソグラフィ特性等がより向上する点から、置換基を有していてもよい炭素数4～20の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。感度やリソグラフィ特性の点で、中でも、上記の式（ $r-1c-1-1$ ）～（ $r-1c-1-2$ ）、（ $r-1c-2-1$ ）、（ $r-1c-2-7$ ）、（ $r-1c-6-1$ ）、（ $r-1c-7-1$ ）、（ $r-sl-1-1$ ）、（ $r-sl-1-18$ ）でそれぞれ表される基、置換基として前記極性基を有する脂肪族炭化水素基、または、置換基を有していてもよい単環式もしくは多環式の脂環式炭化水素基であることがさらに好ましい。

【0242】

前記式（ $d1-2-1$ ）中、 Y^1 、 R^2 及び R^3 は、前記式（ $d-r-1$ ）中の Y^1 、 R^2 及び R^3 とそれぞれ同様である。

前記式（ $d1-2-1$ ）中、 Y^1 は、置換基を有していてもよい直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。

前記式（ $d1-2-1$ ）中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素原子であることが好ましく、 R^2 と R^3 とがいずれも水素原子であることが特に好ましい。

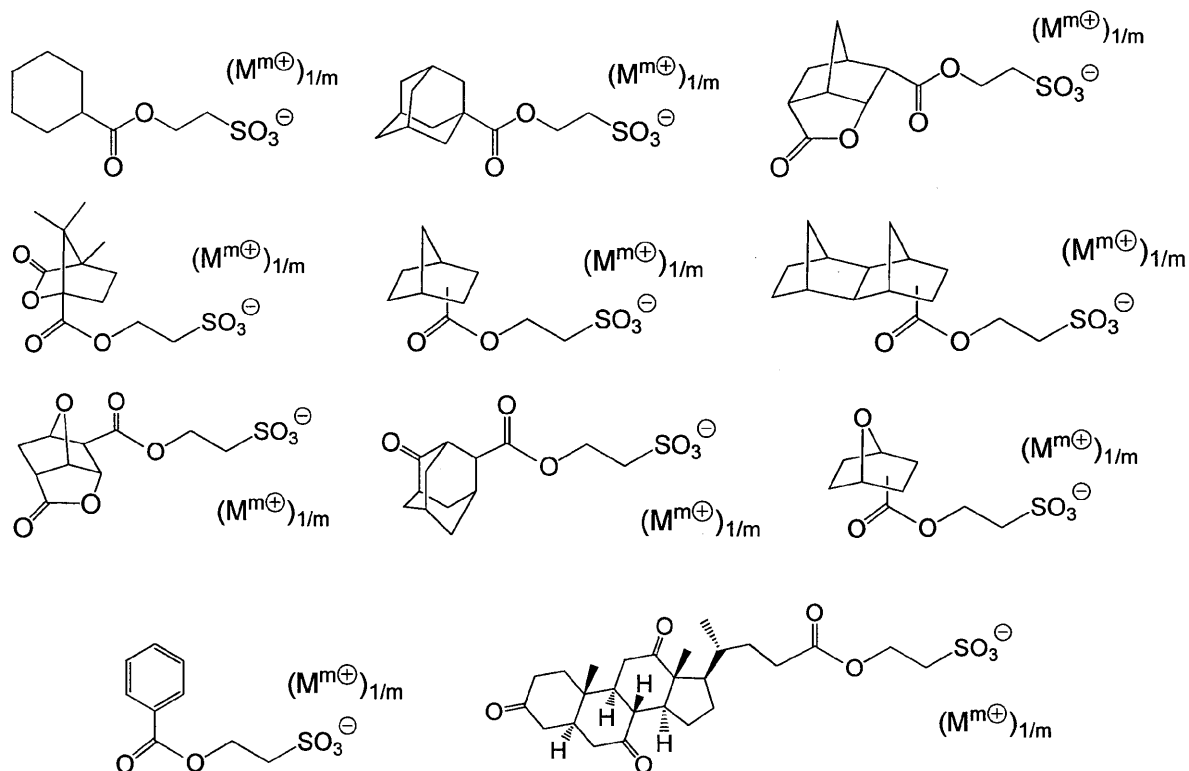
【0243】

以下に、一般式（ $d1-2-1$ ）で表される化合物の好ましい具体例を示す。また、下記具体例における、 R^1 以外の部分の構造が、前述の一般式（ $d-r-1$ ）で表される部分構造のアニオン部の具体例の構造となっているものも挙げられる。

