

(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2013-190676

(P2013-190676A)

(43) 公開日 平成25年9月26日(2013.9.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	2H125
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 220/28	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	5F146
	H01L 21/30 569E	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2012-57692(P2012-57692)
 (22) 出願日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(71) 出願人 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100126882
 弁理士 五十嵐 光永
 (72) 発明者 黒澤 剛志
 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】 溶剤現像ネガ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 溶剤現像ネガ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】 酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分(A)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、レジスト膜を露光する工程及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターンニング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に用いられるレジスト組成物であって、基材成分(A)が、3~7員環のエーテル含有環式基を含む構成単位(a0-1)と、4~12員環のラクトン含有環式基又は5~7員環のカーボネート含有環式基を含む構成単位(a0-2)と、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)とを有する樹脂成分(A1)を含有することを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分（A）、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するレジスト組成物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、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターンニング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に用いられるレジスト組成物であって、

前記基材成分（A）が、3～7員環のエーテル含有環式基を含む構成単位（a0-1）と、4～12員環のラクトン含有環式基又は5～7員環のカーボネート含有環式基を含む構成単位（a0-2）と、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）と、を有する樹脂成分（A1）を含有することを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の溶剤現像ネガ型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、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターンニング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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶剤現像ネガ型レジスト組成物、及びレジストパターン形成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

基板の上に微細なパターンを形成し、これをマスクとしてエッチングを行うことによって該パターンの下層を加工する技術（パターン形成技術）は、半導体素子や液晶表示素子の製造において広く採用されている。微細パターンは、通常、有機材料からなり、例えばリソグラフィ法やナノインプリント法等の技術によって形成される。たとえばリソグラフィ法においては、基板等の支持体の上に、樹脂等の基材成分を含むレジスト材料を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、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。そして、上記レジストパターンをマスクとして、基板をエッチングにより加工する工程を経て半導体素子等が製造される。

30

前記レジスト材料はポジ型とネガ型とに分けられ、露光した部分の現像液に対する溶解性が増大するレジスト材料をポジ型、露光した部分の現像液に対する溶解性が低下するレジスト材料をネガ型という。

前記現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等のアルカリ水溶液（アルカリ現像液）が用いられている（以下、アルカリ現像液を用いるプロセスを「アルカリ現像プロセス」ということがある）。

【0003】

近年、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。

40

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

露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料には、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の向上が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として化学増幅型レジストが知られている。

化学増幅型レジストとしては、一般的に、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組成物が用いられて

50

いる。たとえば現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、基材成分として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するものが用いられている。

従来、化学増幅型レジスト組成物の基材成分としては主に樹脂（ベース樹脂）が用いられている。現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用される化学増幅型レジスト組成物のベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）が主流である。

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、 β 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、 β 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、 β 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。

該ベース樹脂は、一般的に、リソグラフィ特性等の向上のために、複数の構成単位を含有している。たとえば、酸発生剤から発生した酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる酸分解性基を有する構成単位とともに、水酸基等の極性基を有する構成単位等が用いられている。ベース樹脂がアクリル系樹脂である場合、前記酸分解性基としては、一般的に、（メタ）アクリル酸等におけるカルボキシ基を第三級アルキル基、アセタール基等の酸解離性基で保護したものが用いられている（たとえば特許文献1参照）。また、近年では、スルトン環（ $-O-SO_2-$ ）を有するアクリル酸エステルから誘導される構成単位も用いられており、これらの構成単位はレジスト膜の基板に対する密着性を高め、パターン倒れの抑制に寄与することから注目されている（たとえば特許文献2参照）。

【0004】

ポジ型の化学増幅型レジスト組成物、つまり露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたポジ型現像プロセスでは、上記のように、レジスト膜の露光部がアルカリ現像液により溶解、除去されてレジストパターンが形成される。該ポジ型現像プロセスは、ネガ型の化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたネガ型現像プロセスに比べて、フォトマスクの構造を単純にできる、像形成のために十分なコントラストが得やすい、形成されるパターンの特性が優れる等の利点がある。そのため、現在、微細なレジストパターンの形成にはポジ型現像プロセスが用いられる傾向がある。

しかし、該ポジ型現像プロセスによりトレンチパターン（孤立スペースパターン）やホールパターンを形成する場合、ラインパターンやドットパターンを形成する場合に比べて、弱い光入射強度下でのパターン形成を強いられ、露光部および未露光部にそれぞれ入射する光の強度のコントラストも小さい。そのため、解像力等のパターン形成能に制限が生じやすく、高解像のレジストパターンを形成することが難しい傾向がある。

逆に、ネガ型の化学増幅型レジスト組成物、つまり露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたネガ型現像プロセスは、前記ポジ型現像プロセスとは逆に、トレンチパターンやホールパターンの形成に有利と考えられる。

【0005】

近年ではネガ型現像プロセスとして、前記ポジ型の化学増幅型レジスト組成物と、有機溶剤を含有する現像液（以下「有機系現像液」ということがある。）とを組み合わせたプロセス（以下、有機系現像液を用いるプロセスを「溶剤現像プロセス」、「溶剤現像ネガ型プロセス」ということがある）も提案されている。ポジ型の化学増幅型レジスト組成物は、露光によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大するが、このとき相対的に有機溶剤に対する溶解性が減少する。そのため、該溶剤現像ネガ型プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されてレジストパターンが形成される（例えば、特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平7-199467号公報

【特許文献2】特開2009-62491号公報

【特許文献3】特開2009-025723号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

今後、リソグラフィ技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、レジスト材料には、E Lマージン等の種々のリソグラフィ特性のさらなる向上が望まれる。

