

(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2010-39143

(P2010-39143A)

(43) 公開日 平成22年2月18日 (2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	4J100
C08F 20/28 (2006.01)	C08F 20/28	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 63 頁)

(21) 出願番号	特願2008-201281 (P2008-201281)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成20年8月4日 (2008.8.4)		東京応化工業株式会社
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	松宮 祐
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

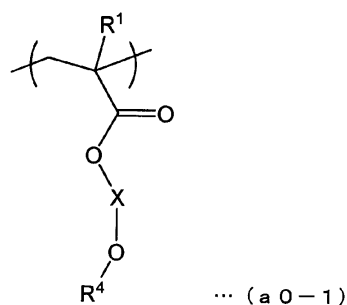
最終頁に続く

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

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポジ型レジスト組成物の基材成分として利用できる新規な高分子化合物、該高分子化合物のモノマーとして有用な化合物、前記高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供する。

【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)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記基材成分(A)が、下記一般式(a0-1)で表される構成単位(a0)を有する高分子化合物(A1)を含有する。



10

【選択図】 なし

20

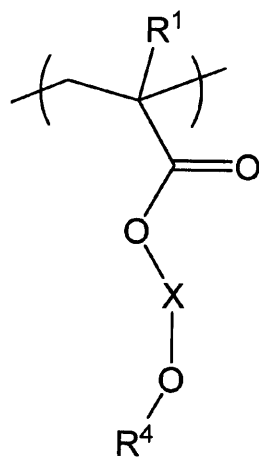
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

前記基材成分（A）が、下記一般式（a0-1）で表される構成単位（a0）を有する高分子化合物（A1）を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

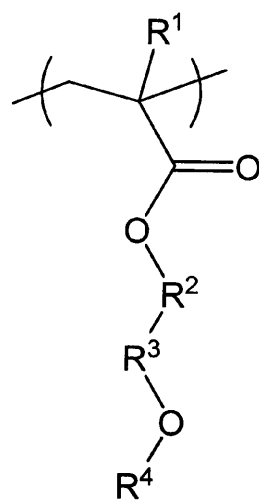
20

[式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；X は、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って、隣接する酸素原子のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。]

【請求項 2】

前記構成単位（a0）が、下記一般式（a0-1-1）で表される構成単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】



30

40

[式中、 R^1 および R^4 はそれぞれ前記と同じであり； R^2 は、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って、隣接する酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^3 は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]

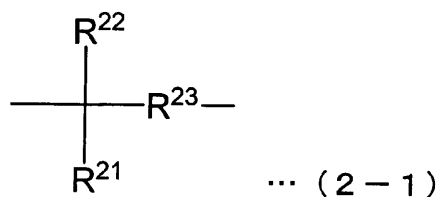
【請求項 3】

前記 R^2 が、下記一般式（2-1）で表される基である請求項 2 に記載のポジ型レジス

50

ト組成物。

【化 3】



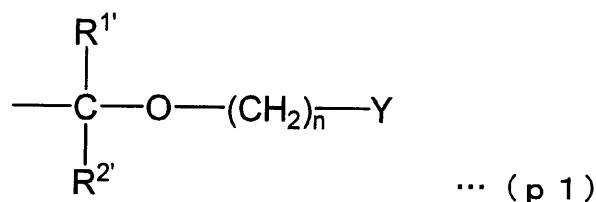
10

[式 (2 - 1) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基であり； R^{23} は、2 価の脂肪族環式基である。]

【請求項 4】

前記 R^4 が、下記一般式 (p 1) で表される基である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



20

[式中、Y は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または 1 価の脂肪族環式基であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、 $\text{R}^{1'}$ および $\text{R}^{2'}$ はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、Y および $\text{R}^{1'}$ が相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい。]

【請求項 5】

30

前記高分子化合物 (A 1) が、さらに、前記構成単位 (a 0) に該当しない、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

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

【請求項 7】

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

40

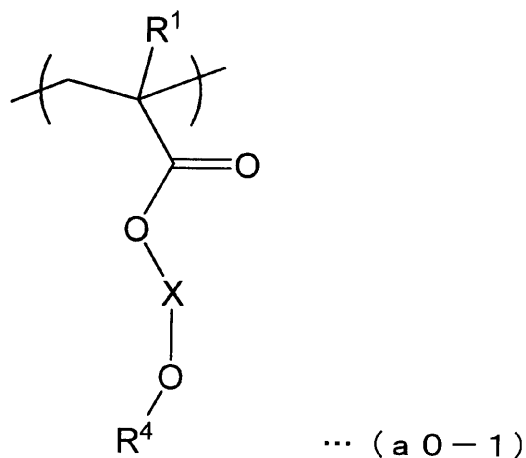
【請求項 8】

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

【請求項 9】

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。

【化 5】



10

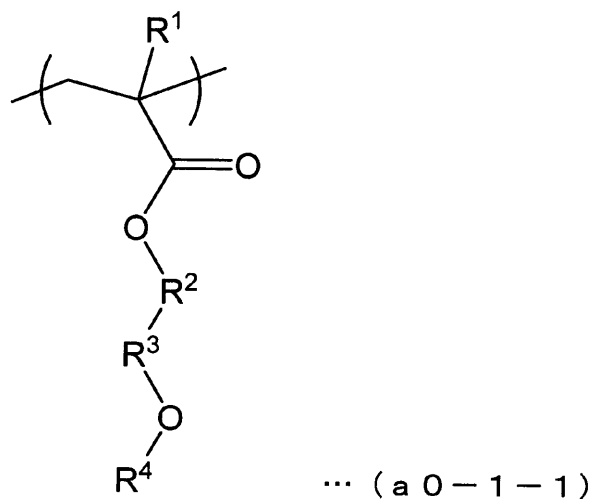
[式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基であり； X は、置換基を有していてもよい 2 価の脂肪族炭化水素基であって、隣接する酸素原子のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。]

20

【請求項 10】

前記構成単位 (a 0) が、下記一般式 (a 0 - 1 - 1) で表される構成単位である請求項 9 に記載の高分子化合物。

【化 6】



30

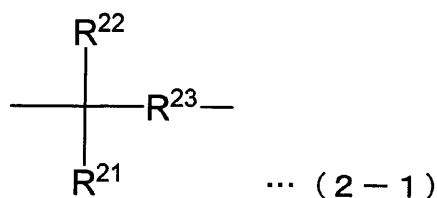
[式中、 R^1 および R^4 はそれぞれ前記と同じであり； R^2 は、置換基を有していてもよい 2 価の脂肪族炭化水素基であって、隣接する酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^3 は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]

40

【請求項 11】

前記 R^2 が、下記一般式 (2 - 1) で表される基である請求項 10 に記載の高分子化合物。

【化 7】

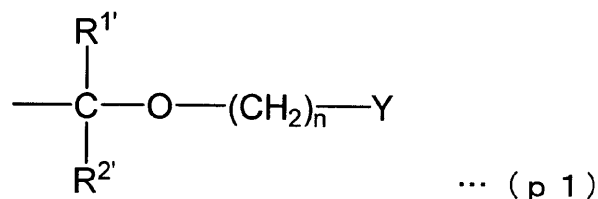


[式 (2 - 1) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基であり； R^{23} は、2 価の脂肪族環式基である。] 10

【請求項 1 2】

前記 R^4 が、下記一般式 (p 1) で表される基である請求項 9 ~ 1 1 の何れか一項に記載の高分子化合物。

【化 8】



20

[式中、 Y は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または 1 価の脂肪族環式基であり、 n は 0 ~ 3 の整数であり、 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 Y および $R^{1'}$ が相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい。]

【請求項 1 3】

さらに、前記構成単位 (a 0) に該当しない、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1) を有する請求項 9 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の高分子化合物。 30

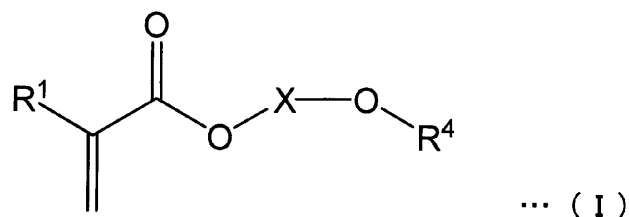
【請求項 1 4】

さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有する請求項 9 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

【請求項 1 5】

下記一般式 (I) で表される化合物。

【化 9】



40

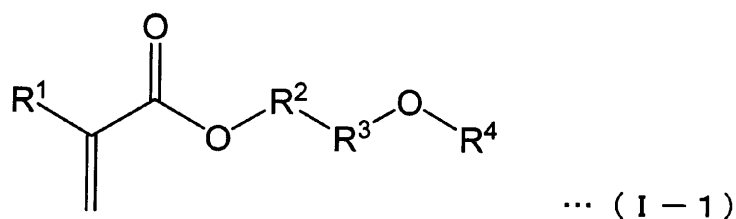
[式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり； X は、置換基を有していてもよい 2 価の脂肪族炭化水素基であって、隣接する酸素原子のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。]

【請求項 1 6】

50

下記一般式 (I - 1) で表される請求項 15 に記載の化合物。

【化 10】



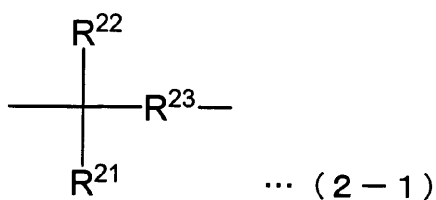
10

[式中、 R^1 および R^4 はそれぞれ前記と同じであり； R^2 は、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って、隣接する酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^3 は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]

【請求項 17】

前記 R^2 が、下記一般式 (2 - 1) で表される基である請求項 16 に記載の化合物。

【化 11】



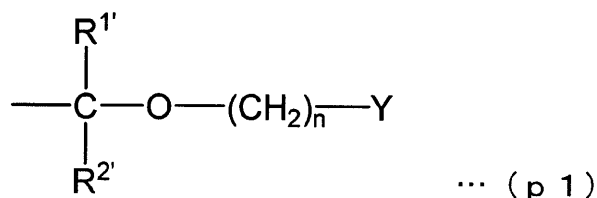
20

[式 (2 - 1) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基であり； R^{23} は、2 価の脂肪族環式基である。]

【請求項 18】

前記 R^4 が、下記一般式 (p 1) で表される基である請求項 15 ~ 17 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 12】



30

[式中、 Y は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または 1 価の脂肪族環式基であり、 n は 0 ~ 3 の整数であり、 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 Y および $R^{1'}$ が相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい。]

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物の基材成分として利用できる新規な高分子化合物、該高分子化合物のモノマーとして有用な化合物、前記高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

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

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

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

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV（極紫外線）やX線などについても検討が行われている。

【0003】

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

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

例えばポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（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、酸発生剤から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

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

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2006-016379号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が予想されるなか、リソグラフィー用途に使用できる新規な材料に対する要求がある。

近年、リソグラフィー分野において重要となっている問題として、レジストパターンの表面に発生する欠陥（ディフェクト）がある。ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、ブリッジ（レジストパターン間の橋掛け構造）、色むら、析出物等である。ディフェクトの改善は、高解像性のレジストパターンが要求されるようになるにつれて重要となる。特に、ArFエキシマレーザー以降、すなわちArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV、EB等を光源として微細パターン、たとえば130nm以下のレジストパターンを形成する場合には、ディフェクトの解決の問題がいっそう厳

しくなっている。そのため、レジストパターンの微細化が進むにつれて、ディフェクトの低減に有効な材料に対する要求が大きくなっている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ポジ型レジスト組成物の基材成分として有用な新規な高分子化合物、該高分子化合物のモノマーとして有用な化合物、前記高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

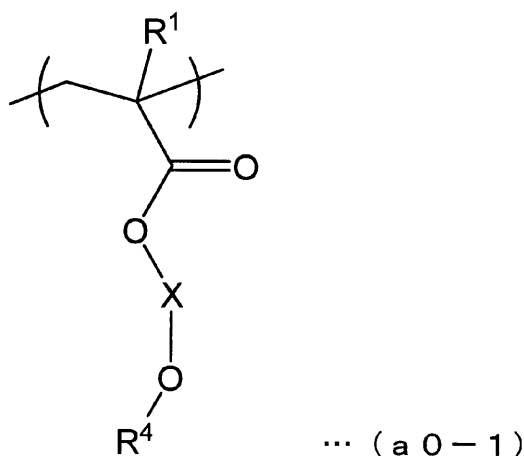
上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

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

前記基材成分（A）が、下記一般式（a0-1）で表される構成単位（a0）を有する高分子化合物（A1）を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0006】

【化1】



[式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基であり；X は、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って、隣接する酸素原子のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。]

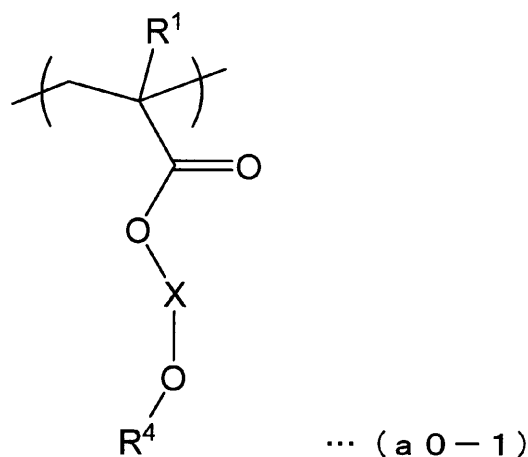
【0007】

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

本発明の第三の態様は、下記一般式（a0-1）で表される構成単位（a0）を有する高分子化合物である。

【0008】

【化 2】



10

[式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基であり； X は、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って、隣接する酸素原子のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。]

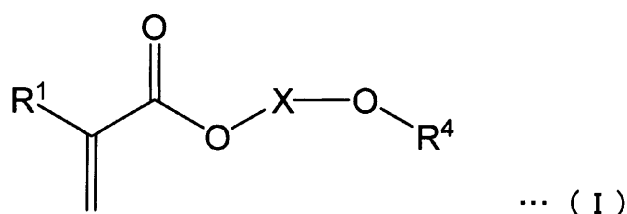
20

【0009】

本発明の第四の態様は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

【0010】

【化 3】



30

[式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または炭素数 1 ～ 5 のハロゲン化アルキル基であり； X は、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って、隣接する酸素原子のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第 3 級炭素原子であり； R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。]

【0011】

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

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

40

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

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

「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。

50

「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、 α 位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合しているものも含む概念とする。該 α 位の炭素原子に結合する置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。以下、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を、それぞれ、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基ということがある。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、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

10

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ポジ型レジスト組成物の基材成分として利用できる新規な高分子化合物、該高分子化合物のモノマーとして有用な化合物、前記高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

ポジ型レジスト組成物

20

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

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

30

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

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

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

重合体としては、通常、分子量が2000以上のものが用いられる。以下、分子量が2000以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「分子量」としてはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。

40

【0014】

<（A）成分>

[高分子化合物（A1）]

（A）成分は、前記一般式（a0-1）で表される構成単位（a0）を有する高分子化合物（A1）（以下、（A1）成分という。）を含有する。

本発明のレジスト組成物は、構成単位（a0）を有する（A1）成分を含有することにより、ディフェクトの低減に効果を奏する。その理由としては、以下のことが考えられる

50

。すなわち、レジスト膜に対してマスクを介した選択的露光を行うと、未露光部にも微量の放射線が照射されることがある。たとえばハーフトーン型位相シフトマスクを介して選択的露光を行った場合、未露光部には、露光部の数～10%程度、通常6%程度の放射線が照射される。そのため、未露光部においても、その照射量に応じて(B)成分から微量の酸が発生する。

構成単位(a0)において、式(a0-1)中の R^4 と、該 R^4 が結合した酸素原子(-O-)との間の結合(以下、 R^4 -O間結合という。)は、Xと、該Xに隣接する、カルボニル基に結合した酸素原子(-O-)との間の結合(以下、X-O間結合という。)に比べて、比較的切断されやすく、6%ハーフトーン型位相シフトマスクを介した選択的露光を行った場合の未露光部においても切断可能である。一方、X-O間結合は比較的切断されにくく、6%ハーフトーン型位相シフトマスクを介した選択的露光を行った場合、露光部においては切断されるものの、未露光部においては切断されない。

そのため、レジストパターンの形成において、6%ハーフトーン型位相シフトマスクを介した選択的露光を行うと、露光部においては、X-O間結合(および R^4 -O間結合)が切断されて、構成単位(a0)の側鎖末端にカルボキシ基が形成される一方、未露光部においては、 R^4 と、該 R^4 が結合した酸素原子(-O-)との間の結合のみが切断されて、構成単位(a0)の側鎖末端にアルコール性水酸基が形成される。