下記の化学式中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式（ $d1-2-1$ ）中の M^{m+} と同様である。

【0244】

【化 5 4】



10

20

【0 2 4 5】

本態様のレジスト組成物中、(D 1) 成分の含有量は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して 0. 5 ~ 1 0 質量部であることが好ましく、0. 5 ~ 8 質量部であることがより好ましく、1 ~ 8 質量部であることがさらに好ましい。

(D 1) 成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特にラフネスの改善など、良好なリソグラフィ特性及びレジストパターン形状が得られる。一方、好ましい上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0 2 4 6】

30

・ ・ (D 1) 成分の製造方法

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

また、(d 1 - 3) 成分の製造方法は、特に限定されず、例えば、US 2 0 1 2 - 0 1 4 9 9 1 6 号公報に記載の方法と同様にして製造される。

【0 2 4 7】

本発明において「(D 1) / (B) で表されるモル比」とは、レジスト組成物に含まれる (B) 成分と (D 1) 成分との混合比率、すなわち、(B) 成分の含有量に対する、(D 1) 成分の含有量の割合 (モル比) を示す。

本態様のレジスト組成物において、酸発生剤成分 (B) と光崩壊性塩基 (D 1) との混合比率は、(D 1) / (B) で表されるモル比 (以下「(D 1) / (B) 比」とも記す) で 0. 4 以上であることが好ましく、より好ましくは 0. 5 以上であり、さらに好ましくは 0. 6 以上であり、特に好ましくは 0. 6 ~ 1. 7 であり、最も好ましくは 0. 6 ~ 1. 6 5 である。

40

(D 1) / (B) 比が好ましい下限値以上であれば、レジストパターンのラフネスの低減化に優れる。加えて、露光余裕度 (EL マージン) もより向上しやすい。一方、(D 1) / (B) 比が好ましい上限値以下であると、感度がより高まる。

【0 2 4 8】

< その他の成分 >

本態様のレジスト組成物は、上記の (A) 成分、(B) 成分及び (D 1) 成分に加えて

50

、他の成分をさらに含有してもよい。

【0249】

〔(D2)成分〕

かかる他の成分としては、上記の(D1)成分に該当しない含窒素有機化合物成分(以下「(D2)成分」という。)が挙げられる。

(D2)成分としては、酸拡散制御剤として作用するもので、かつ、(D1)成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、この中でも特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

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

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

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

【0250】

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

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

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

【0251】

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

【0252】

また、(D2)成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

芳香族アミンとしては、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、トリベンジルアミン、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。

【0253】

(D2)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D2)成分を用いる場合、(D2)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常

10

20

30

40

50

0.01～5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。

【0254】

〔(E)成分〕

本態様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。

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

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

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

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

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

(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)成分を用いる場合、(E)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01～5質量部の範囲で用いられる。

【0255】

〔(F)成分〕

本態様のレジスト組成物は、レジスト膜に撥水性を付与するために、フッ素添加剤（以下「(F)成分」という。）を含有してもよい。

(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

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

【0256】

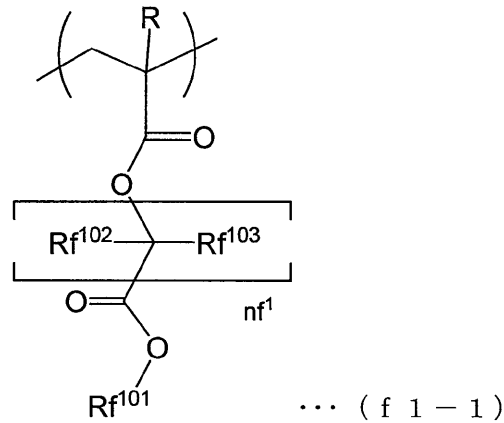
10

20

30

40

【化 5 5】



10

〔式中、Rは前記と同様であり、 Rf^{102} および Rf^{103} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表し、 Rf^{102} および Rf^{103} は同じであっても異なってもよい。 nf^1 は1～5の整数であり、 Rf^{101} はフッ素原子を含む有機基である。〕