10

また、溶剤現像ネガ型プロセスにおいては、未露光部が現像液に溶解し、露光部が残存してパターン部を形成するため、レジスト材料の現像液溶解性がリソグラフィ特性に与える影響が大きい。しかしながら、従来の溶剤現像ネガ型レジスト組成物において特許文献1に記載されたような化学増幅ポジ型のレジスト組成物を組み合わせたのみでは、現像後のパターン部（露光部）の現像液耐性や、残膜率には未だ改良の余地があった。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、有機溶剤を含有する現像液を用いた溶剤現像ネガ型プロセスにおいて、リソグラフィ特性に優れ、且つ、パターン部の膜減りが低減されたレジストパターンを形成できるネガ型レジスト組成物、及び、該ネガ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の一態様は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分（A）、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するレジスト組成物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、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターンニング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に用いられるレジスト組成物であって、前記基材成分（A）が、3～7員環のエーテル含有環式基を含む構成単位（a0-1）と、4～12員環のラクトン含有環式基又は5～7員環のカーボネート含有環式基を含む構成単位（a0-2）と、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）と、を有する樹脂成分（A1）を含有することを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物である。

30

本発明の第二の態様は、前記第一の態様の溶剤現像ネガ型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、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターンニングして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。

【0010】

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。

40

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

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

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

「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。

50

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

「アクリル酸エステル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（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ）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、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。該位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基は、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、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルの位の炭素原子とは、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。

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

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

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

置換アクリル酸エステルの位に結合しているのは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基が好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基がより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの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」、「スチレン誘導體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體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。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、有機溶剤を含有する現像液を用いた溶剤現像ネガ型プロセスにおいて、リソグラフィ特性に優れ、且つ、パターン部の膜減りが低減されたレジストパターンを形成できるネガ型レジスト組成物、及び、該ネガ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

レジスト組成物

本発明の第一の態様の溶剤現像ネガ型レジスト組成物（以下、単に「レジスト組成物」ということがある。）は、酸的作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分（A）（以下、「（A）成分」という。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下、「（B）成分」という。）とを含有するものであって、該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、及び前記レジ

10

20

30

40

50

スト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたネガ型現像によりパターンニング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において用いられる。

かかるレジスト組成物においては、放射線が照射（露光）されると、露光部では、（B）成分から酸が発生し、該酸の作用により（A）成分の有機溶剤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、当該レジスト膜における露光部の、前記有機溶剤を含有する有機系現像液に対する溶解性が減少する一方で、未露光部の該有機系現像液に対する溶解性は変化しないため、該有機系現像液を用いたネガ型現像を行うことにより未露光部が除去されてレジストパターンが形成される。

【0013】

< 基材成分；（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を意味する。

基材成分としては、通常、分子量が500以上の有機化合物が用いられる。分子量が500以上であることにより、十分な膜形成能を備えるとともに、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

「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、「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。本明細書および特許請求の範囲において「高分子化合物」は分子量が1000以上の重合体を示す。

高分子化合物の場合、「分子量」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。

【0014】

[樹脂成分（A1）]

本発明において、（A）成分は、少なくとも、3～7員環のエーテル含有環式基を含む構成単位（a0-1）と、4～12員環のラクトン含有環式基又は5～7員環のカーボネート含有環式基を含む構成単位（a0-2）と、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）と、を有する樹脂成分（A1）（以下、「（A1）成分」という。）を含有する。

【0015】

本発明の（A1）成分は、露光により（B）成分から酸が発生すると、後述するように構成単位（a1）中の酸分解性基の一部の結合が解裂して、露光部における（A1）成分の極性が増大する。このことにより、露光部では有機溶剤を含有する有機系現像液への溶解性が減少する一方、未露光部では有機系現像液への溶解性が変化せず高い溶解性を維持するため、未露光部と露光部との溶解コントラストによりパターンを形成することができる。

さらに、本発明の（A1）成分は、露光により（B）成分から酸が発生すると、上記極性増大と併せて、構成単位（a0-1）中のエーテル含有環式基が開裂して互いに重合し、結果として露光部における（A1）成分の分子量が増大しうる。このことにより、露光部では有機系現像液への溶解性がさらに減少する一方、未露光部では有機系現像液への溶解性が変化せず、露光部と露光部との溶解コントラストをさらに向上させることができ、リソグラフィ特性をより向上させることが可能となる。また、構成単位（a0-1）の作用により重合した露光部の（A1）成分は、未重合の（A1）成分に比して耐溶剤性に優れたものとなるため、パターン部となる露光部の残膜特性を向上させることができる。

【0016】

なお、本発明のレジスト組成物は溶剤現像ネガ型レジスト組成物であるが、仮に該レジスト組成物をアルカリ現像に用いた場合であれば、酸の作用による構成単位（a1）の極性増大によって、露光部におけるアルカリ現像液への溶解性が増大する一方、未露光部におけるアルカリ現像液への溶解性は変化せず低い溶解性を維持する。また同時に、構成単

10

20

30

40

50

位 (a 0 - 1) による分子量増大によって、露光部におけるアルカリ現像液への溶解性が減少する一方、未露光部におけるアルカリ現像液への溶解性は変化せず、低い溶解性を維持したままとなる。ここで、露光部の溶解性の変化は、構成単位 (a 1) による溶解性増大と構成単位 (a 0 - 1) による溶解性減少との作用の程度によるため、それぞれの構成単位の樹脂中の含有割合等によって変わりうる。しかしながら、一般に溶解性の主要な支配要因は分子量であるため、露光部においても、溶解性が低下する場合が多いと考えられる。そのため、本発明のレジスト組成物をアルカリ現像に用いた場合であれば、溶解コントラストが得られず、パターンが形成できないと考えられる。