このように、未露光部において、(A1)成分中にアルコール性水酸基が形成されることにより、未露光部のレジスト膜の親水性が高まり、アルカリ現像液(アルカリ水溶液)に対する親和性が向上し、これにより、ディフェクトの発生を抑制できると推測される。

【0015】

式(a0-1)中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基である。

R^1 の低級アルキル基は、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。

R^1 のハロゲン化低級アルキル基は、前記低級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^1 としては、水素原子、低級アルキル基またはフッ素化低級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。

【0016】

Xは、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って、隣接する酸素原子(-O-)のうち、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第3級炭素原子である。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「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。

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

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

【0017】

Xにおける分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、カルボニル基に結合した酸素原子に結合する炭素原子が第3級炭素原子であればよく、特に限定されないが、炭素数が3～8であることが好ましく、3～7であることがより好ましく、3～6であることがさらに好ましい。

該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、より具体的には、 $-C(R^{18})(R^{19})-(R^{20})_n-$ で表される基が挙げられる。

該式中、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基

であり、 R^{20} は置換基を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、 n は0または1である。

R^{18} および R^{19} 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、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R^{20} における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8がより好ましく、1～5がさらに好ましく、1または2が特に好ましい。

R^{20} における直鎖状のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、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。

R^{20} における分岐鎖状のアルキレン基として、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-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-C(CH₂CH₃)₂CH₂-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。

Xにおける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。該脂肪族炭化水素基が置換基を有するとは、該脂肪族炭化水素基の水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の原子または基）で置換されていることを意味する、

該分岐鎖状の脂肪族炭化水素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、炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

【0018】

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

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

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数7～12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

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

Xが構造中に環を含む脂肪族炭化水素基である場合、その具体例としては、カルボニル基に結合した酸素原子側の末端に、後述する一般式(2-1)～(2-3)のいずれかで表される基を含有するものが挙げられる。

【0019】

本発明において、Xは、隣接する酸素原子のうち、 R^4 に結合した酸素原子側の末端が、無置換のアルキレン基であることが好ましい。

10

20

30

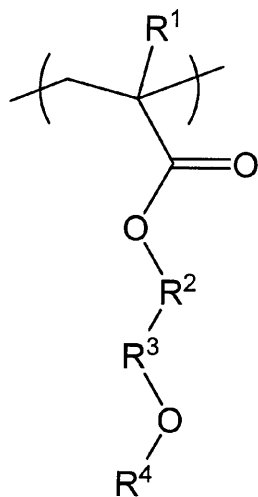
40

50

Xとしては、特に、 $-R^2-R^3-$ [式中、 R^2 は、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って、隣接する酸素原子に結合する炭素原子が第3級炭素原子であり； R^3 は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]で表される基が好ましい。すなわち、構成単位(a0)は、下記一般式(a0-1-1)で表される構成単位であることが好ましい。

【0020】

【化4】



10

20

[式中、 R^1 および R^4 はそれぞれ前記と同じであり； R^2 は、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って、隣接する酸素原子に結合する炭素原子が第3級炭素原子であり； R^3 は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。]

【0021】

R^2 としては、Xにおける脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

本発明において、 R^2 としては、化学増幅型レジスト用のベース樹脂において用いられている酸解離性溶解抑制基のうち、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基から酸素原子を1個除いた基が好ましい。該第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基とし

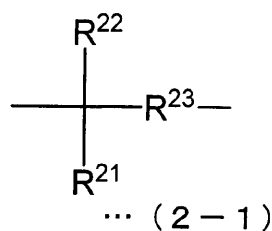
30

R^2 の具体例としては、下記一般式(2-1)で表される基、一般式(2-2)で表される基、一般式(2-3)で表される基等が挙げられる。

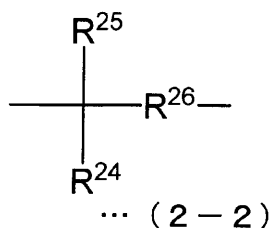
R^2 としては、式(2-1)～(2-3)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、式(2-1)で表される基が特に好ましい。

【0022】

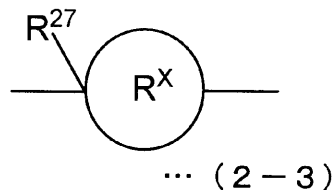
【化5】



… (2-1)



… (2-2)



… (2-3)

40

[式(2-1)中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基であり； R^{23} は、2価の脂肪族環式基である。式(2-2)中、 R^{24} および R^{25} は相互に結合して、 R^{24} および R^{25} が結合した炭素原子とともに脂肪族環を形成しており； R^{26} は、置換基を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基

50

である。式(2-3)中、 R^{27} はアルキル基であり； R^x は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基である。]

【0023】

式(2-1)中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基である。

R^{21} および R^{22} におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。

該直鎖状または分岐鎖状のアルキル基は、低級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。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く、メチル基が最も好ましい。

該アルキル基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、水酸基、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

【0024】

R^{23} は2価の脂肪族環式基である。

本明細書および特許請求の範囲において、「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基を示す。

脂肪族環式基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、ArFエキシマレーザー等に対する透明性が高く、解像性や焦点深度幅(DOF)等にも優れることから、飽和であることが好ましい。

脂肪族環式基の炭素数は、3~15であることが好ましい。

R^{23} における脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよく、多環式であることが好ましい。

脂肪族環式基は、炭素及び水素からなる炭化水素基(脂環式基)であってもよく、該脂環式基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロ環式基等であってもよい。脂肪族環式基としては、脂環式基が好ましい。

単環式の脂環式基の具体例としては、モノシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンから2個以上の水素原子を除いた基が挙げられ、シクロヘキサンから2個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

多環式の脂環式基の具体例としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。ポリシクロアルカンとして、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどが挙げられる。これらの中でも、アダマンタン、ノルボルナン、テトラシクロドデカンが、工業上入手しやすいため好ましく、特に、アダマンタンまたはノルボルナンが好ましい。

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

【0025】

式(2-1)で表される基の具体例としては、たとえば、下記一般式(2-11)~(2-16)で表される基等が挙げられる。

【0026】

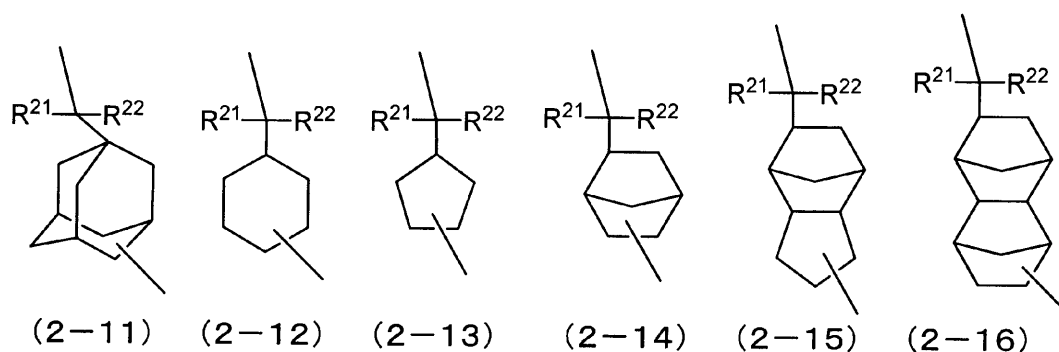
10

20

30

40

【化 6】



10

[式中、 R^{21} および R^{22} はそれぞれ前記と同じである。]

【 0 0 2 7 】

式 (2 - 2) 中、 R^{24} および R^{25} は相互に結合して、 R^{24} および R^{25} が結合した炭素原子とともに脂肪族環を形成している。

該脂肪族環は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、A r F エキシマレーザー等に対する透明性が高く、解像性や焦点深度幅 (D O F) 等にも優れることから、飽和であることが好ましい。

20

脂肪族環の炭素数は、3 ~ 15 であることが好ましい。

脂肪族環は、炭素及び水素からなる炭化水素環であってもよく、該炭化水素環の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロ環式基等であってもよい。脂肪族環としては、炭化水素環が好ましい。

R^{24} および R^{25} が結合した炭素原子とともに形成する炭化水素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

単環式の炭化水素環の具体例としては、モノシクロアルカンを構成する炭素原子のうち、1つの炭素原子から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンの1つの炭素原子から2個の水素原子を除いた基が挙げられ、シクロヘキサンの1つの炭素原子から2個の水素原子を除いた基が好ましい。

30

多環式の脂環式基の具体例としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンを構成する炭素原子のうち、1つの炭素原子から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。ポリシクロアルカンとして、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどが挙げられる。これらの中でも、アダマンタン、ノルボルナン、テトラシクロドデカンが、工業上入手しやすいため好ましく、特に、アダマンタンまたはノルボルナンが好ましい。

該脂肪族環は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。脂肪族環式基が有していてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

40

【 0 0 2 8 】

R^{26} は、置換基を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。

R^{26} におけるアルキレン基としては、前記 R^{20} における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。該アルキレン基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。該アルキレン基における置換基としては、水酸基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

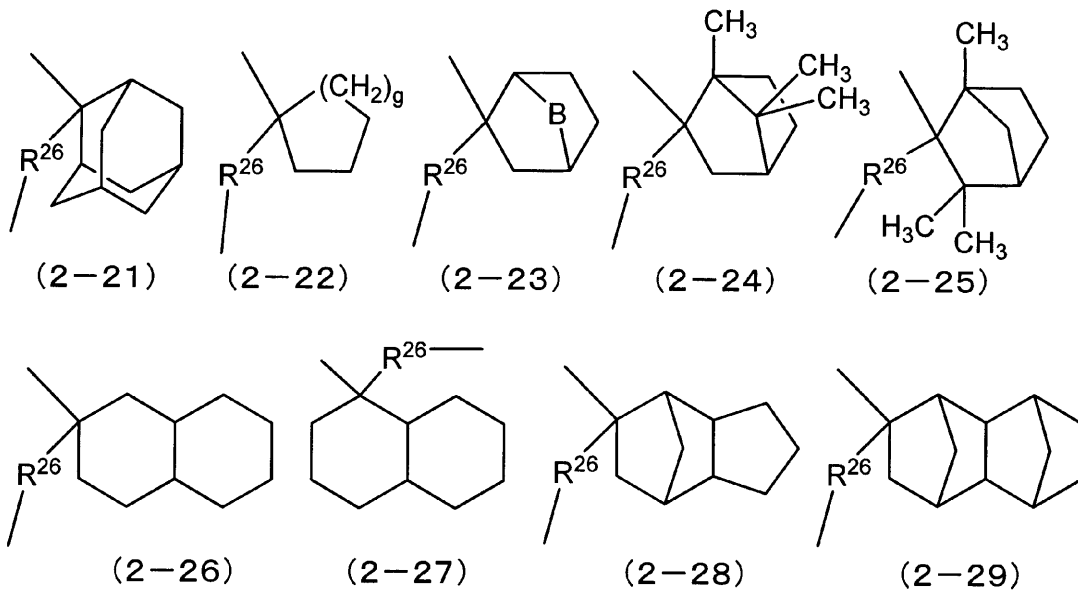
式 (2 - 2) で表される基の具体例としては、たとえば、下記一般式 (2 - 2 1) ~ (2 - 2 9) で表される基等が挙げられる。

50

式(2-22)中、 g は 0 ~ 5 の整数が好ましく、1 ~ 3 の整数がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。

【0030】

【化7】



10

20

[式中、 R^{26} は前記と同じであり、 B は酸素原子、硫黄原子、メチレン基またはエチレン基であり、 g は 0 ~ 8 の整数である。]

【0031】

式(2-3)中、 R^{27} におけるアルキル基としては、前記 R^{21} および R^{22} におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。

R^x は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基である。該脂肪族環式基としては、前記 R^{24} および R^{25} が相互に結合して、 R^{24} および R^{25} が結合した炭素原子とともに形成する脂肪族環として挙げた脂肪族環から水素原子を 1 個除いた基が挙げられる。

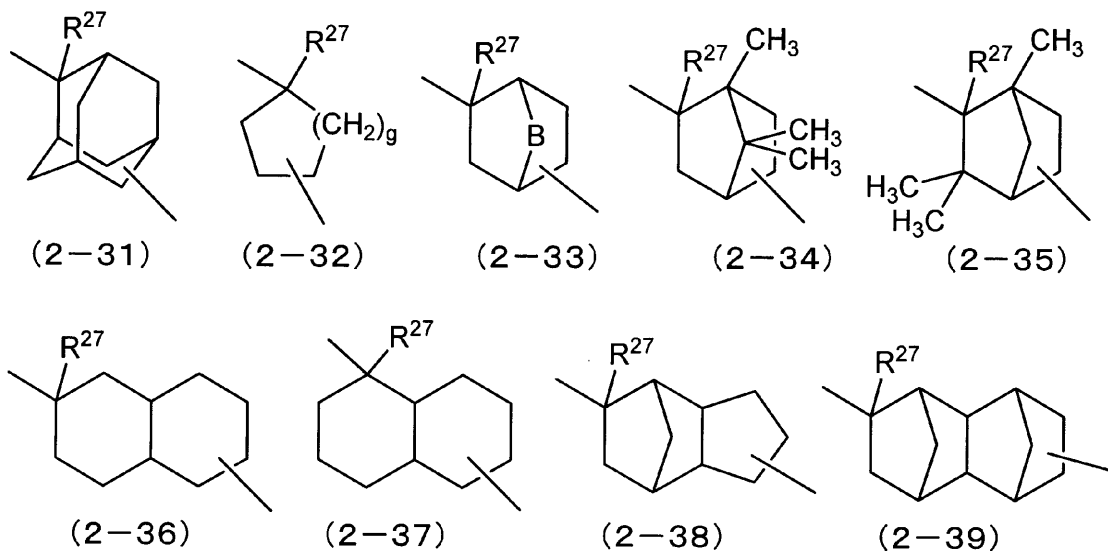
式(2-3)で表される基の具体例としては、たとえば、下記一般式(2-31) ~ (2-39)で表される基等が挙げられる。

30

式(2-32)中、 g は前記式(2-22)中の g と同様である。

【0032】

【化 8】



10

[式中、 R^{27} は前記と同じであり、B は酸素原子、硫黄原子、メチレン基またはエチレン基であり、 g は 0 ~ 8 の整数である。]

20

【0033】

式 (a0-1-1) 中、 R^3 は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。

該アルキレン基は、主鎖の炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましく、1 が最も好ましい。

直鎖状のアルキレン基として、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。

分岐鎖状のアルキレン基としては、前記直鎖状のアルキレン基に直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合した基が挙げられる。該アルキル基は、直鎖状であることが好ましい。該アルキル基の炭素数は 1 ~ 5 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。分岐鎖状のアルキレン基として、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；- $CH(CH_3)CH_2$ -、- $CH(CH_3)CH(CH_3)$ -、- $C(CH_3)_2CH_2$ -、- $CH(CH_2CH_3)CH_2$ -、- $CH(CH_2CH_3)CH_2$ -、- $C(CH_2CH_3)_2CH_2$ - 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等のアルキルアルキレン基が挙げられる。該アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

30

40

【0034】

式 (a0-1) 中、 R^4 はアセタール型酸解離性溶解抑制基である。

「酸解離性溶解抑制基」は、解離前は (A1) 成分のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制するアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光により (B) 成分から発生した酸により解離してこの (A1) 成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものである。

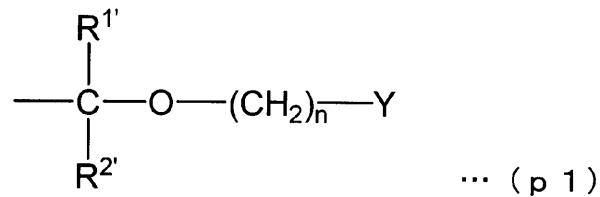
R^4 におけるアセタール型酸解離性溶解抑制基としては、特に制限はなく、これまで提案されているものを使用することができる。

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

50

【 0 0 3 5 】

【 化 9 】



10

[式中、Y は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または 1 価の脂肪族環式基であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、R^{1'} および R^{2'} はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、Y および R^{1'} が相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい。]

【 0 0 3 6 】

上記式 (p 1) 中、Y は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または 1 価の脂肪族環式基である。

Y が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合、その炭素数は 1 ~ 15 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましく、エチル基またはメチル基がさらに好ましく、エチル基が最も好ましい。

20

Y が 1 価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、従来 A r F レジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができる。かかる脂肪族環式基としては、前記 R^{2 3} における脂肪族環式基と同様のもの (ただし 1 価) が挙げられる。