【0257】

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

20

式(f 1 - 1)中、 Rf^{102} および Rf^{103} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数1～5のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。なかでも Rf^{102} および Rf^{103} としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～5のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

30

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

【0258】

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

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

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

40

なかでも、 Rf^{101} としては、炭素数1～5のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、トリフルオロメチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が最も好ましい。

【0259】

(F)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、1000～50000が好ましく、5000～40000がより好ましく、10000～30000が最も好ましい。この範囲の上限値以下である

50

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、この範囲の下限值以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

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

【0260】

(F)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(F)成分を用いる場合、(F)成分は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部の割合で用いられる。

【0261】

本態様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、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。

【0262】

[(S)成分]

本態様のレジスト組成物は、レジスト材料を有機溶剤(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。

たとえば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、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(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい]；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、ジメチルスルホキシド(DMSO)などを挙げることができる。

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

なかでも、PGMEA、PGME、 γ -ブチロラクトン、EL、シクロヘキサノンが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。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。

より具体的には、極性溶剤としてEL又はシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA:EL又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは1:9～9:1、より好ましくは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。さらに、PGMEAとPGMEとシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも

も1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

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

【0263】

本発明のレジスト組成物によれば、ラフネスの低減されたレジストパターンを形成できる。

本発明のレジスト組成物は、電子吸引性の置換基(X)を有するラクトン含有環式基を含む構成単位(a0)を有する高分子化合物(A1)を含有する。該(A1)成分を用いることにより、レジストパターンを形成する際、感度の低下が抑えられ、良好な感度が維持される。加えて、構成単位(a0)を有することで、(A1)成分の有機溶剤に対する溶解性が高まり、レジスト用溶剤にも安定に溶解し得る。

加えて、本発明のレジスト組成物は、酸発生剤(B)、及び、特定のアニオン部を有する化合物(D1)からなるクエンチャーを含有する。該クエンチャーにより、露光により(B)成分から発生する酸の拡散が適度に抑えられ、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストがより向上する。

本発明のレジスト組成物においては、かかる構成単位(a0)を有する(A1)成分と(B)成分と(D1)成分との組み合わせによって、レジストパターンを形成する際にラフネス低減の顕著な効果が得られる。加えて、本発明のレジスト組成物によれば、より良好な感度を維持しつつ、ラフネスの低減されたレジストパターンを形成できる。さらに、本発明のレジスト組成物を用いたレジストパターン形成においては、ラフネス低減との両立が困難とされる、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量の指標である露光余裕度(ELマージン)も良好である。

【0264】

《レジストパターン形成方法》

本発明の第二の態様のレジストパターン形成方法は、前記本発明の第一の態様のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記露光後の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。

本態様のレジストパターン形成方法は、例えば以下のようにして行うことができる。

まず、支持体上に、前記第一の態様に係るレジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、ベーク(ポストアプライベーク(PAB))処理を、たとえば80~150℃の温度条件にて40~120秒間、好ましくは60~90秒間施してレジスト膜を形成する。

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

次に、前記レジスト膜を現像処理する。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。

【0265】

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。

【0266】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用としての有用性が高く、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用として特に有用である。

【0267】

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

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

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

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、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。

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。

10

20

30

40

50

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。

【0268】

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、ニトリル系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

ケトン系溶剤は、構造中にC—C（=O）—Cを含む有機溶剤である。エステル系溶剤は、構造中にC—C（=O）—O—Cを含む有機溶剤である。アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤であり、「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。ニトリル系溶剤は、構造中にニトリル基を含む有機溶剤である。アミド系溶剤は構造中にアミド基を含む有機溶剤である。エーテル系溶剤は構造中にC—O—Cを含む有機溶剤である。

有機溶剤の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤のいずれにも該当するものとする。

炭化水素系溶剤は、ハロゲン化されていてもよい炭化水素からなり、ハロゲン原子以外の置換基を有さない炭化水素溶剤である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

有機系現像液が含有する有機溶剤としては、上記の中でも、極性溶剤が好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ニトリル系溶剤等が好ましい。