【 0 0 1 7 】

(A 1) 成分は、構成単位 (a 0 - 1)、(a 0 - 2) 及び (a 1) に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (a 3) を有してもよい。

10

【 0 0 1 8 】

(構成単位 (a 0 - 1))

構成単位 (a 0 - 1) は、3 ~ 7 員環のエーテル含有環式基を含む構成単位である。

ここで、「エーテル含有環式基」とは、環状の炭化水素の炭素が酸素で置換された構造 (環状エーテル) を含有する環式基を意味する。環状エーテルをひとつ目の環として数え、環状エーテル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。

【 0 0 1 9 】

構成単位 (a 0 - 1) 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

20

。具体的には、エーテル含有環式基としては、3 ~ 7 員環の環状エーテルから水素原子を1つ除いた基、たとえばエポキシエタン、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテルから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。また、エーテル含有多環式基としては、環状エーテル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。

【 0 0 2 0 】

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

30

該置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

該置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基に酸素原子 (- O -) に結合した基が挙げられる。

40

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

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

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

前記 - C O O R "、- O C (= O) R " における R " は、いずれも、水素原子または炭素数 1 ~ 1 5 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

50

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

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

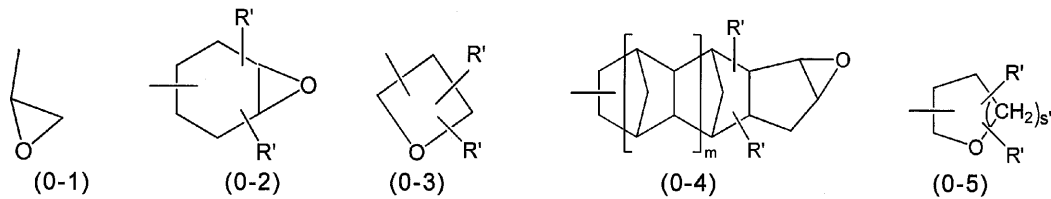
10

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

エーテル含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (0-1) ~ (0-5) で表される基が挙げられる。

【0021】

【化1】



20

[式中、R' 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'' は水素原子またはアルキル基であり；s'' は 0 ~ 2 の整数であり；m は 0 または 1 である。]

【0022】

30

前記式 (0-1) ~ (0-5) 中、R' のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、-COOR''、-OC(=O)R''、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、エーテル含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、-COOR''、-OC(=O)R''、ヒドロキシアルキル基、-COOR''、-OC(=O)R'' (R'' は前記同様) と同様のものが挙げられる。

s'' は 1 ~ 2 であることが好ましい。

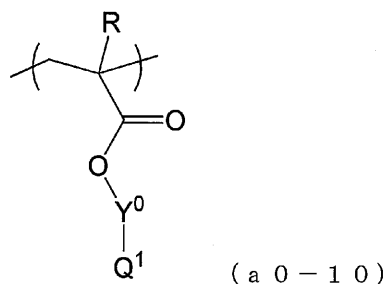
【0023】

構成単位 (a0-1) の例として、より具体的には、下記一般式 (a0-10) で表される構成単位が挙げられる。

40

【0024】

【化2】



(a0-10)

50

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 Q^1 はエーテル含有環式基であり、 Y^0 は単結合または 2 価の連結基である。]

【 0 0 2 5 】

式 (a 0 - 1 0) 中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。

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

10

【 0 0 2 6 】

Q^1 は、前記で挙げたエーテル含有環式基と同様である。

Y^0 は、単結合、2 価の連結基のいずれであってもよい。 Y^0 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。

【 0 0 2 7 】

(置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基)

2 価の連結基としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

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

20

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

【 0 0 2 8 】

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 ~ 1 0 であることが好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 5 がさらに好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 [- CH_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。

30

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

40

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

【 0 0 2 9 】

前記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

50

は前記と同様のものが挙げられる。

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、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂肪族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。多環式の脂肪族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。

環状の脂肪族炭化水素基は、水素原子を置換する置換基（水素原子以外の基または原子）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、オキシ基（=O）等が挙げられる。

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

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

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

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

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。

【0030】

2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1つ有する2価の炭化水素基であり、置換基を有していてもよい。芳香環は、 $4n+2$ 個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は5～30であることが好ましく、5～20がより好ましく、6～15がさらに好ましく、6～12が特に好ましい。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。

2価の炭化水素基としての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。

前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。たとえば当該芳香族基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

該置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、オキソ基(=O)等が挙げられる。芳香環に結合した水素原子を置換するアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基としては、それぞれ、環状の脂肪族炭化水素基に結合した水素原子の置換基として上述したアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基と同様である。

【0031】

(ヘテロ原子を含む2価の連結基)

前記 Y^0 の「ヘテロ原子を含む2価の連結基」におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (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。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{22}$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}$ 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二価の炭化水素基であり、Oは酸素原子であり、 m' は0~3の整数である。]等が挙げられる。

Y^0 が $-NH-$ の場合、そのHはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アリアル基等)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。

前記 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、前記で Y^0 における「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Y^{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。

ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合またはエステル結合を含む基、が好ましく、前記式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}-$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}$ で表される基がより好ましい。

【0032】

上記のなかでも、 Y^0 の2価の連結基としては、特に、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基、又はヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。これらの中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又はエステル結合($-C(=O)-O-$)を含む2価の連結基が好ましい。