Y における 1 価の脂肪族環式基は、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの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。該シクロアルkanは、置換基として、フッ素原子またはフッ素化アルキル基を有していてもよく、有さなくてもよい。

30

該脂肪族環式基として、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。中でもアダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

【 0 0 3 7 】

式 (p 1) 中、n 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、0 が最も好ましい。

R^{1'} および R^{2'} はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子である。

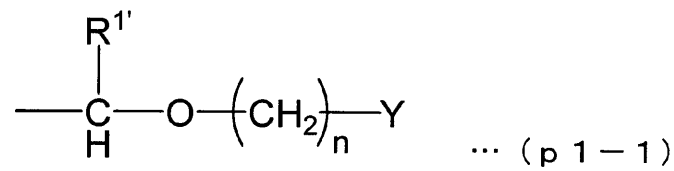
40

R^{1'} および R^{2'} における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基としては、低級アルキル基が好ましい。該低級アルキル基としては、上記 R¹ の低級アルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、R^{1'} および R^{2'} のうちの少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましい。すなわち、式 (p 1) で表される基が、下記一般式 (p 1 - 1) で表される基であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

【化 1 0】



〔式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y はそれぞれ前記と同じである。〕

【0039】

10

また、上記式 (p 1) においては、 Y および $\text{R}^{1'}$ が相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい。

この場合、 Y と、 $\text{R}^{1'}$ と、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ と、 $\text{R}^{2'}$ が結合した炭素原子により脂肪族環が形成されている。該脂肪族環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該脂肪族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。

【0040】

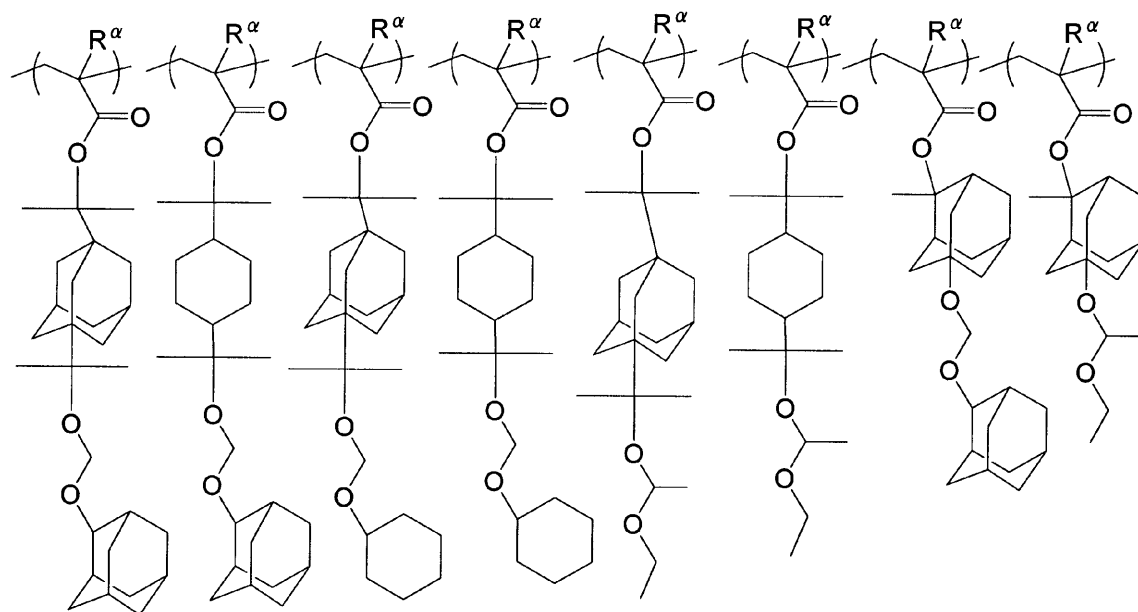
上記一般式 (a 0 - 1 - 1) で表される構成単位としては、たとえば以下のものが挙げられる。

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。

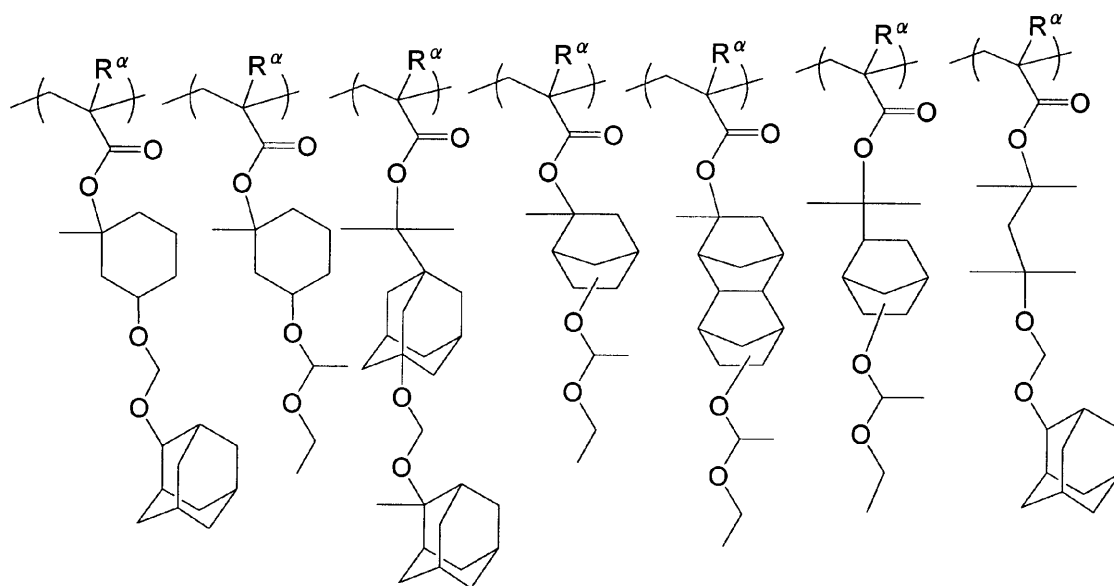
20

【0041】

【化 1 1】



10



20

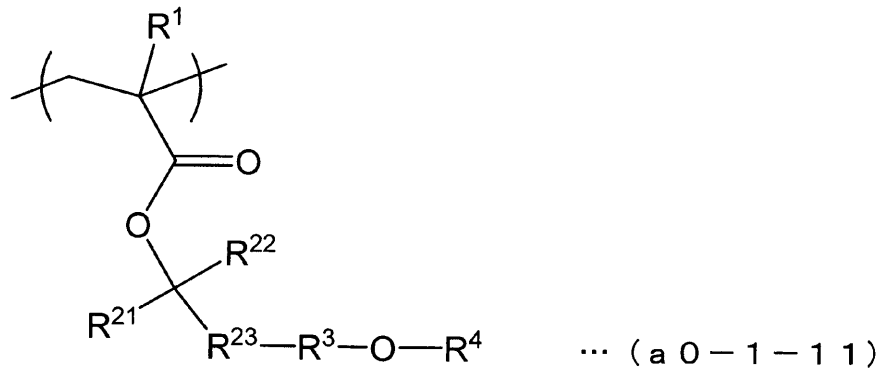
30

【 0 0 4 2 】

構成単位 (a 0) としては、特に、下記一般式 (a 0 - 1 - 1 1) で表される構成単位が好ましく、特に、下記一般式 (a 0 - 1 - 1 1 1) で表される構成単位が好ましい。

【 0 0 4 3 】

【化 1 2】

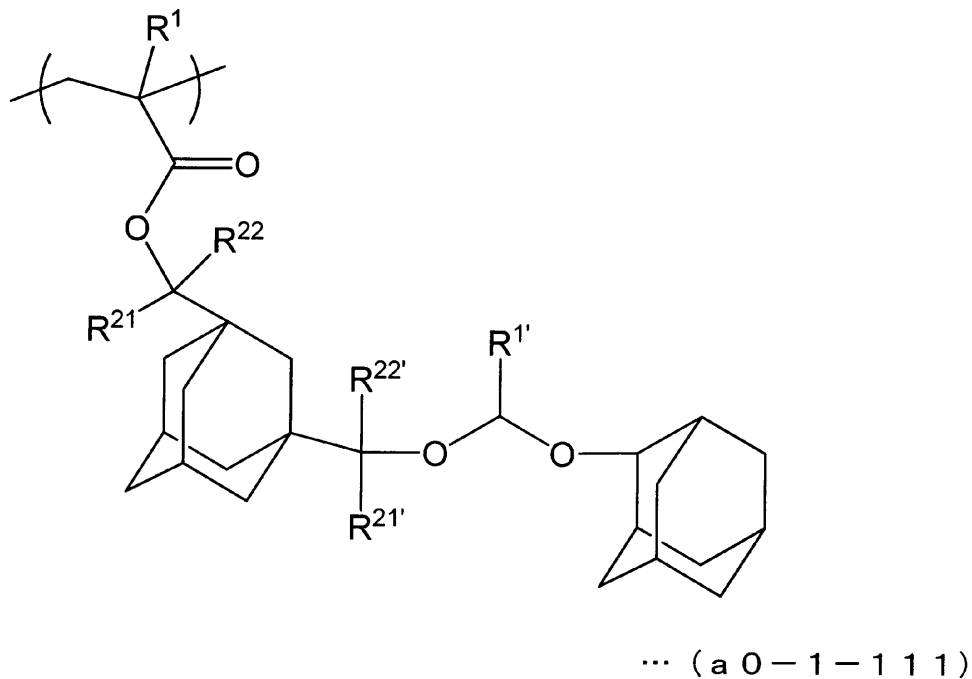


10

[式中、R¹、R³、R⁴、R²¹ ~ R²³ はそれぞれ前記と同じである。]

【 0 0 4 4 】

【化 1 3】



20

30

[式中、R¹、R²¹ ~ R²² および R^{1'} はそれぞれ前記と同じであり、R^{21'} ~ R^{22'} はそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。]

【 0 0 4 5 】

式 (a 0 - 1 - 1 1 1) 中、R^{21'} ~ R^{22'} における直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、前記 R^{1'} における直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられる。

40

【 0 0 4 6 】

(A 1) 成分において、構成単位 (a 0) 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。

また、(A 1) 成分は、構成単位 (a 0) のみからなる重合体であってもよく、さらに他の構成単位 (後述する構成単位 (a 1) ~ (a 4) 等) を含む共重合体であってもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0) の割合は、当該構成単位 (a 0) と、後述する構成単位 (a 1) との合計の割合 (構成単位 (a 1) を有さない場合は構成単位 (a 0) のみ

50

の割合)が、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10~80モル%となる量が好ましく、20~70モル%となる量がより好ましく、30~60モル%となる量が最も好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

また、(A1)成分中の構成単位(a0)の割合は、当該(A1)成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際のディフェクト発生の低減効果、ハーフ露光(ハーフトーン型位相シフトマスクを解した露光)後、PEB時において親水性が向上すること、レジスト塗布後(露光前)の接触角が向上すること等から、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。

10

【0047】

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(a0)以外の他の構成単位を有していてもよい。該他の構成単位としては、構成単位(a0)を誘導するモノマー(後述する本発明の第四の態様の化合物)と共重合可能な化合物から誘導される構成単位であれば特に限定されず、たとえばこれまで化学増幅型レジスト用のベース樹脂の構成単位として提案されているものが挙げられる。かかる構成単位としては、たとえば、以下の構成単位(a1)~(a4)等が挙げられる。

本発明においては、特に、(A1)成分が、前記構成単位(a0)に加えて、構成単位(a1)を有することが好ましい。

20

また、(A1)成分が、前記構成単位(a0)に加えて、または該構成単位(a0)および構成単位(a1)に加えて、さらに、構成単位(a2)を有することが好ましい。また、これらに加えて、さらに、構成単位(a3)を有することも好ましい。

【0048】

・構成単位(a1)：

構成単位(a1)は、前記構成単位(a0)に該当しない、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、解離前は(A1)成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸により解離してこの(A1)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものであり、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

30

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

40

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

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

【0049】

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

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

50

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

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

【0050】

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

構成単位 (a1) における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、炭素数 1 ~ 5 の低級アルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化低級アルキル基、酸素原子 (=O)、等が挙げられる。

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

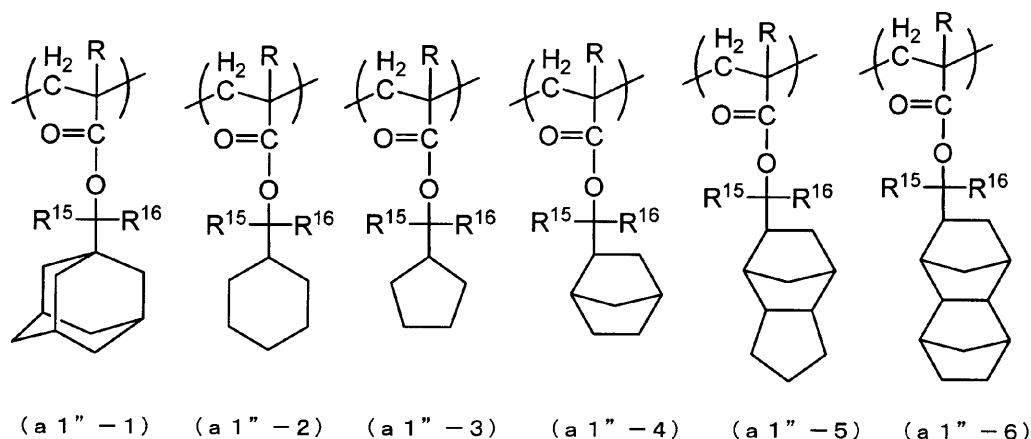
脂肪族環式基としては、例えば、低級アルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

【0051】

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第 3 級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には 2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。あるいは、下記一般式 (a1''-1) ~ (a1''-6) で示す構成単位において、カルボニルオキシ基 ($-C(O)-O-$) の酸素原子に結合した基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等の脂肪族環式基と、これに結合する、第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基が挙げられる。

【0052】

【化14】



10

20

30

40

50

[式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； R^{15} 、 R^{16} はアルキル基（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数 1 ～ 5 である）を示す。]

【0053】

一般式（a1'' - 1）～（a1'' - 6）において、R の低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基は、上記アクリル酸エステルのおに結合していてよい低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基と同様である。

【0054】

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

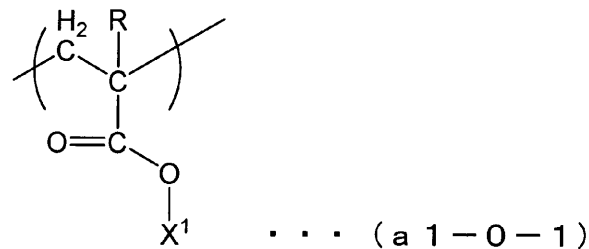
構成単位（a1）におけるアセタール型酸解離性溶解抑制基としては、前記構成単位（a0）における R^4 として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0055】

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

【0056】

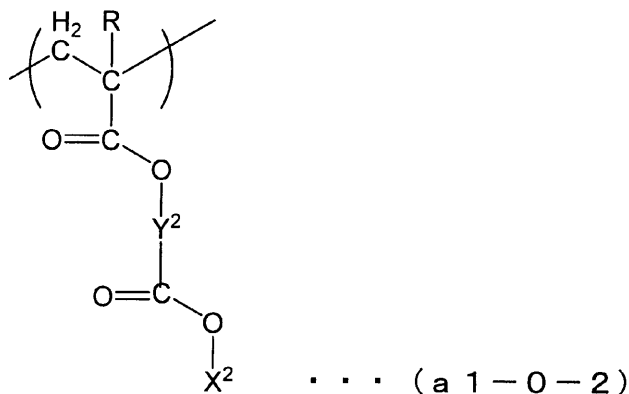
【化15】



[式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； X^1 は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【0057】

【化16】



[式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し； X^2 は酸解離性溶解抑制基を示し； Y^2 は 2 価の連結基を示す。]

【0058】

一般式（a1 - 0 - 1）において、R の低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル

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

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

Y²の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が挙げられる。

Y²がアルキレン基である場合、その炭素数は1～10であることが好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～4であることが特に好ましく、1～3であることが最も好ましい。

Y² が 2 価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、前記 R^{2 3} と同様のものが挙げられる。Y² としては、特に、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が 2 個以上除かれた基であることが好ましい。

Y² がヘテロ原子を含む 2 価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-、「-A-O(酸素原子)-B-(ただし、A および B はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。)」等が挙げられる。

Y² が -NH- の場合における置換基（アルキル基、アシル基等）の炭素数としては 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることが特に好ましい。