【0269】

各溶剤の具体例として、ケトン系溶剤としては、たとえば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）等が挙げられる。

ケトン系溶剤としてはメチルアミルケトン（2-ヘプタノン）が好ましい。

【0270】

エステル系溶剤としては、たとえば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキ

シペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、ビルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。

10

エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。

【0271】

ニトリル系溶剤としては、たとえば、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

【0272】

有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としてはたとえば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、たとえばイオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤がより好ましい。

20

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。

【0273】

現像処理は、公知の現像方法により実施することが可能であり、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続ける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

【0274】

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に用い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。

30

リンス液に用いるアルコール系溶剤は、炭素数6～8の1価アルコールが好ましく、該1価アルコールは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらのなかでも、1-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノールが好ましく、1-ヘキサノールまたは2-ヘキサノールがより好ましい。

40

これらの有機溶剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記以外の有機溶剤や水と混合して用いてもよい。ただし現像特性を考慮すると、リンス液中の水の配合量は、リンス液の全量に対し、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下さらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。

50

リンス液には、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、例えば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤は、前記と同様のものが挙げられ、非イオン性の界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、リンス液の全量に対して、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。

【0275】

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

10

【実施例】

【0276】

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

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

【0277】

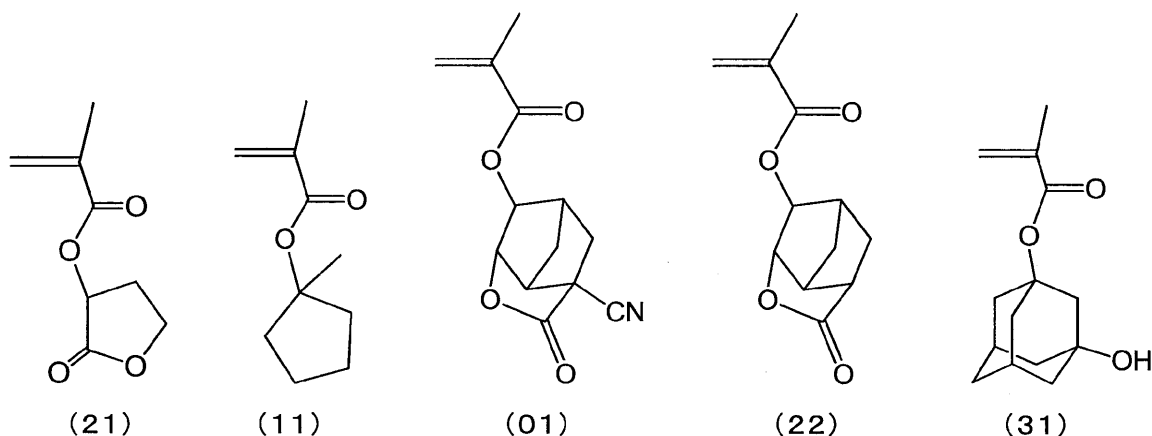
<高分子化合物の製造例>

本実施例で基材成分として用いた高分子化合物は、モノマーとして下記化学式で表される化合物を、所定のモル比で併用し、公知のラジカル重合方法で共重合することにより得た。

20

【0278】

【化56】



30

【0279】

（高分子化合物1～6）

得られた高分子化合物1～6について、¹³C-NMRにより求められた該高分子化合物のモノマー組成比（構造中の各構成単位の割合（モル比））、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）及び分子量分散度（M_w/M_n）を表1に併記した。

40

【0280】

【表 1】

高分子 化合物	化合物（モル比）					Mw	Mw/Mn
	(21)	(11)	(01)	(22)	(31)		
1	45	35	20			6800	1.6
2		35	45		20	6500	1.6
3	40	40	20			6600	1.6
4	50	40	10			6900	1.6
5	45	35		20		6800	1.6
6		35		45	20	6800	1.6

10

【0281】

<レジスト組成物の調製>

（実施例 1～18、比較例 1～4）

表 2 に示す各成分を混合して溶解することにより各例のレジスト組成物を調製した。ただし、実施例 1、実施例 5、実施例 8、実施例 11～14 及び実施例 16～18 は参考例である。