【0033】

10

20

30

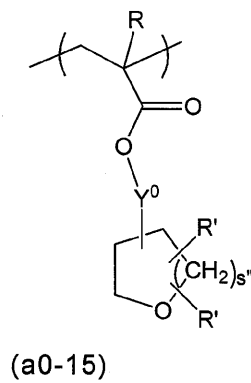
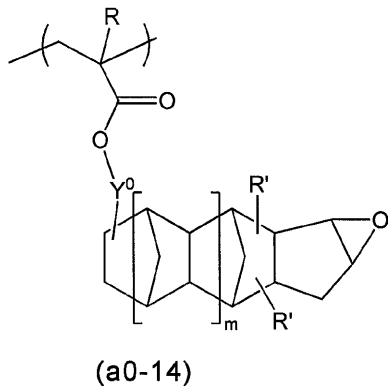
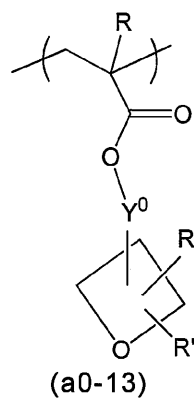
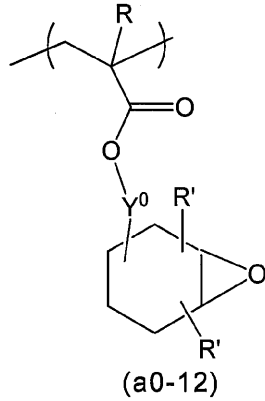
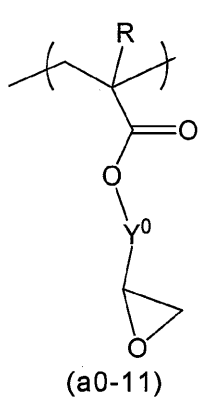
40

50

以下に、前記一般式 (a 0 - 1 0) で表される構成単位的具体例を例示する。

【 0 0 3 4 】

【 化 3 】



10

20

[式中、R、Y⁰、s''、mはそれぞれ前記同様である。]

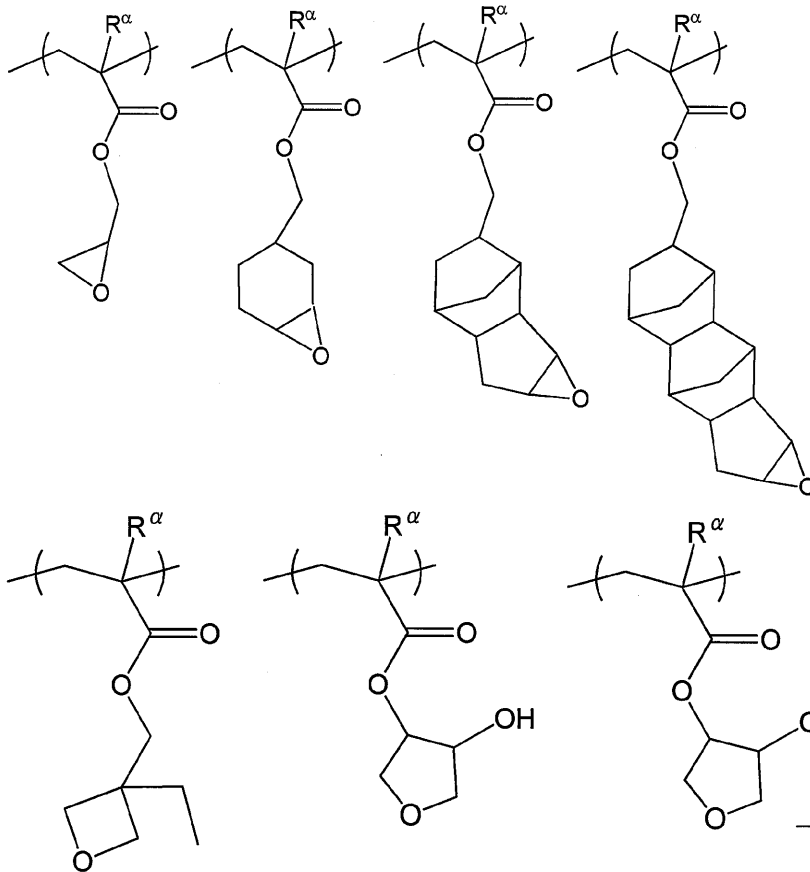
【 0 0 3 5 】

以下に、前記一般式 (a 0 - 1 1) ~ (a 0 - 1 5) で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

30

【 0 0 3 6 】

【化 4】



10

20

【0037】

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

(A1)成分中の構成単位(a0-1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5~50モル%が好ましく、5~40モル%がより好ましく、10~30モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、CDU等のリソグラフィ特性や残膜特性を向上させることができ、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取ることができる。

30

【0038】

(構成単位(a0-2))

構成単位(a0-2)は、4~12員環のラクトン含有環式基又は5~7員環のカーボネート含有環式基を含む構成単位である。

構成単位(a0-2)のラクトン環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。また、アルカリ現像液等の水を含む現像液との親和性が向上する点で、アルカリ現像プロセスにおいて有効である。

40

【0039】

「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(a0-2)におけるラクトン環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4~6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば -プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、 -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 -バレロラクトンから水

50

素原子を1つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

【0040】

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

構成単位 (a0-2) におけるカーボネート環式基としては、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、カーボネート含有単環式基としては、5～7員環のカーボネートから水素原子を1つ除いた基、たとえば炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸トリメチレン、1,3-ジオキセパン-2-オン等から水素原子1つを除いた基等が挙げられる。また、カーボネート含有多環式基としては、カーボネート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。