Y²が「A-O-B」である場合、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

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

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

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

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

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基、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、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}$

H_2CH_3) 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。

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のフッ素化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

【0063】

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

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

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

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

【0064】

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

【0065】

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

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

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

【0066】

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

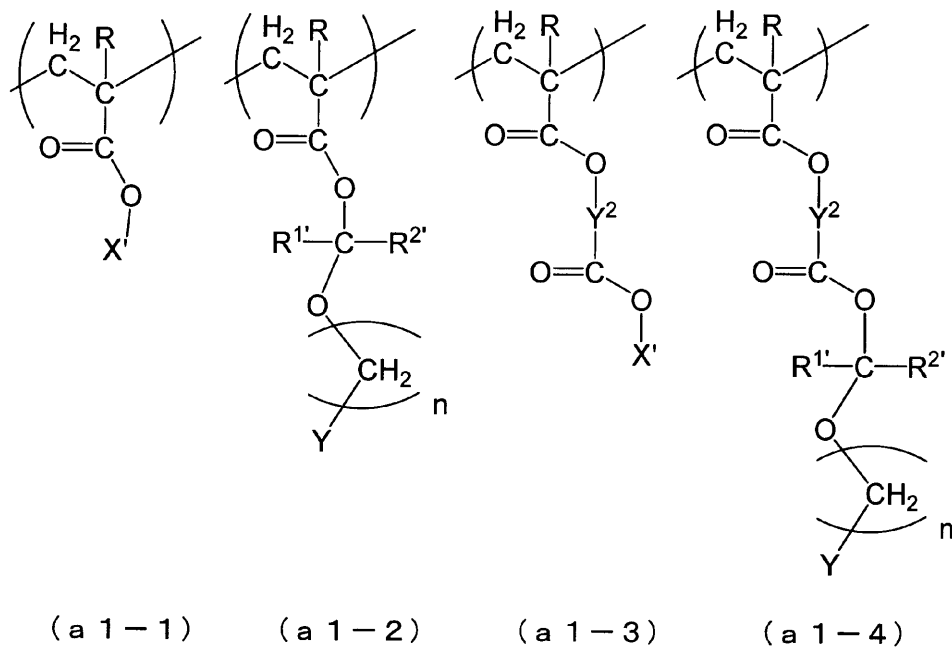
【0067】

10

20

30

【化 17】



10

20

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

【0068】

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

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

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

【0069】

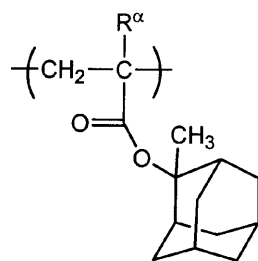
以下に、上記一般式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 4) で表される構成単位的具体例を示す。

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。

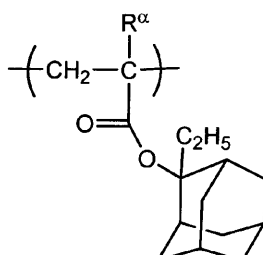
【0070】

30

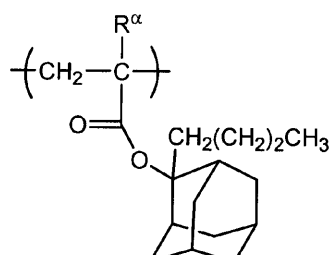
【化 1 8】



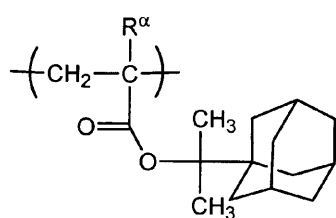
(a1-1-1)



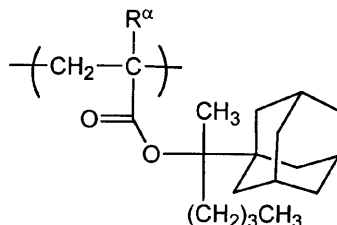
(a1-1-2)



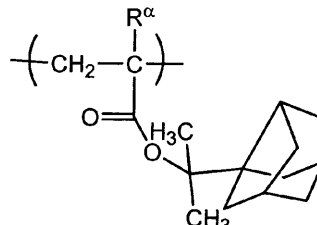
(a1-1-3)



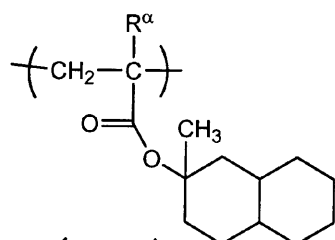
(a1-1-4)



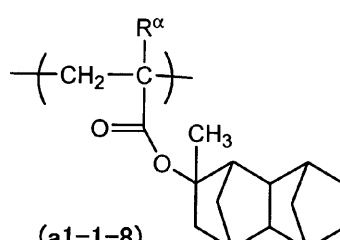
(a1-1-5)



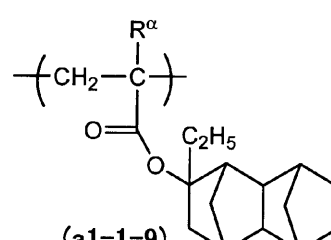
(a1-1-6)



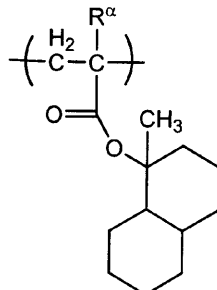
(a1-1-7)



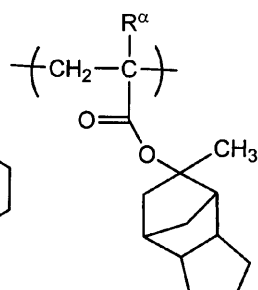
(a1-1-8)



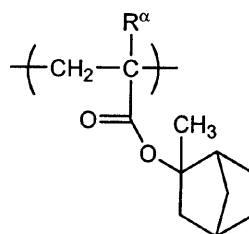
(a1-1-9)



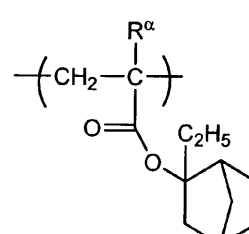
(a1-1-10)



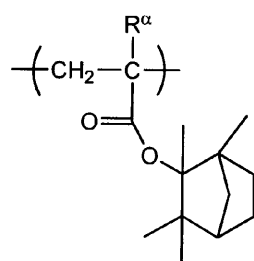
(a1-1-11)



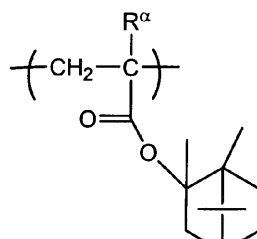
(a1-1-12)



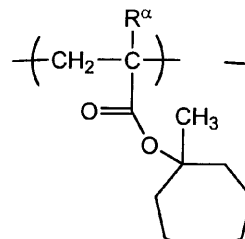
(a1-1-13)



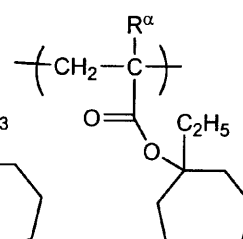
(a1-1-14)



(a1-1-15)



(a1-1-16)



(a1-1-17)