【0282】

【表 2】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(D)/(B) モル比	(F)成分	(S)成分
実施例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [3.4]	0.29	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-1 [5.0]	0.61	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-1 [9.0]	1.09	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例4	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.0]	(D1)-1 [9.0]	1.56	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例5	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-2 [4.0]	0.32	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例6	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-2 [6.0]	0.67	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例7	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.0]	(D1)-2 [9.0]	1.44	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例8	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-3 [4.0]	0.36	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例9	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-3 [6.0]	0.76	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例10	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.0]	(D1)-3 [9.0]	1.62	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例11	(A)-2 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [3.4]	0.29	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例12	(A)-3 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [3.4]	0.29	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例13	(A)-4 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [3.4]	0.29	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例14	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-4 [5.0]	0.38	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例15	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-4 [7.0]	0.74	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例16	(A)-1 [100]	(B)-1 [10.0]	(D1)-5 [3.0]	0.33	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例17	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-5 [5.0]	0.39	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
実施例18	(A)-2 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-4 [5.0]	0.38	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D2)-1 [1.8]	—	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [14.0]	(D2)-2 [1.2]	—	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例3	(A)-5 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [3.4]	0.29	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]
比較例4	(A)-6 [100]	(B)-1 [14.0]	(D1)-1 [3.4]	0.29	(F)-1 [3.0]	(S)-1 [3200]

【0283】

表2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。

10

20

30

40

50

「(D) / (B) モル比」は、レジスト組成物に含まれている (B) 成分と (D) 成分 ((D1) 成分又は (D2) 成分) との混合比率、すなわち、(B) 成分の含有量に対する、(D) 成分の含有量の割合 (モル比) を示す。

(A) - 1 ~ (A) - 6 : 上記の高分子化合物 1 ~ 6。

(B) - 1 : 下記化学式 (B) - 1 で表される化合物からなる酸発生剤。

(D1) - 1 ~ (D1) - 5 : 下記化学式 (D1) - 1 ~ (D1) - 5 でそれぞれ表される化合物。

(D2) - 1 : トリペンチルアミン。

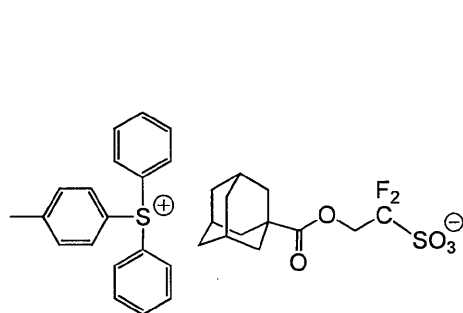
(D2) - 2 : 2, 4 - ジイソプロピルアニリン。

(F) - 1 : 下記化学式 (F) - 1 で表される含フッ素高分子化合物。GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 25000、分子量分散度 (Mw/Mn) は 2.0。

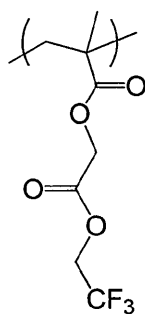
(S) - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / プロピレングリコールモノメチルエーテル / シクロヘキサノン = 45 / 30 / 25 (質量比) の混合溶剤。

【0284】

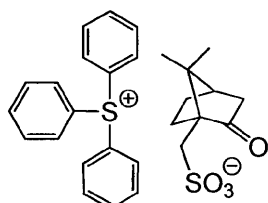
【化57】



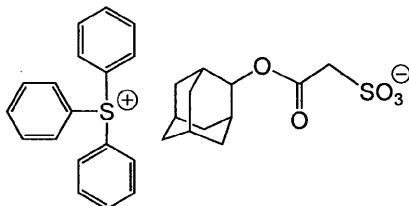
(B)-1



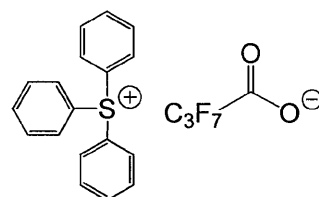
(F)-1



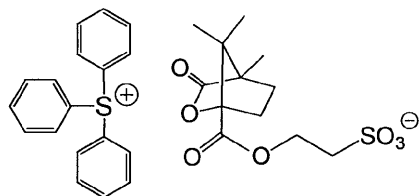
(D1)-1



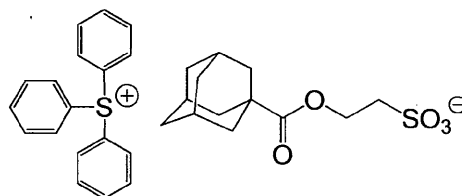
(D1)-2



(D1)-3



(D1)-4



(D1)-5

【0285】

得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成し、感度、ラインワイズラフネス (LWR)、露光余裕度 (EL マージン) の各評価をそれぞれ以下のようにして行った。