【0041】

構成単位 (a0-2) としては、ラクトン含有環式基またはカーボネート含有環式基を有するものであれば他の部分の構造は特に限定されないが、^L位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位 (a0-2^L)、及び^C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カーボネート含有環式基を含む構成単位 (a0-2^C) からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位が好ましい。

【0042】

・構成単位 (a0-2^L) :

構成単位 (a0-2^L) の例としては、たとえば前記一般式 (a0-10) 中の Q¹ をラクトン含有環式基で置換したものが挙げられ、より具体的には、下記一般式 (a0-2-11) ~ (a0-2-15) で表される構成単位が挙げられる。

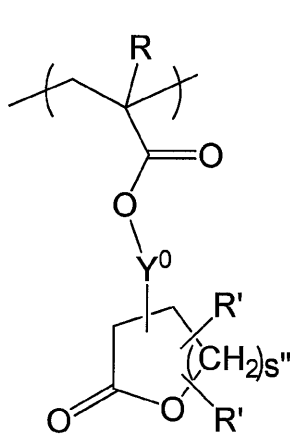
【0043】

10

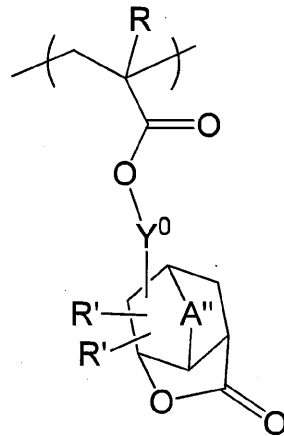
20

30

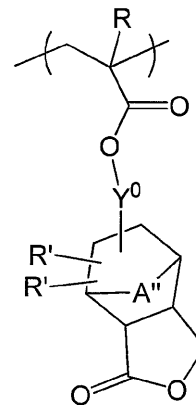
【化5】



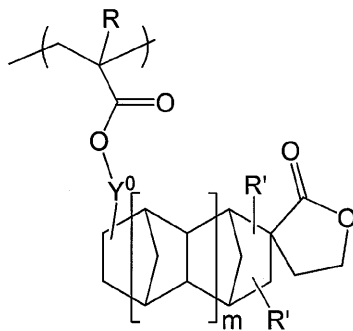
(a0-2-11)



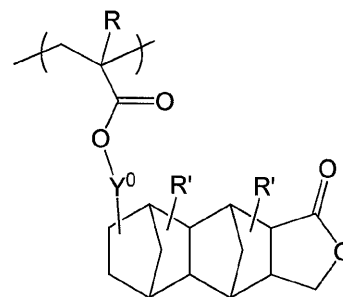
(a0-2-12)



(a0-2-13)



(a0-2-14)



(a0-2-15)

[式中、R、R'、Y⁰、s''、mはそれぞれ前記同様であり、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。]

【0044】

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

以下に、前記一般式(a0-2-11)～(a0-2-15)で表される構成単位の具体例を例示する。以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0045】

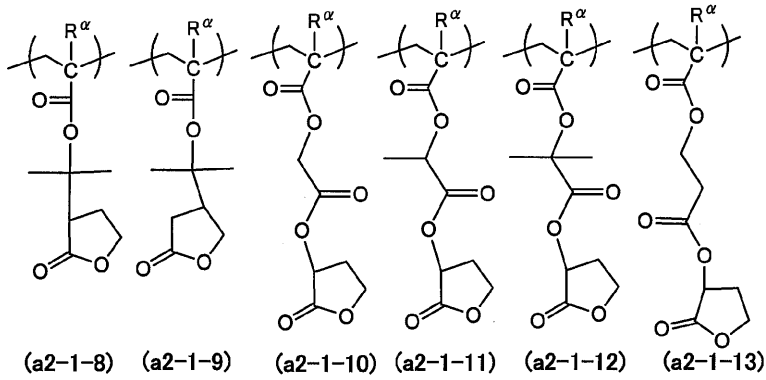
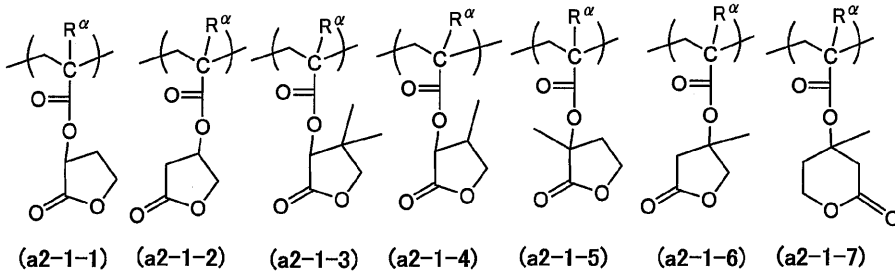
10