10

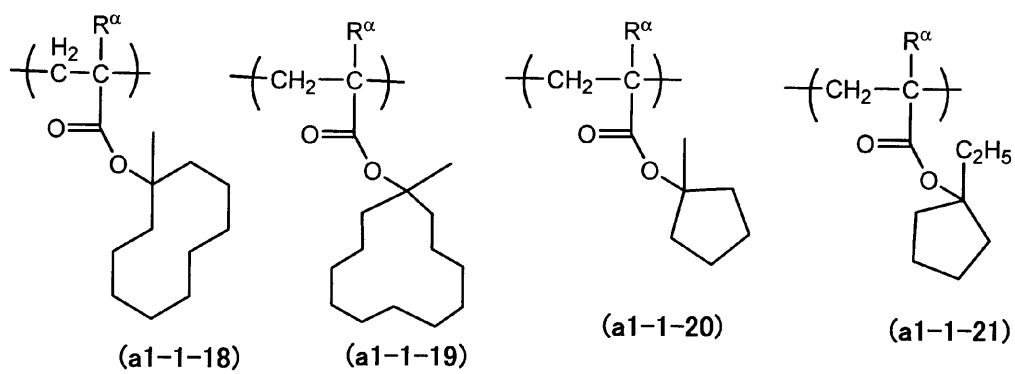
20

30

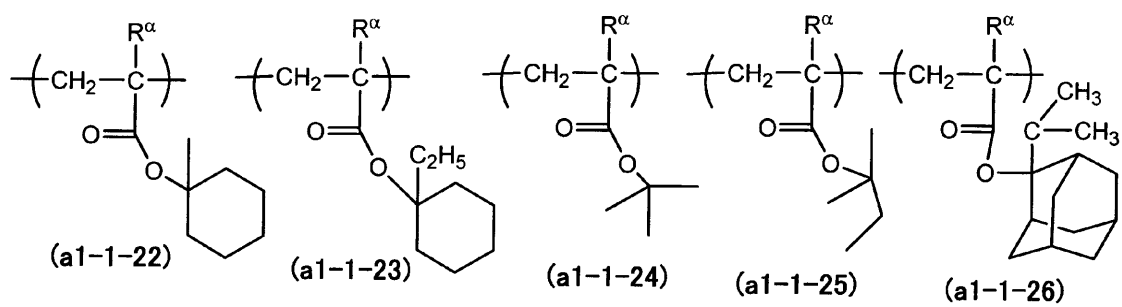
40

【 0 0 7 1 】

【化 1 9】



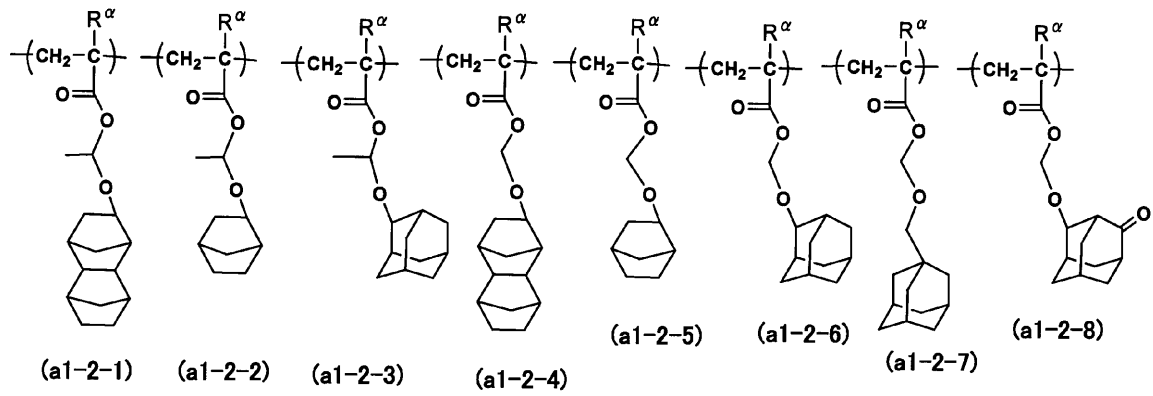
10



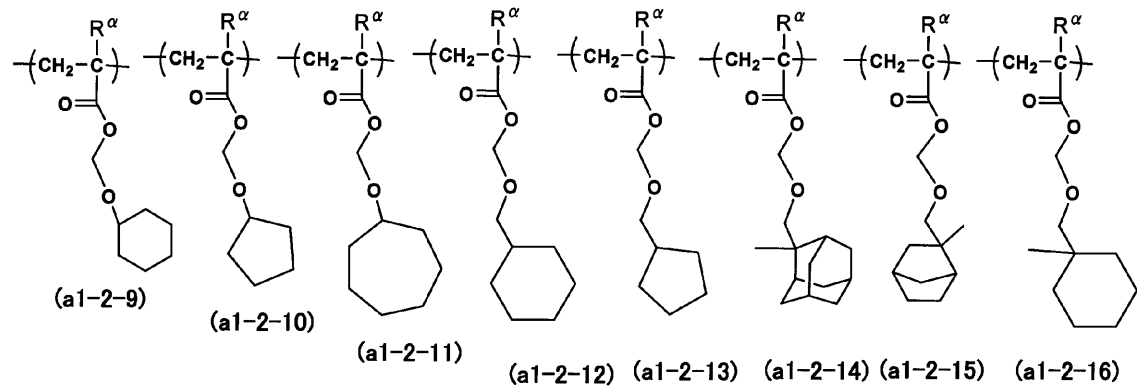
20

【 0 0 7 2 】

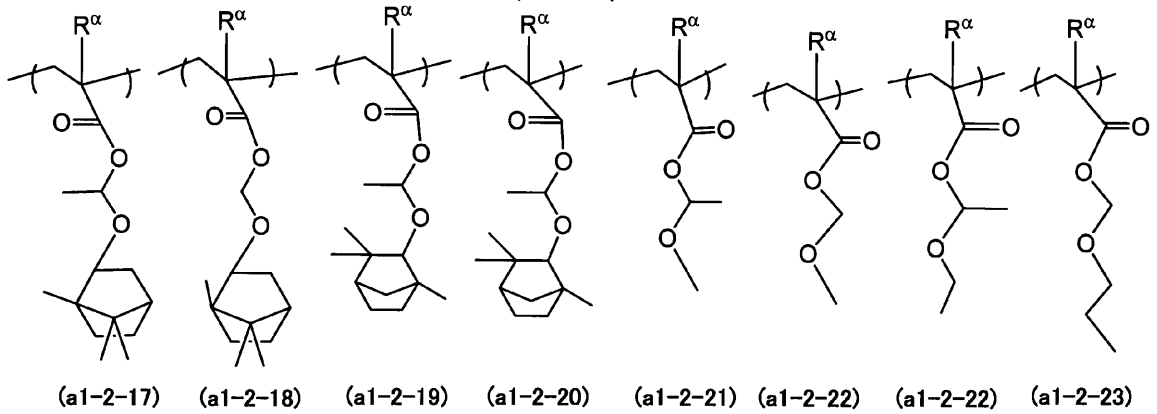
【化 2 0】



10



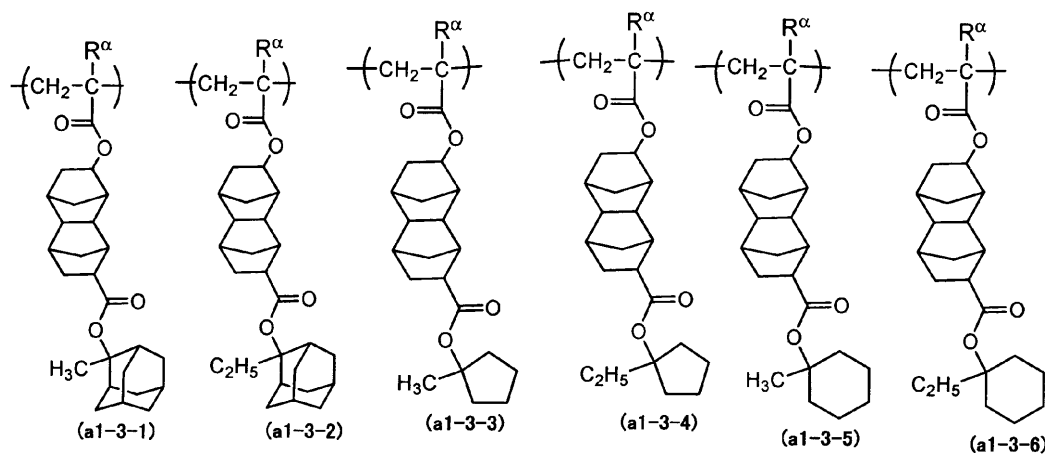
20



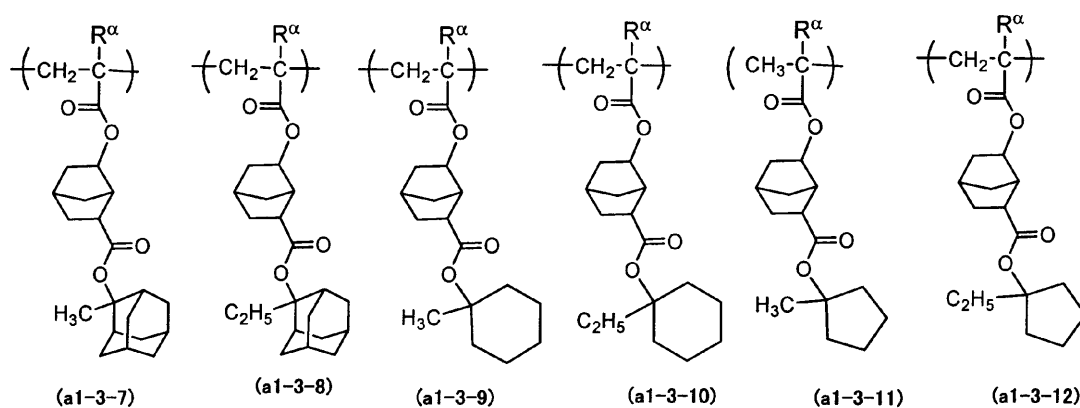
30

【 0 0 7 3】

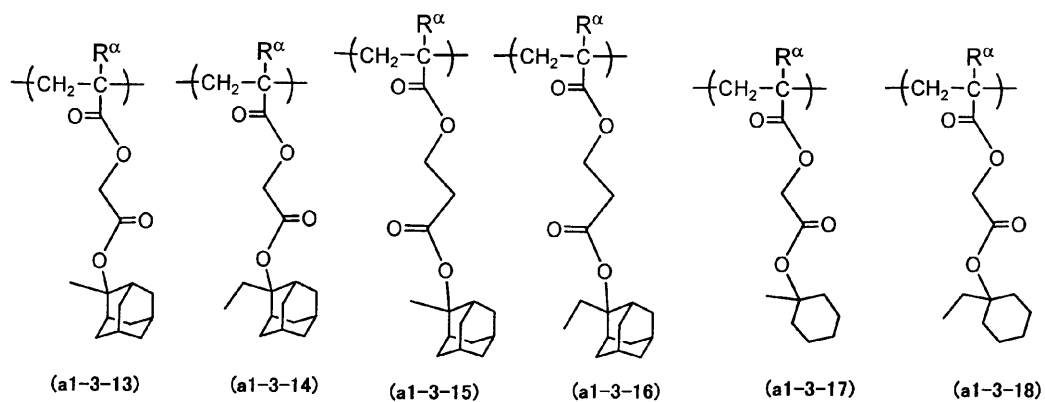
【化 2 1】



10



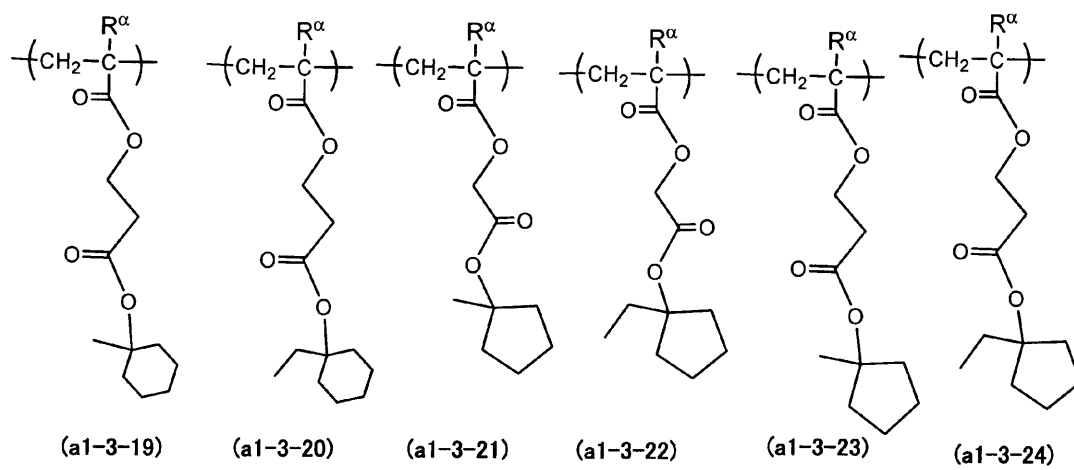
20



30

【 0 0 7 4 】

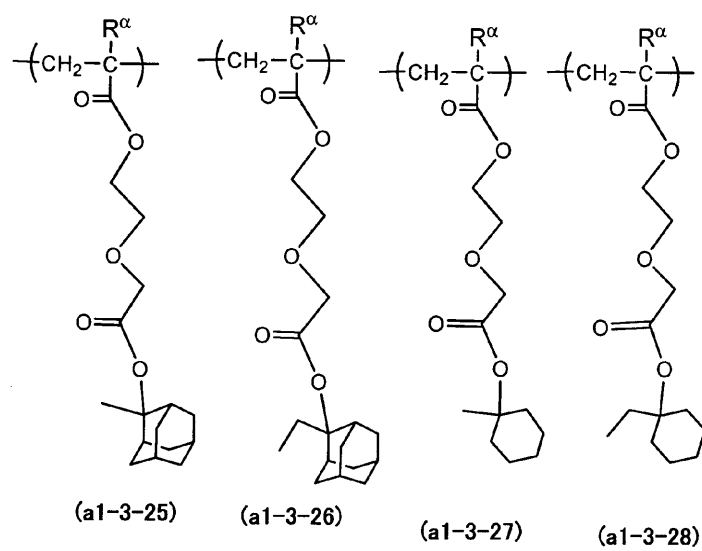
【化 2 2】



10

【 0 0 7 5】

【化 2 3】

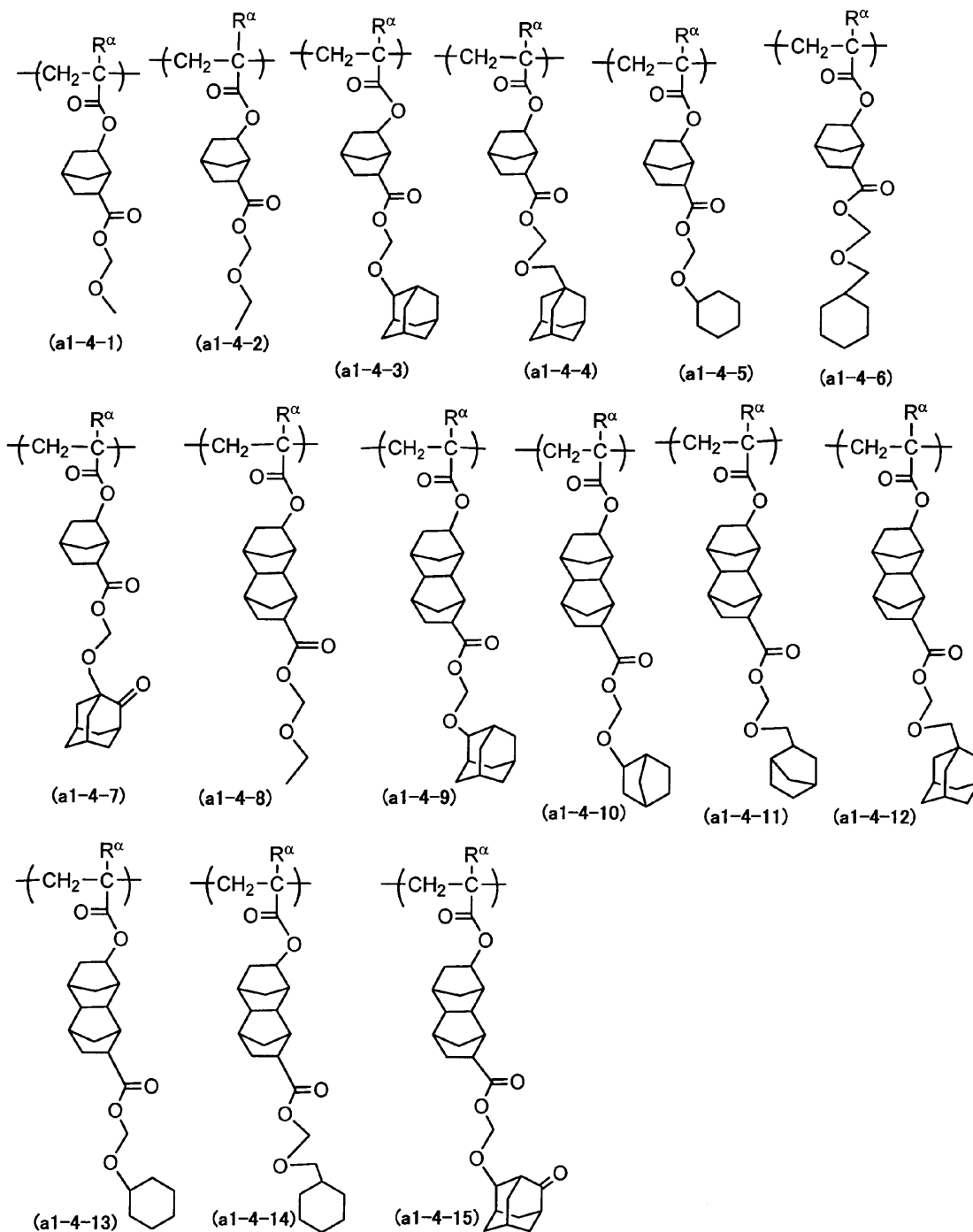


20

30

【 0 0 7 6】

【化 2 4】



10

20

30

40

【0077】

構成単位 (a1) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a1) としては、上記の中でも、一般式 (a1-1) または (a1-3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a1-1-1) ~ (a1-1-4)、(a1-1-20) ~ (a1-1-23) および (a1-3-25) ~ (a1-3-28) からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

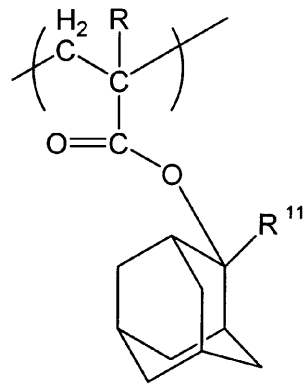
さらに、構成単位 (a1) としては、特に式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-3) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-01) で表されるもの、または式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17) および式 (a1-1-20) ~ (a1-1-23) の構成

50

単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 2) で表されるものが好ましい。

【 0 0 7 8 】

【 化 2 5 】



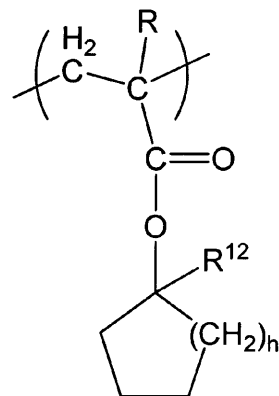
... (a 1 - 1 - 0 1)

10

(式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹¹ は低級アルキル基を示す。)

【 0 0 7 9 】

【 化 2 6 】



... (a 1 - 1 - 0 2)

30

(式中、R は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基を示し、R¹² は低級アルキル基を示す。h は 1 ~ 6 の整数を表す。)

【 0 0 8 0 】

一般式 (a 1 - 1 - 0 1) において、R については上記と同様である。

R¹¹ の低級アルキル基は R における低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

一般式 (a 1 - 1 - 0 2) において、R については上記と同様である。

R¹² の低級アルキル基は R における低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましく、エチル基が最も好ましい。h は 1 又は 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

40

【 0 0 8 1 】

(A 1) 成分中に含まれる構成単位 (a 0) は、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 1) の割合は、上述したように、構成単位 (a 0) と構成単位 (a 1) との合計の割合が、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、1 0 ~ 8 0 モル % となる量が好ましく、2 0 ~ 7 0 モル % となる量がより好ましく、3 0 ~ 6 0 モル % となる量が最も好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際

50

に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

(A1)成分が構成単位(a0)および構成単位(a1)の両方を含有する場合、当該(A1)成分中の各構成単位の比率(モル比)は、構成単位(a0):構成単位(a1)=99:1~1:99の範囲内が好ましく、80:20~20:80の範囲内がより好ましく、70:30~30:70の範囲内がさらに好ましい。

【0082】

・構成単位(a2):

構成単位(a1)は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

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

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみ場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

構成単位(a2)のラクトン環式基は、共重合体(A1)をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含む現象液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

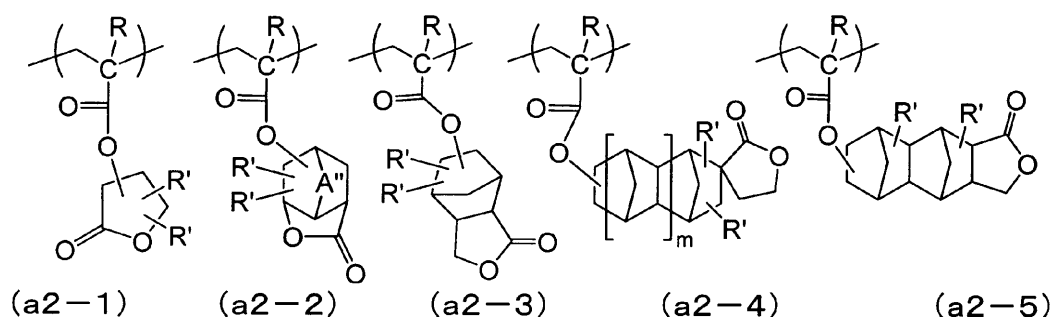
構成単位(a2)としては、特に限定されことなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

構成単位(a2)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位が挙げられる。

【0083】

【化27】



[式中、Rは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン化低級アルキル基であり、R'は水素原子、低級アルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基または $-COOR''$ であり、前記R''は水素原子、または炭素数1~15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であり、mは0または1の整数であり、A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。]

【0084】

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

R'の低級アルキル基としては、前記構成単位(a1)におけるRの低級アルキル基と同じである。

R''が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は炭素数1~10であることが好まし

く、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましい。

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

一般式 (a2-1) ~ (a2-5) 中、R^β は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

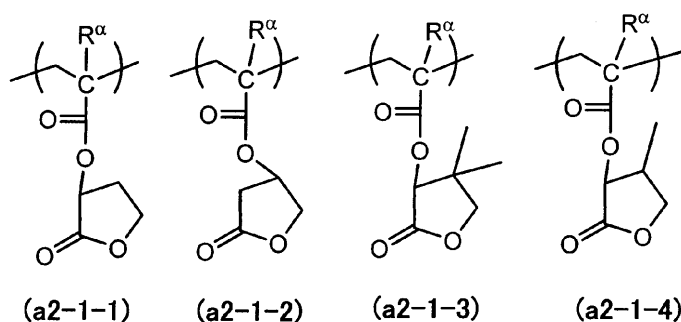
A^α の酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂- 等が挙げられる。