【0286】

<レジストパターンの形成>

12 インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC 95」(商品名、ブリューワサイエンス社製) を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 20

10

20

30

40

50

5℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚90nmの有機系反射防止膜を形成した。

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

次に、該レジスト膜に対し、液浸用ArF露光装置NSR-S609B〔尼康社製；NA（開口数）=1.07，Dipole 0.97/0.78 with polano，液浸媒体：水〕により、バイナリマスクを介して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

その後、温度95℃で60秒間の露光後加熱（PEB）処理を行った。

10

次いで、23℃にて2.38質量%のTMAH水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業株式会社製）で10秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水を用いて30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、ライン幅50nm、ピッチ100nmの1：1のラインアンドスペース（LS）パターンがそれぞれ形成された。

各例のレジストパターンの形成において、該LSパターンがそれぞれ形成される最適露光量（感度）Eop（mJ/cm²）を求めた。その結果を表3に示す。

【0287】

〔ラインワイズラフネス（LWR）の評価〕

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

20

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

【0288】

〔露光余裕度（ELマージン）の評価〕

上記<レジストパターンの形成>によりLSパターンのラインがターゲット寸法（ライン幅50nm）の±5%（47.5nm～52.5nm）の範囲内で形成される際の露光量を求め、下式によりELマージン（単位：%）を求めた。その結果を表3に示す。

30

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

E1：ライン幅47.5nmのLSパターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）

E2：ライン幅52.5nmのLSパターンを形成された際の露光量（mJ/cm²）

ELマージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

【0289】

【表 3】

	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	ELマージン (%)
実施例1	16	3.1	7.8
実施例2	21	3.0	7.8
実施例3	24	2.9	7.8
実施例4	28	2.8	8.1
実施例5	14	3.1	7.8
実施例6	18	3.0	7.9
実施例7	23	2.9	8.3
実施例8	16	3.0	7.6
実施例9	20	2.9	7.8
実施例10	26	2.7	8.0
実施例11	21	3.2	8.5
実施例12	16	3.0	8.3
実施例13	16	2.8	7.9
実施例14	16	3.0	7.9
実施例15	20	2.8	7.8
実施例16	15	3.3	8.1
実施例17	17	3.1	7.8
実施例18	22	3.0	8.3
比較例1	14	3.6	7.7
比較例2	22	3.3	7.3
比較例3	12	3.5	7.4
比較例4	14	3.4	7.4

【0290】

表3に示す結果から、本発明を適用した実施例1～18のレジスト組成物を用いることにより、ラフネスの低減されたレジストパターンを形成できることが確認できる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 309/17	(2006.01)	C 0 7 C 309/17	
C 0 7 C 309/16	(2006.01)	C 0 7 C 309/16	
C 0 7 C 309/12	(2006.01)	C 0 7 C 309/12	

(72)発明者 中村 剛
 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 丹野 一石
 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 本池 直人
 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 平野 智之
 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 内海 義之
 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

F ターム (参考) 2H197 AA12 BA17 CA01 CA06 CA08 CA09 CA10 CE10 GA01 HA03
 HA05 JA22

2H225 AF24P AF25P AF53P AF54P AF63P AF67P AF68P AF71P AF99P AH19
 AH33 AJ13 AJ54 AJ59 AM27P AN38P AN39P AN42P AN63P AN65P
 BA02P BA26P CA12 CB10 CC03 CC15

4H006 AA01 AA03 AB76

4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R BA11P BA11R BA16P BA20P BA40P BA40R
 BA41P BB18P BC03Q BC09R BC53P BC53R CA05 DA01 DA04 DA36
 DA39 DA40 FA27 FA47 JA37 JA38