20

30

40

【化 6】

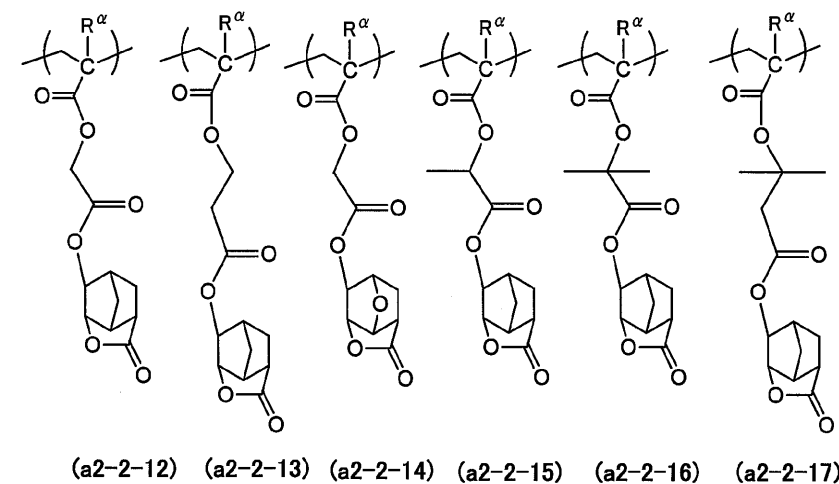
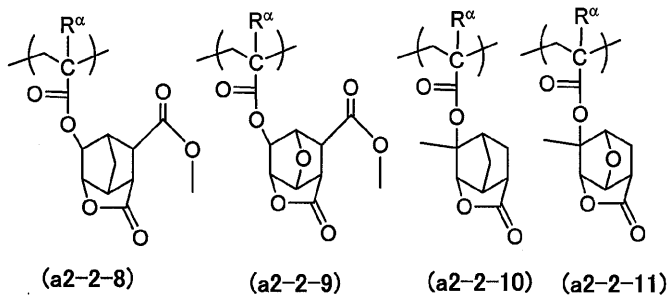
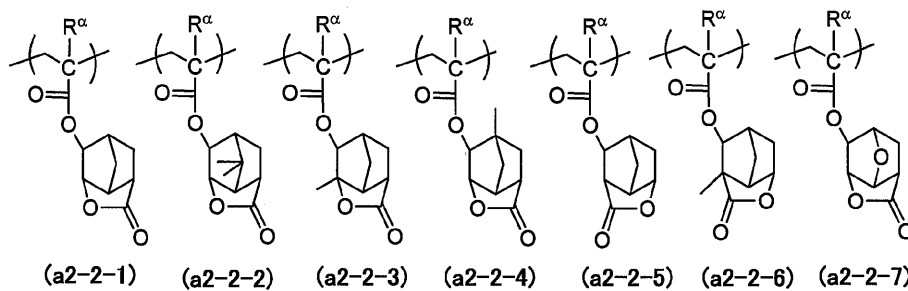