以下に、前記一般式 (a2-1) ~ (a2-5) の具体的な構成単位を例示する。

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。

【0085】

【化28】

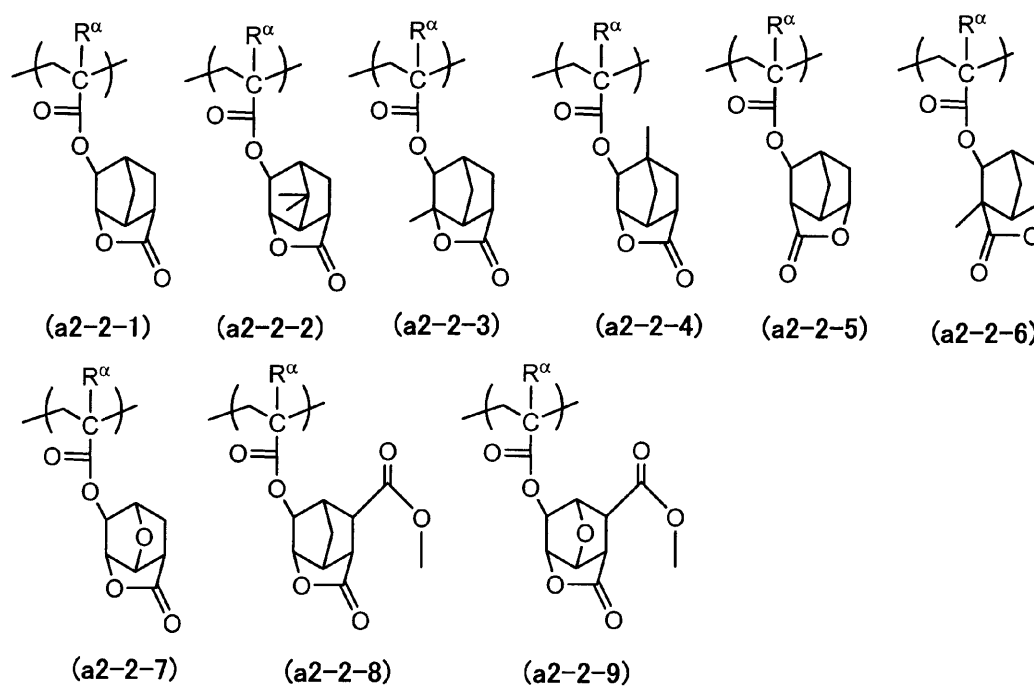


20

30

【0086】

【化 2 9】

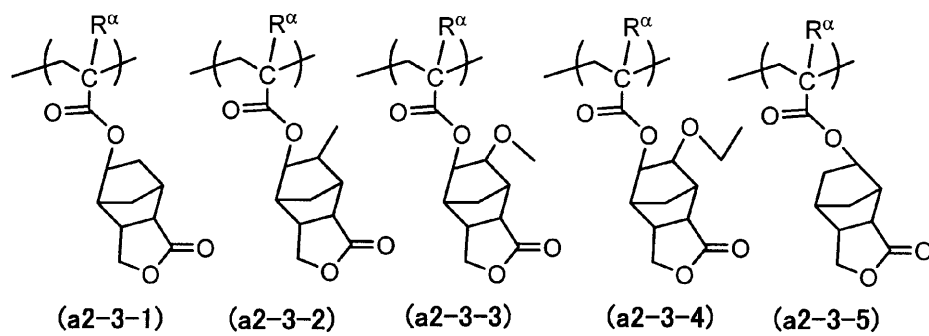


10

20

【 0 0 8 7 】

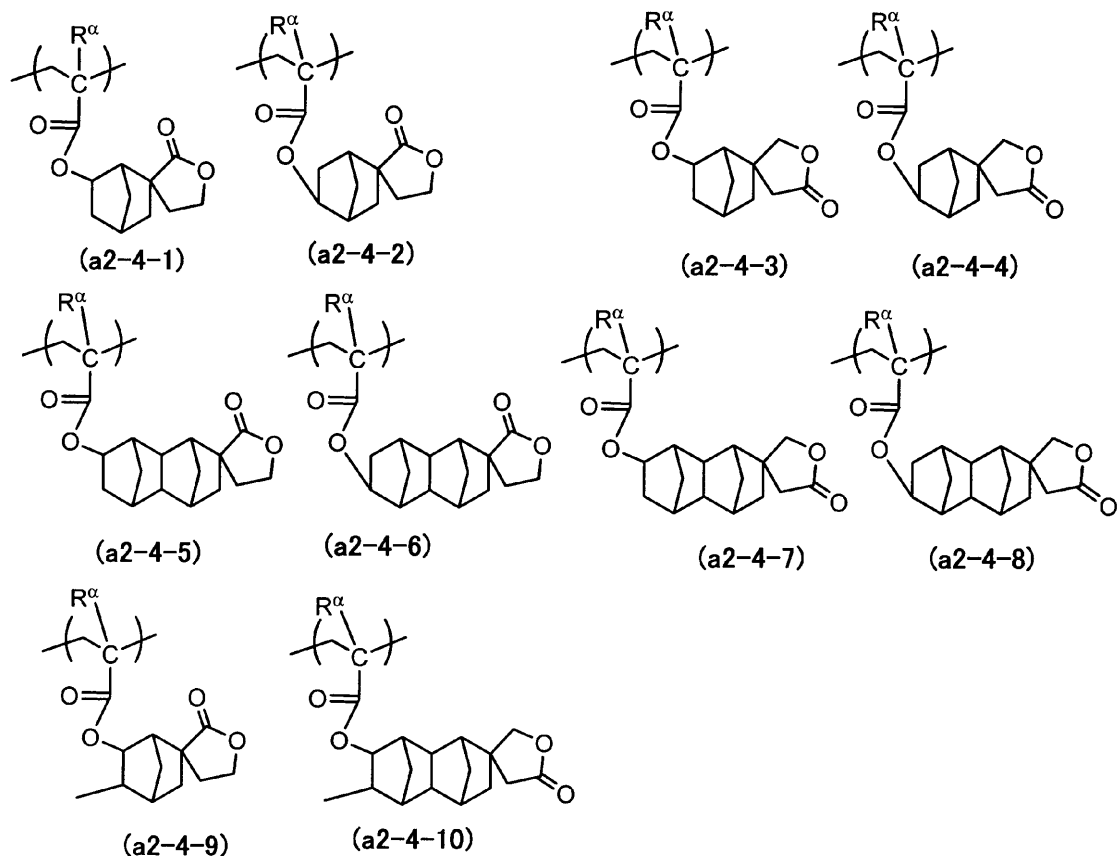
【化 3 0】



30

【 0 0 8 8 】

【化 3 1】

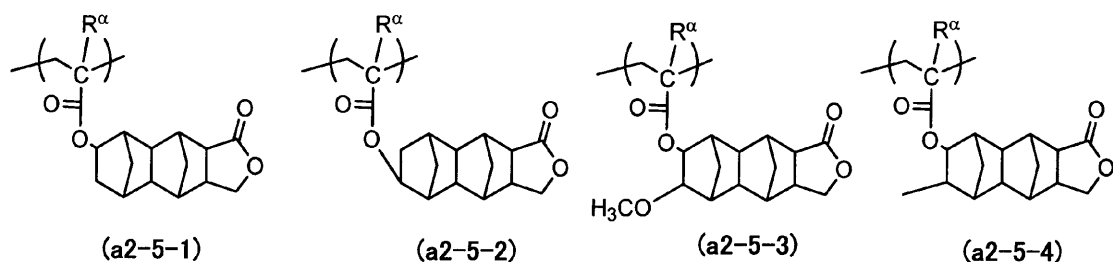


10

20

【 0 0 8 9 】

【化 3 2】



30

【 0 0 9 0 】

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

40

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

(A 1) 成分中の構成単位 (a 2) 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 ~ 60 モル % が好ましく、10 ~ 50 モル % がより好ましく、20 ~ 50 モル % がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスを

50

とることができる。

【0091】

・構成単位 (a3) :

構成単位 (a3) は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

(A1) 成分が構成単位 (a3) を有することにより、(A1) 成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

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

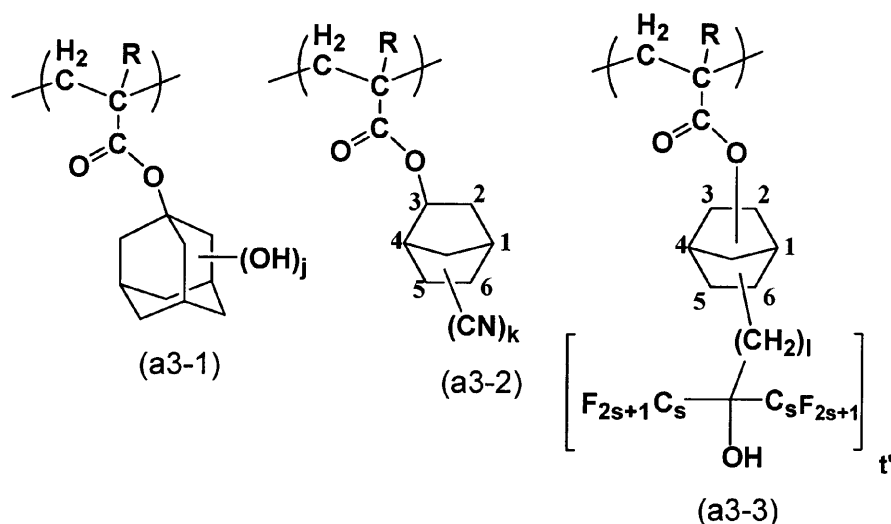
脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基 (好ましくはアルキレン基) や、多環式の脂肪族炭化水素基 (多環式基) が挙げられる。該多環式基としては、例えば ArF エキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は 7 ~ 30 であることが好ましい。

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

構成単位 (a3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における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、下記式 (a3-1) で表される構成単位、(a3-2) で表される構成単位、(a3-3) で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0092】

【化33】



(式中、R は前記に同じであり、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。)

【0093】

10

20

30

40

50

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

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

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

10

【 0 0 9 4 】

構成単位 (a 3) としては、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a 3) を (A 1) 成分に含有させる場合、 (A 1) 成分中の構成単位 (a 3) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、 5 ~ 5 0 モル % であることが好ましく、 5 ~ 4 0 モル % がより好ましく、 5 ~ 2 5 モル % がさらに好ましい。

【 0 0 9 5 】

・ 構成単位 (a 4) :

構成単位 (a 4) は、上記構成単位 (a 0) ~ (a 3) 以外の他の構成単位である。

20

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 0) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、 A r F エキシマレーザ用、 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) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、 A r F エキシマレーザ用、 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。

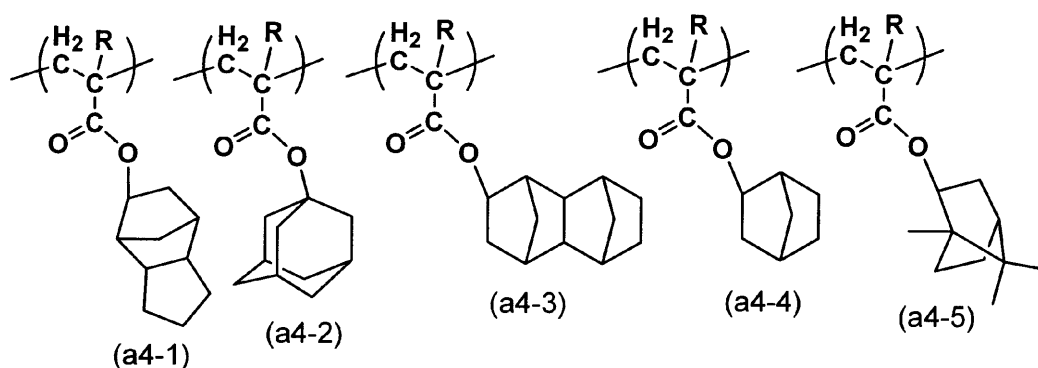
30

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

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

【 0 0 9 6 】

【化 3 4】



10

(式中、Rは前記と同じである。)

【0097】

かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる場合、(A1)成分中の構成単位(a4)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、1~30モル%が好ましく、10~20モル%がより好ましい。

【0098】

20

(A1)成分は、構成単位(a0)および(a2)を有する共重合体であることが好ましい。かかる共重合体としては、たとえば、上記構成単位(a0)および(a2)からなる共重合体、構成単位(a0)、(a1)および(a2)からなる共重合体、構成単位(a0)、(a1)、(a2)および(a3)からなる共重合体等が例示できる。

【0099】

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

30

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

【0100】

(A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマー(たとえば後述する化合物(I)、および必要に応じて他の構成単位を誘導するモノマー)を、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

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

40

【0101】

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

(A)成分中の(A1)成分の割合は、(A)成分の総質量に対し、10質量%以上が好ましく、30質量%がより好ましく、50質量%がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が10質量%以上であると、ディフェクトの低減等の効果が向上する。

50

【 0 1 0 2 】

本発明のレジスト組成物は、(A) 成分として、前記 (A 1) 成分に該当しない、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分 (以下、(A 2) 成分という。) を含有してもよい。

(A 2) 成分としては、特に限定されず、化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの (たとえば A r F エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用 (好ましくは A r F エキシマレーザー用) 等のベース樹脂) から任意に選択して用いればよい。たとえば A r F エキシマレーザー用のベース樹脂としては、前記構成単位 (a 1) を必須の構成単位として有し、任意に前記構成単位 (a 2) ~ (a 4) をさらに有する樹脂が挙げられる。

10

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

【 0 1 0 3 】

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

【 0 1 0 4 】

< (B) 成分 >

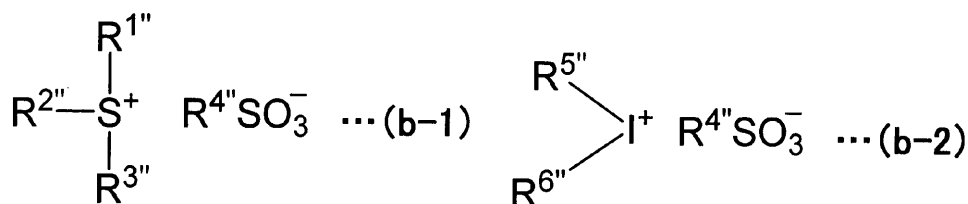
(B) 成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ (ビススルホニル) ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

20

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

【 0 1 0 5 】

【 化 3 5 】



30

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式 (b - 1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $\text{R}^{4''}$ は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表す。]

40

【 0 1 0 6 】

式 (b - 1) 中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式 (b - 1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

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

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。ア

50

リール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

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

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

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

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

R^1 ~ R^3 のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 R^1 ~ R^3 は、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが最も好ましい。

【0107】

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

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

【0108】

R^4 は、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表す。

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

前記環状のアルキル基としては、前記 R^1 で示したような環式基であって、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ~ 10 であることが最も好ましい。

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) は、好ましくは 10 ~ 100 %、さらに好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したフッ素化アルキル基 (パーフルオロアルキル基) が、酸の強度が強くなるので好ましい。

R^4 としては、直鎖状もしくは環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

【0109】

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

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

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

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

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

【0110】

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

10

20

30

40

50

ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、*n*-プロパンスルホネート、*n*-ブタンスルホネート、*n*-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

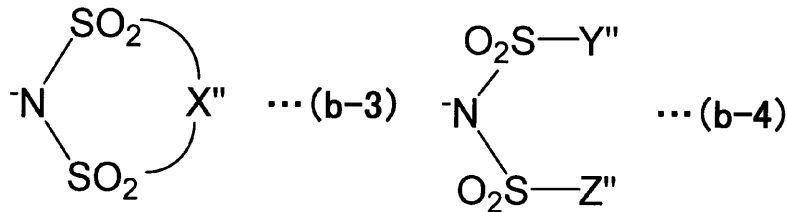
【0111】

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

【0112】

【化36】

10



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

20

【0113】

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

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

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

30

また、X'' のアルキレン基または Y''、Z'' のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

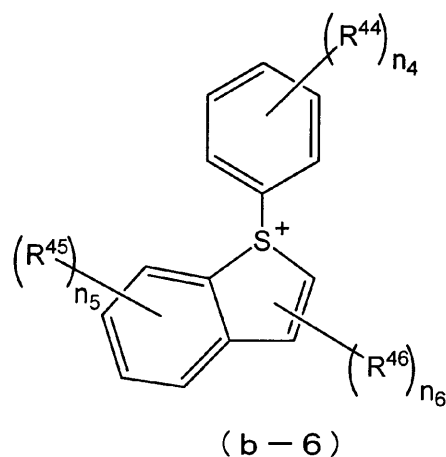
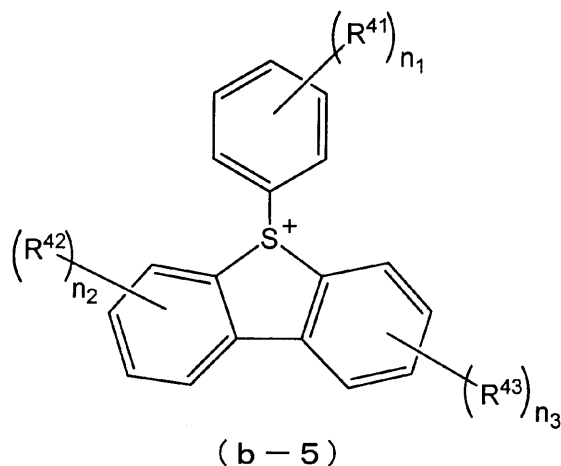
【0114】

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

40

【0115】

【化 3 7】



10

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

【 0 1 1 6 】

20

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

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

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

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

30

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

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

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

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_6 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

【 0 1 1 7 】

式 (b-5) または (b-6) で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 (b-1) または (b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 ($R^4 \text{SO}_3^-$) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオン部等が挙げられる。これらの中でも、フッ素化アルキルスルホン酸イオンが好ましく、炭素数 1 ～ 4 のフッ素化アルキルスルホン酸イオンがより好ましく、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状のパーフルオロアルキルスルホン酸イオンが特に好ましい。具体例としては、トリフルオロメチルスルホン酸イオン、ヘptaフルオロ- n -プロピルスルホン酸イオン、ノナフルオロ- n -ブチルスルホン酸イオン等が挙げられる。

40

【 0 1 1 8 】

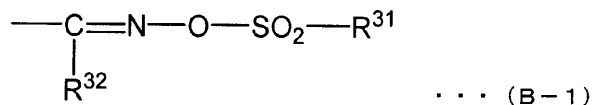
本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B-1) で表

50

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

【０１１９】

【化３８】



10

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

【０１２０】

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

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

20

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

30

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

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

【０１２１】

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

40

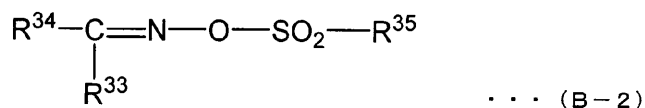
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数１～８のアルキル基、または炭素数１～８のフッ素化アルキル基が好ましい。