10

20

【 0 0 4 6 】

【化 7】



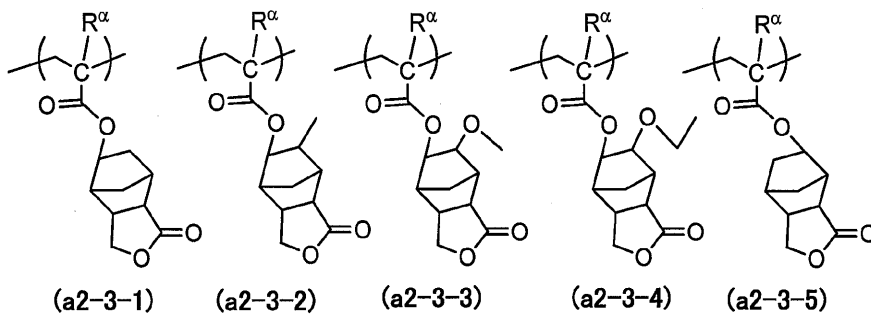
10

20

30

【 0 0 4 7 】

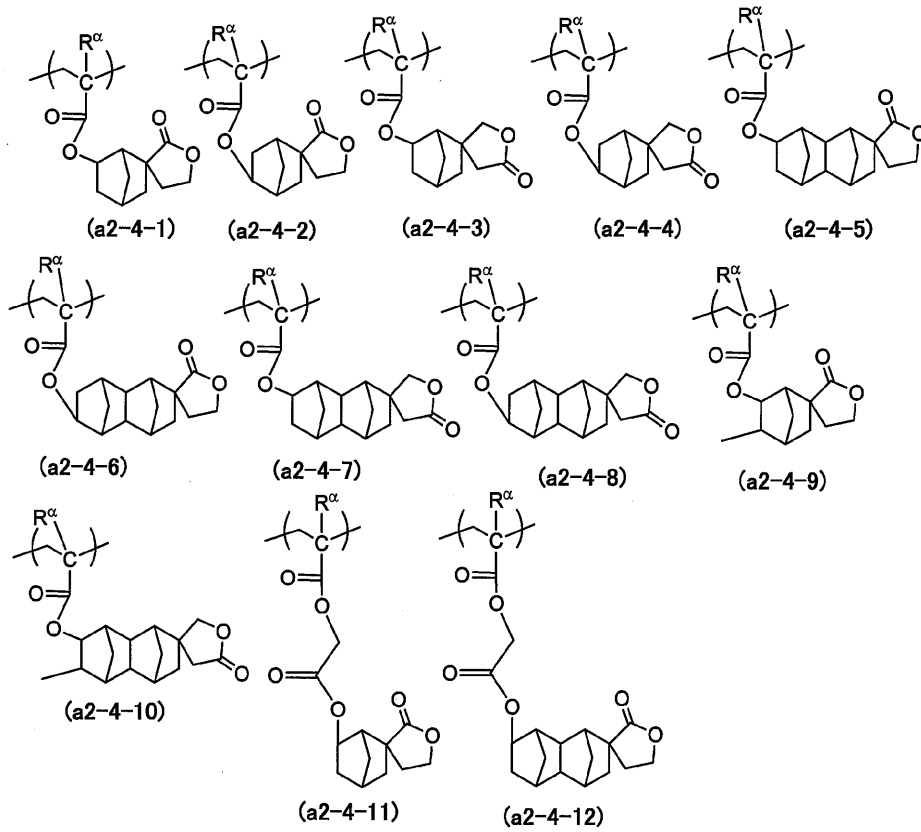
【化 8】



40

【 0 0 4 8 】

【化9】

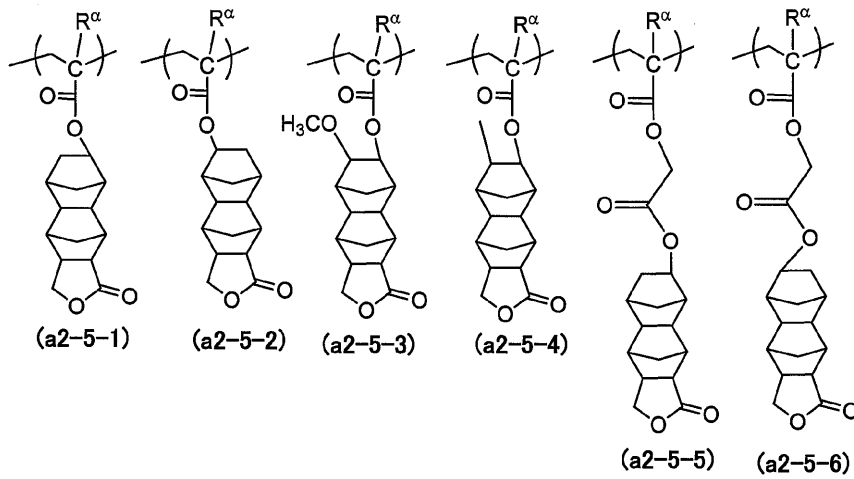


10

20

【0049】

【化10】



30

【0050】

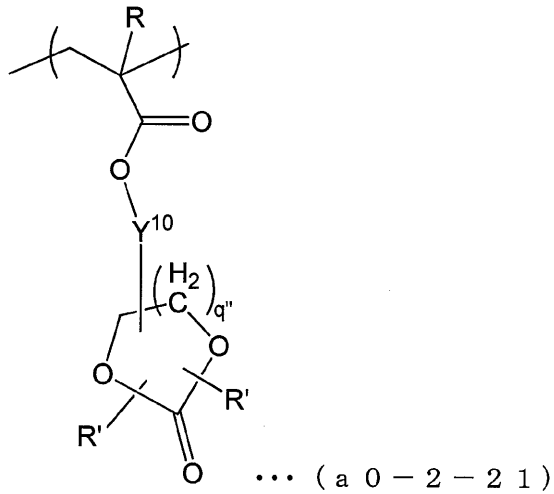
40

・構成単位 (a 0 - 2 ^c) :

構成単位 (a 0 - 2 ^c) としては、下記一般式 (a 0 - 2 - 2 1) で表される構成単位が挙げられる。

【0051】

【化 1 1】



10

[式中、R、R'、Y⁰ はそれぞれ前記同様であり、q'' は 1 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 5 2】

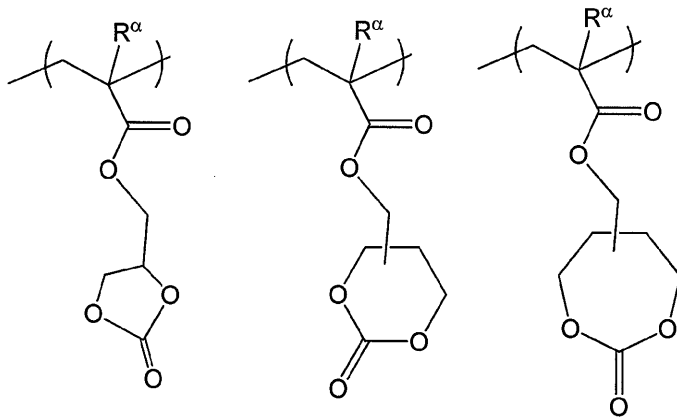
式 (a 0 - 2 - 2 1) 中、q'' は 1 ~ 3 の整数であり、1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい。

以下に、前記一般式 (a 0 - 2 - 2 1) で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

20

【 0 0 5 3】

【化 1 2】

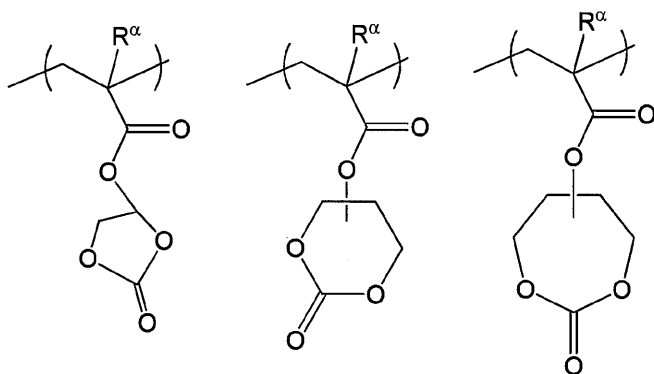


(a0-2-22)

(a0-2-23)

(a0-2-24)

30



(a0-2-25)

(a0-2-26)

(a0-2-27)

40

【 0 0 5 4】

50

(A1)成分において、構成単位(a0-2)としては、(a0-2^L)又は(a0-2^C)の1種を単独で用いてもよく、(a0-2^L)の2種以上又は(a0-2^C)の2種以上を用いてもよく、(a0-2^L)の1種以上と(a0-2^C)の1種以上と組み合わせて用いてもよい。

(A1)成分中の構成単位(a0-2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5~80モル%が好ましく、5~70モル%がより好ましく、10~60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(a0-2)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取ることができる。

【0055】

(構成単位(a1))

構成単位(a1)は、酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位である。

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

酸の作用により極性が增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(-SO₃H)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增大する。その結果、(A1)成分全体の極性が增大する。極性が增大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