【０１２２】

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

【０１２３】

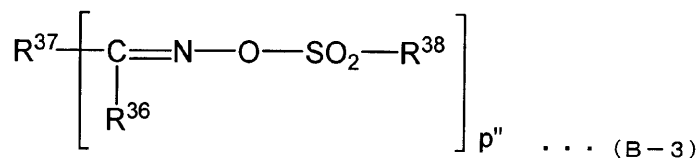
【化 3 9】



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

【0 1 2 4】

【化 4 0】



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

【0 1 2 5】

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

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

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

【0 1 2 6】

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

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

【0 1 2 7】

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

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

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

【 0 1 2 8 】

前記一般式 (B - 3) において、 $R^{3\ 6}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 $R^{3\ 3}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

$R^{3\ 7}$ の 2 または 3 価の芳香族炭化水素基としては、上記 $R^{3\ 4}$ のアリール基からさらに 1 または 2 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

$R^{3\ 8}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 $R^{3\ 5}$ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p " は好ましくは 2 である。

10

【 0 1 2 9 】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 4 - ジクロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 , 6 - ジクロロベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 α - (ベンゼン

スルホニルオキシイミノ) - チエン - 2 - イルアセトニトリル、 α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - ベンジルシアニド、 α - [(p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 4 - チエニルシアニド、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロオクテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

20

30

40

また、特開平 9 - 2 0 8 5 5 4 号公報 (段落 [0 0 1 2] ~ [0 0 1 4] の [化 1 8] ~ [化 1 9]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、W O 2 0 0 4 / 0 7

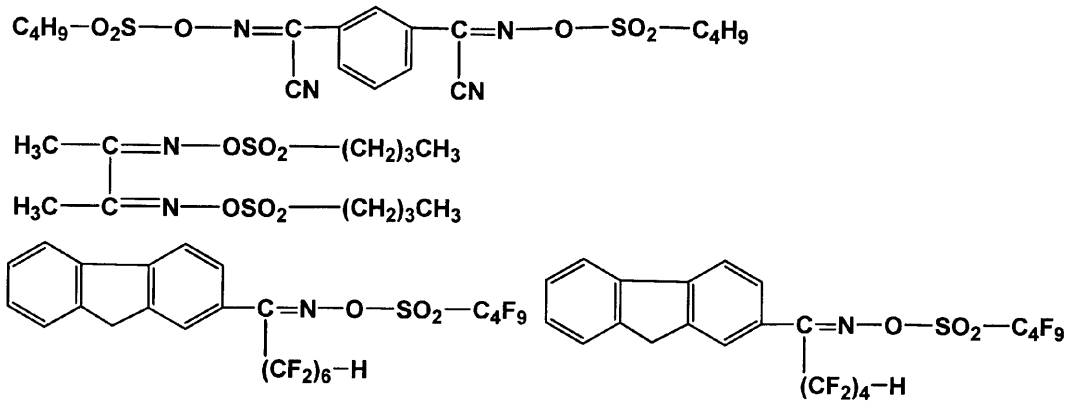
50

4 2 4 2 A 2 (6 5 ~ 8 5 頁目の E x a m p l e 1 ~ 4 0) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【 0 1 3 0 】

【 化 4 1 】



10

【 0 1 3 1 】

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

20

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

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

30

【 0 1 3 2 】

(B)成分としては、これらの酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

40

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

【 0 1 3 3 】

< 任意成分 >

本発明のポジ型レジスト組成物は、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を含有してもよい。

(D)成分としては、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(B)成分から発生する

50

酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～20であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

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

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

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

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

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミンなどが挙げられる。

その他の脂肪族アミンとしては、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)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]アミン等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

【0134】

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

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

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

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

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

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

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

10

(E) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

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

【0135】

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

【0136】

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

20

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

例えば、 γ - ブチロラクトン等のラクトン類；

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

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

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

30

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；

40

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

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

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、EL 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。

50

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

また、(S)成分として、その他には、P G M E A及びE Lの中から選ばれる少なくとも1種とγ - ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは7 0 : 3 0 ~ 9 5 : 5とされる。

(S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度が1 ~ 2 0 質量%、好ましくは2 ~ 1 5 質量%の範囲内となる様に用いられる。

10

【 0 1 3 7 】

レジストパターン形成方法

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

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記本発明のポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、8 0 ~ 1 5 0 の温度条件下、プレベーク (ポストアブライベーク (P A B)) を4 0 ~ 1 2 0 秒間、好ましくは6 0 ~ 9 0 秒間施し、これに例えばA r F 露光装置、電子線描画装置、E U V 露光装置等の露光装置を用いて、マスクパターンを介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等により選択的に露光した後、8 0 ~ 1 5 0 の温度条件下、P E B (露光後加熱) を4 0 ~ 1 2 0 秒間、好ましくは6 0 ~ 9 0 秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0 . 1 ~ 1 0 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理 (ポストベーク) を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

20

【 0 1 3 8 】

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。

30

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

露光に用いる波長は、特に限定されず、A r F エキシマレーザー、K r F エキシマレーザー、F₂ エキシマレーザー、E U V (極紫外線)、V U V (真空紫外線)、E B (電子線)、X 線、軟X 線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザー、E B またはE U V、特にA r F エキシマレーザーに対して有効である。

40

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

【 0 1 3 9 】

高分子化合物

本発明の高分子化合物は、前記一般式 (a 0 - 1) で表される構成単位 (a 0) を有する高分子化合物である。

本発明の高分子化合物についての説明は、前記本発明のポジ型レジスト組成物の (A 1) 成分についての説明と同じである。

高分子化合物 (A 1) は、上述したように、目的の構成単位を誘導するモノマーを、例

50

例えばアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、ジメチル・２，２′・アゾビス（２・メチルプロピオネート）のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

たとえば構成単位（a 0）を誘導するモノマーとしては、下記本発明の化合物が挙げられる。

【０１４０】

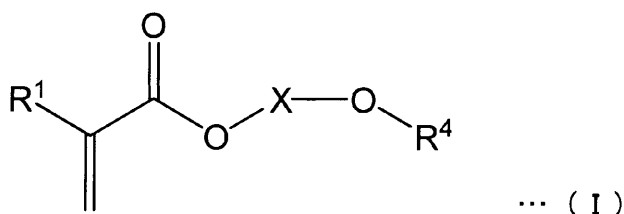
化合物

本発明の化合物は、下記一般式（Ⅰ）で表される化合物（以下、化合物（Ⅰ）という。）である。

【０１４１】

10

【化４２】



【０１４２】

20

式（Ⅰ）中、 R^1 、 X 、 R^4 はそれぞれ前記式（a 0 - 1）中の R^1 、 X 、 R^4 と同じである。

【０１４３】

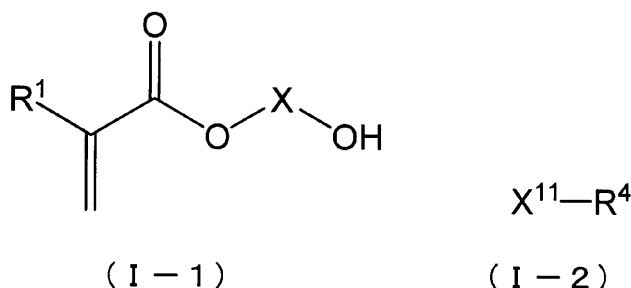
化合物（Ⅰ）の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法を利用して製造できる。

たとえば、下記一般式（Ⅰ - 1）で表される化合物（以下、化合物（Ⅰ - 1）という。）と、下記一般式（Ⅰ - 2）で表される化合物（以下、化合物（Ⅰ - 2）という。）とを反応させることにより、化合物（Ⅰ）を製造することができる。

【０１４４】

【化４３】

30



[式中、 R^1 、 X 、 R^4 は、それぞれ前記と同じであり、 X^{11} はハロゲン原子である。]

40

【０１４５】

式（Ⅰ - 1）～（Ⅰ - 2）中の R^1 、 X 、 R^4 は、それぞれ、前記一般式（Ⅰ）中の R^1 、 X 、 R^4 と同じである。

X^{11} におけるハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等が挙げられる。これらの中でも、反応性に優れることから、塩素原子、臭素原子が好ましい。

化合物（Ⅰ - 1）、化合物（Ⅰ - 2）は、それぞれ、市販のものを用いてもよく、公知の方法により合成してもよい。たとえば化合物（Ⅰ - 1）は、一般的なアクリル酸エステルの製造方法を利用して製造できる。例えば特開 2 0 0 6 - 1 6 3 7 9 号の製造方法を用

50

いることが出来る。

【 0 1 4 6 】

化合物 (I - 1) と化合物 (I - 2) とを反応させる方法としては、特に限定されないが、たとえば、化合物 (I - 1) を反応溶媒に溶解させた溶液に、塩基の存在下で、化合物 (I - 2) を添加する方法が挙げられる。

反応溶媒としては、原料である化合物 (I - 1) および化合物 (I - 2) を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン (T H F)、アセトン、ジメチルホルムアミド (D M F)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド (D M S O)、アセトニトリル等が挙げられる。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、 K_2CO_3 等の無機塩基；ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、4 - ジメチルアミノピリジン (D M A P)、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。

化合物 (I - 2) の添加量は、化合物 (I - 1) に対し、およそ 1 ~ 2 モル倍量が好ましく、1 ~ 1.5 モル倍がより好ましい。

反応温度は、0 ~ 50 が好ましく、5 ~ 40 がより好ましく、室温での反応が最も好ましい。

反応時間は、化合物 (I - 1) および (I - 2) の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、1 ~ 24 時間が好ましく、3 ~ 12 時間がより好ましい。

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

上記工程で得られる化合物の構造は、 1H -核磁気共鳴 (N M R) スペクトル法、 ^{13}C -N M R スペクトル法、 ^{19}F -N M R スペクトル法、赤外線吸収 (I R) スペクトル法、質量分析 (M S) 法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

【実施例】

【 0 1 4 7 】

以下、本発明について実施例によりさらに詳しく説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

[合成例 1 (化合物 3 の合成)]

1000 ml 3つ口フラスコに、窒素雰囲気下、[化合物 1] 40 g 及びテトラヒドロフラン (T H F) 800 ml を加え溶解させ、室温で攪拌しながらジイソプロピルエチルアミン (E t i P r ₂ N) 53.4 g を加えた後、0 に冷却し、[化合物 2] (2 - アダマントキシメチルクロライド) を 62.6 g 加え、10 時間室温で反応させた。その後、水を加えて反応を停止し、反応液をろ過、反応溶媒を減圧濃縮した後、酢酸エチルで抽出して得られた有機層を水で洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた生成物を、シリカゲルカラム精製し、薄層クロマトグラフィー (T L C) にて、原料の消失を確認した。減圧下溶媒留去して得られた生成物を乾燥させ、[化合物 3] を得た。

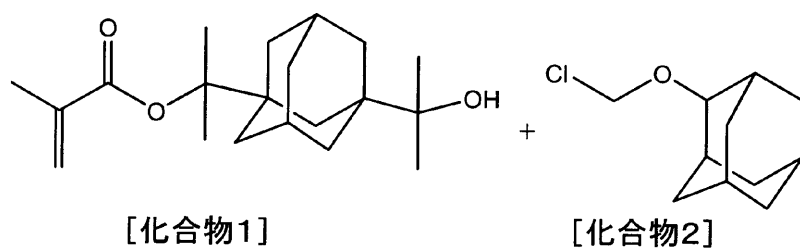
【 0 1 4 8 】

10

20

30

【化 4 4】



10



【 0 1 4 9】

20

生成物の構造確認をNMRで行った。

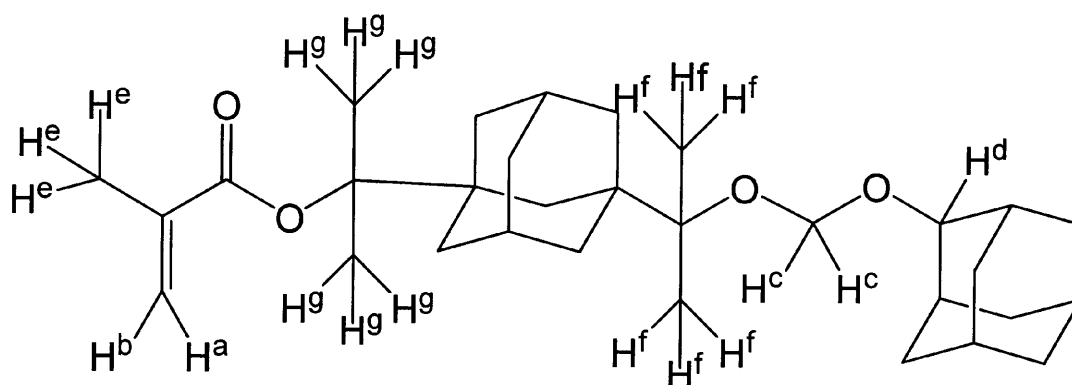
^1H -NMRデータ(溶媒: CDCl_3 、400MHz、内部標準: テトラメチルシラン): δ (ppm) = 6.03(s, 1H、 H^a), 5.45(s, 1H、 H^b), 4.81(s, 2H、 H^c), 3.73(s, 1H、 H^d), 1.92(s, 3H、 H^e), 1.52(s, 6H、 H^f), 1.16(s, 6H、 H^g), 1.45-2.15(m, 28H、Admantane)。

上記結果から、[化合物3]が以下の構造を有することを確認した。

【 0 1 5 0】

【化 4 5】

30



40

【 0 1 5 1】

[合成例2(高分子化合物1の合成)]

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、6.25g(36.75mmol)の下記[化合物4]、20.04g(41.34mmol)の下記[化合物3]、4.34g(18.37mmol)の[化合物5]を入れ、45.95gのテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた。この溶液に、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を5.79mmol添加し、溶解させた。これを窒素雰囲気下、6時間かけて、65℃に加熱したTHF25.52gに滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱

50

攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を、大量のメタノール／水混合溶媒に滴下し、反応生成物（共重合体）を析出させる操作を行い、沈殿した反応生成物をろ別、洗浄、乾燥して、目的の〔高分子化合物 1〕を 21.51 g 得た。

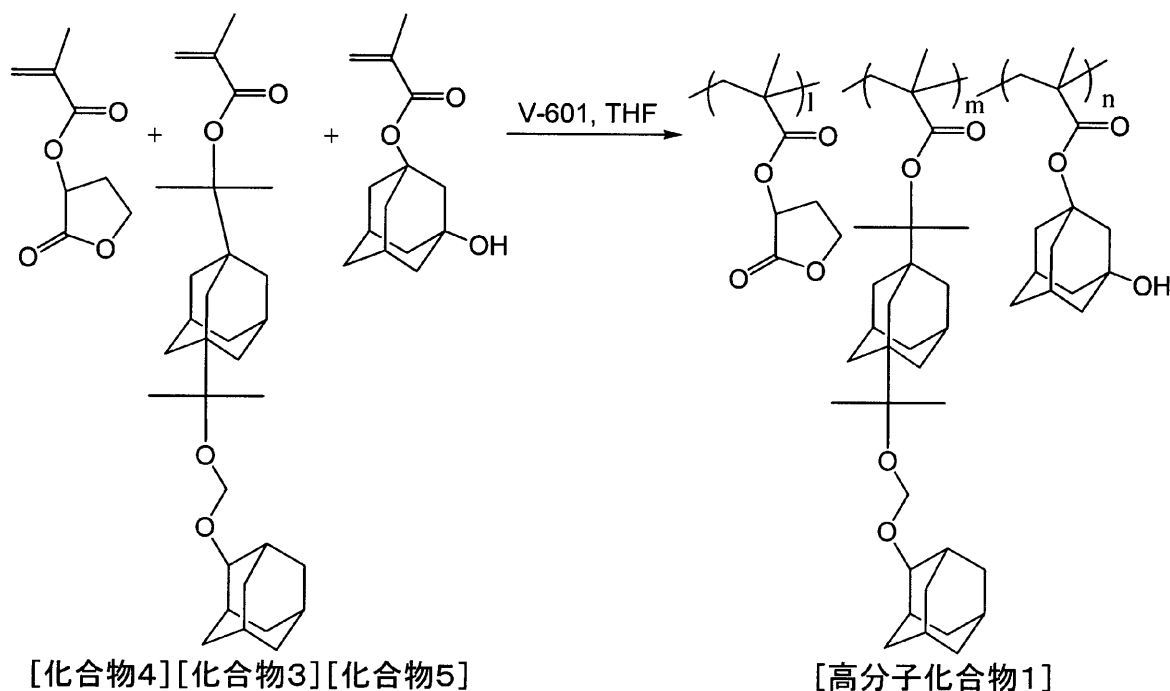
この〔高分子化合物 1〕について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（ M_w ）は 32,500 であり、分子量分散度（ M_w / M_n ）は 1.64 であった。

また、600 MHz でのカーボン 13 核磁気共鳴スペクトル（600 MHz ^{13}C -NMR）により求められた共重合組成比（下記構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、 $l / m / n = 43.6 / 34.6 / 21.8$ であった。

【0152】

10

【化 46】



20

30

【0153】

〔合成例 3（高分子化合物 2 の合成）〕

温度計、還流管を繋いだ 3 つ口フラスコに、6.75 g (39.73 mmol) の下記〔化合物 4〕、9.76 g (41.72 mmol) の下記〔化合物 6〕、13.00 g (26.82 mmol) の下記〔化合物 3〕を入れ、44.27 g の THF に溶解させた。この溶液に、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル（V-601）を 27.07 mmol 添加し、溶解させた。これを窒素雰囲気下、6 時間かけて、65 に加熱した THF 24.59 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 1 時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を、大量のメタノール／水混合溶媒に滴下し、反応生成物（共重合体）を析出させる操作を行い、沈殿した反応生成物をろ別、洗浄、乾燥して、目的の〔高分子化合物 2〕を 23.67 g 得た。

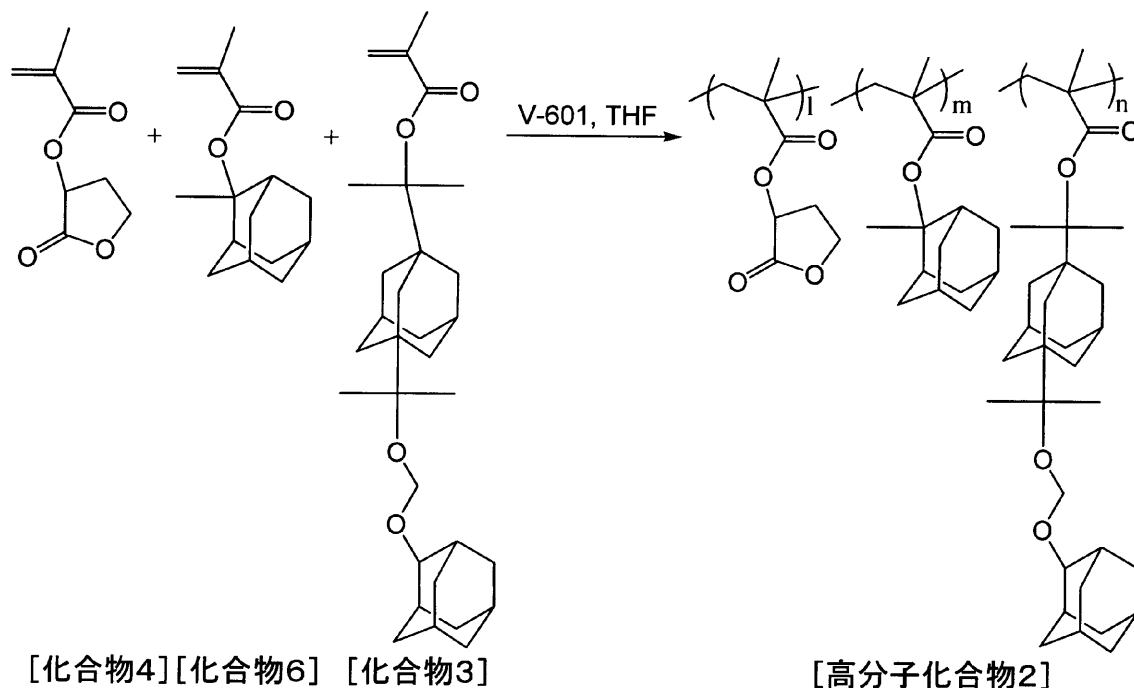
40

この〔高分子化合物 2〕について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（ M_w ）は 10,400 であり、分子量分散度（ M_w / M_n ）は 1.59 であった。

また、600 MHz でのカーボン 13 核磁気共鳴スペクトル（600 MHz ^{13}C -NMR）により求められた共重合組成比（下記構造式中の各構成単位の割合（モル比））は、 $l / m / n = 40.6 / 34.7 / 24.7$ であった。

【0154】

【化 4 7】



10

20

【 0 1 5 5】

[合成例 4 (高分子化合物 3 の合成)]

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、5.20 g (30.56 mmol) の下記 [化合物 4]、12.01 g (45.84 mmol) の下記 [化合物 7]、10.00 g (20.63 mmol) の下記 [化合物 3] を入れ、1.80 g (7.64 mmol) の下記 [化合物 5] を、43.52 g の THF に溶解させた。この溶液に、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を12.56 mmol 添加し、溶解させた。これを窒素雰囲気下、6時間かけて、65℃ に加熱した THF 24.17 g に滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を、大量のメタノール/水混合溶媒に滴下し、反応生成物 (共重合体) を析出させる操作を行い、沈殿した反応生成物をろ別、洗浄、乾燥して、目的の [高分子化合物 3] を24.17 g 得た。

30

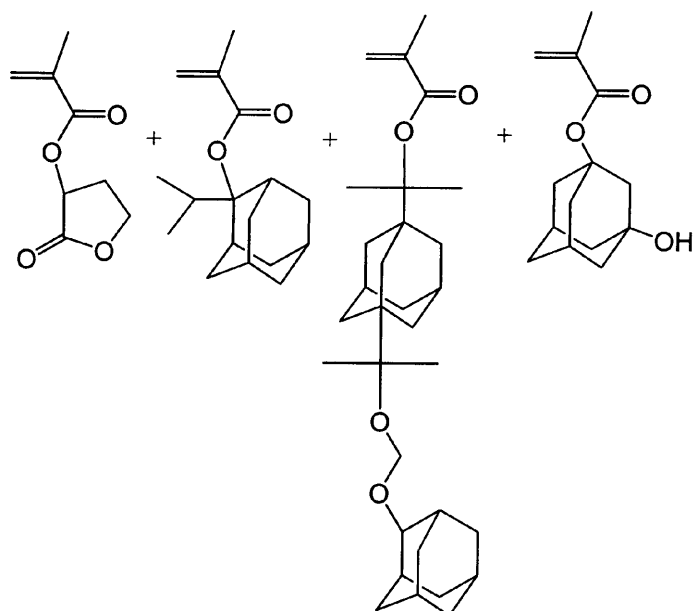
この [高分子化合物 2] について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は11,800であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は1.53であった。

また、600 MHz でのカーボン13核磁気共鳴スペクトル (600 MHz ^{13}C -NMR) により求められた共重合組成比 (下記構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m/n/o = 35.3/32.0/21.5/11.2であった。

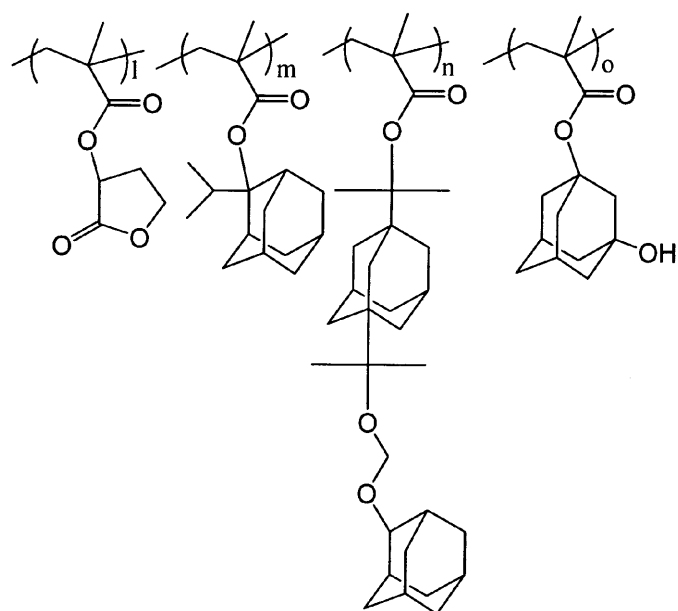
【 0 1 5 6】

40

【化 4 8】



[化合物4][化合物7][化合物3][化合物5]



V-601, THF

[高分子化合物3]

【 0 1 5 7】

[実施例 1、比較例 1]

表 1 に示す各成分を混合、溶解してポジ型のレジスト組成物を調製した。

【 0 1 5 8】

【表 1】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分	
実施例1	(A)-2 [100]	(B)-1 [8. 0]	(D)-1 [1. 2]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
実施例2	(A)-3 [100]	(B)-1 [8. 0]	(D)-1 [1. 2]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
比較例1	(A)-4 [100]	(B)-1 [8. 0]	(D)-1 [1. 2]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
比較例2	(A)-5 [100]	(B)-1 [8. 0]	(D)-1 [1. 2]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]

10

【0159】

表1中、[]内の数値は配合量（質量部）を示す。また、表1中の記号はそれぞれ以下のものを示す。

(A)-2：前記高分子化合物2。

(A)-3：前記高分子化合物3。

(A)-4：下記化学式(A)-4[式中、 $l/m/n = 45/35/20$ （モル比）]で表される $M_w = 7000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ の共重合体]。 20

(A)-5：特開2006-16379号公開公報[0061]を参照して合成した下記化学式(A)-5[式中、 $l/m/n = 40/35/25$ （モル比）]で表される $M_w = 10000$ 、 $M_w/M_n = 1.6$ の共重合体]。

(B)-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

(D)-1：トリ-n-ペンチルアミン。

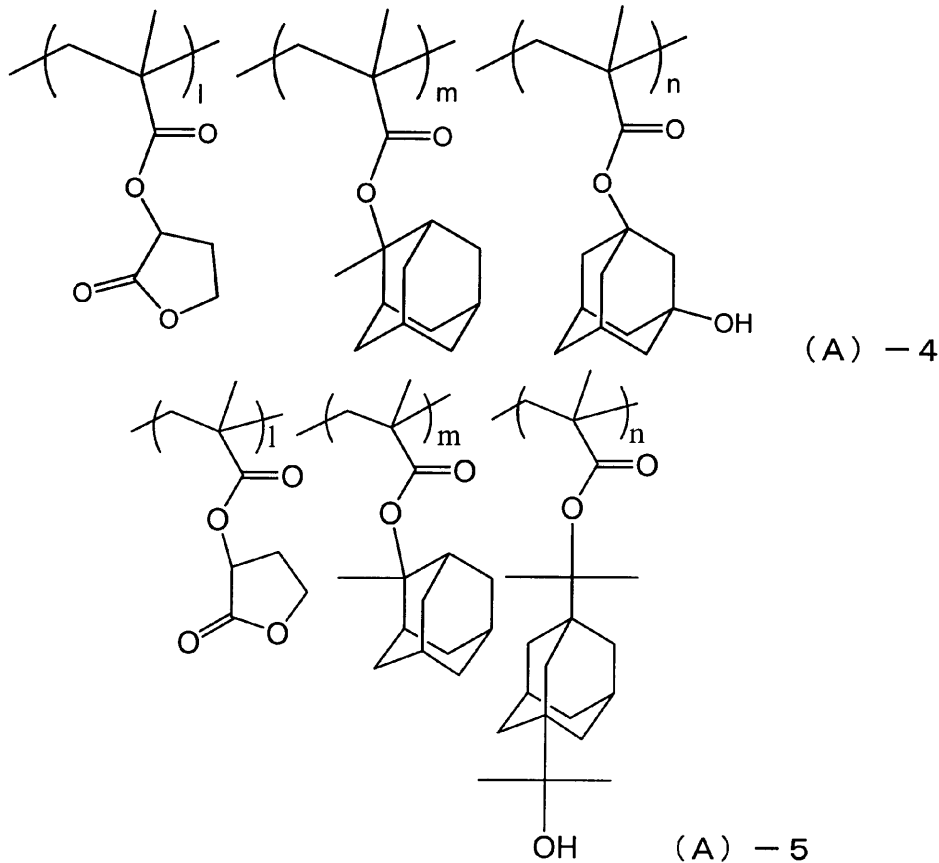
(S)-1：PGMEA/PGME = 6/4（質量比）の混合溶剤。

(S)-2： γ -ブチロラクトン。

【0160】

30

【化 4 9】



10

20

【0161】

[露光部、未露光部の接触角の測定]

実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 2 のレジスト組成物を、それぞれ、ヘキサメチルジシラン (HMDS) 処理を施した 8 インチシリコンウェーハ上に、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 110 、 60 秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚 100 nm のレジスト膜を形成した。

該レジスト膜 (露光前のレジスト膜) の表面に水 (2 μ L) を滴下し、DROP MASTER-700 (製品名、協和界面科学株式会社製) を用いて、静的接触角および後退角の測定を行った。この測定値をそれぞれ、未露光部の「接触角 (塗布後)」および「後退角 (塗布後)」とした。その結果を表 2 に示す。

接触角および後退角測定後の各ウェーハに対し、ArF 露光装置 NSR-S302 (ニコン社製; NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を、オープンフレーム露光 (全面露光、露光量 2 mJ/cm²) した。そして、100 で 60 秒間の PEB 処理を行った後のレジスト膜の静的接触角および後退角を上記と同様に測定した。この測定値をそれぞれ、露光部の「接触角 (PEB 後)」および「後退角 (PEB 後)」とした。その結果を表 2 に示す。

また、前記オープンフレーム露光を行わずに、100 で 60 秒間の PEB のみを行った場合のレジスト膜の静的接触角および後退角を上記と同様に測定した。この測定値をそれぞれ、未露光部の「接触角 (PEB 後)」および「後退角 (PEB 後)」とした。その結果を表 2 に示す。

なお、ここでの「露光部」とは、6%透過型のハーフトーン型位相シフトマスクを使用し、露光量 30 mJ/cm² で露光した場合における未露光部分を想定した実験である。つまり、6%透過型のハーフトーン型位相シフトマスクを使用して、露光量として 30 mJ/cm² と仮定した場合、レジスト膜の未露光部分に照射される露光量は約 2 mJ/cm² と仮定した。

30

40

50

m²である。

【 0 1 6 2 】

【 表 2 】

		接触角 (塗布後)	接触角 (PEB 後)	後退角 (塗布後)	後退角 (PEB 後)
実施例1	未露光部(0mJ/cm ²)	74.8°	76.4°	63.8°	63.1°
	露光部(2mJ/cm ²)	—	46.8°	—	20.0°
実施例2	未露光部(0mJ/cm ²)	73.8°	74.5°	61.4°	61.1°
	露光部(2mJ/cm ²)	—	45.3°	—	20.1°
比較例1	未露光部(0mJ/cm ²)	67.4°	65.5°	52.9°	53.4°
	露光部(2mJ/cm ²)	—	52.4°	—	29.2°
比較例2	未露光部(0mJ/cm ²)	63.5°	61.6°	56.9°	57.1°
	露光部(2mJ/cm ²)	—	50.7°	—	24.1°

10

【 0 1 6 3 】

上記の結果より、本発明のレジスト組成物は、わずか2mJ/cm²という露光量でも、親水性が向上することが確認された。すなわち、ハーフトーンマスクを用いた際に、未露光部分に照射される光に対して分解し、水酸基が生じるため、親水性が大幅に向上する。従って、本発明のレジスト組成物によれば、ディフェクトのリスクを低減することが可能となる。また、レジスト塗布後（露光前）の接触角が向上し、かつ露光PEB後の親水性を向上させることが出来、露光PEB前後における接触角の差を大きくすることができる。

20

【 0 1 6 4 】

[解像性]

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、上記で得られた実施例1～2および比較例1～2のポジ型レジスト組成物を、スピンナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で100、60秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

30

次いで、前記レジスト膜に対し、ArF露光装置NSR-S302（ニコン社製；NA（開口数）=0.60，2/3輪帯照明）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、100で60秒間のPEB処理を行い、さらに23にて2.38質量%のTMAH水溶液で30秒間の条件でアルカリ現像し、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

40

その結果、いずれの例においても、前記レジスト膜に、ライン幅130nm、ピッチ260nmのラインアンドスペースのレジストパターンが形成された。

【 0 1 6 5 】

上記の結果より、本願発明のレジスト組成物は、リソグラフィー特性も良好であることが確認できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 石塚 啓太
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 塩野 大寿
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 太宰 尚宏
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 黒澤 剛志
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 清水 宏明
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 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

F ターム(参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BG00
CC20 FA10 FA12 FA17
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S BA02P BA03R BA11Q BC09P BC09R BC09S
BC53Q CA05 CA06 DA01 DA04 FA03 FA19 JA38