【0056】

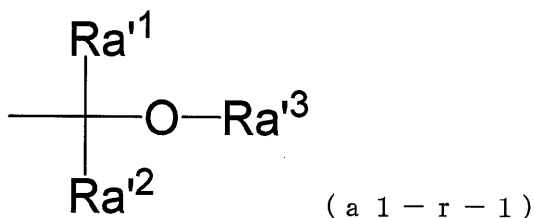
酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものを使用することができる。

【0057】

上記極性基のうち、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、便宜上「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。

【0058】

【化13】



10

20

30

40

50

[式中、

$R a' 1$ 、 $R a' 2$ は水素原子またはアルキル基であり、

$R a' 3$ は炭化水素基であって、 $R a' 3$ は、 $R a' 1$ 、 $R a' 2$ のいずれかと結合して環を形成してもよい。]

【0059】

式 (a 1 - r - 1) 中、 $R a' 1$ 、 $R a' 2$ のアルキル基としては、上記 置換アクリル酸エステルについての説明で、 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、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。

$R a' 3$ の炭化水素基としては、アルキル基としては直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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

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

該環状のアルキル基は、炭素数 3 ~ 20 であることが好ましく、4 ~ 12 がより好ましい。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、アダマントタン、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。環状のアルキル基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子 (- O -) で置換されていてもよい。

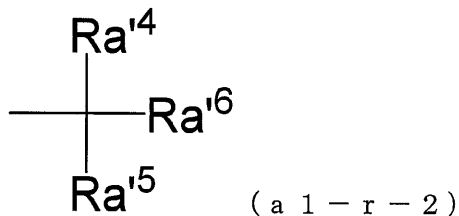
$R a' 3$ が、 $R a' 1$ 、 $R a' 2$ のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、4 ~ 7 員環が好ましく、4 ~ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0060】

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 (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基が挙げられる。

【0061】

【化 1 4】



[式中、 $R a' 4$ ~ $R a' 6$ は炭化水素基であって、 $R a' 5$ 、 $R a' 6$ は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0062】

式 (a 1 - r - 2) 中、 $R a' 4$ ~ $R a' 6$ の炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が好ましい。該アルキル基としては前記 $R a' 3$ と同様である。

$R a' 5$ 、 $R a' 6$ が互いに結合して環を形成する場合、形成される環式基は、単環式基であっても多環式基であってもよい。該環式基としては、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、アダマントタン、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。

式 (a 1 - 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

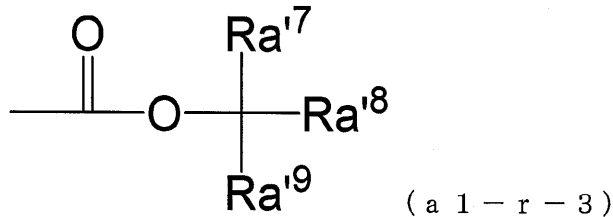
、以下、便宜上「第3級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある。

【0063】

また、上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 (a1-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。

【0064】

【化15】



10

[式中、 $Ra'^7 \sim Ra'^9$ はアルキル基であり、 Ra'^8 、 Ra'^9 は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0065】

式 (a1-r-3) 中、 $Ra'^7 \sim Ra'^9$ のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基としては前記 Ra'^3 と同様である。

Ra'^8 、 Ra'^9 が互いに結合して形成する環としては、前記 Ra'^5 、 Ra'^6 が互いに結合して形成する環と同様である。

20

【0066】

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であって、酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位；ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導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水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

【0067】

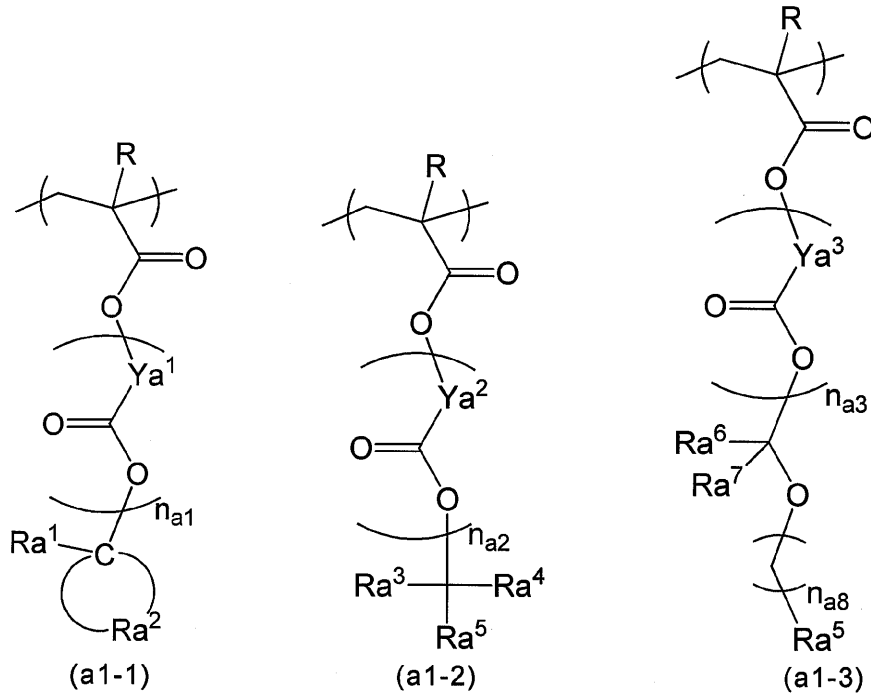
構成単位 (a1) としては、上記のなかでも、 β 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

30

構成単位 (a1) として、以下、好ましい具体例を挙げる。

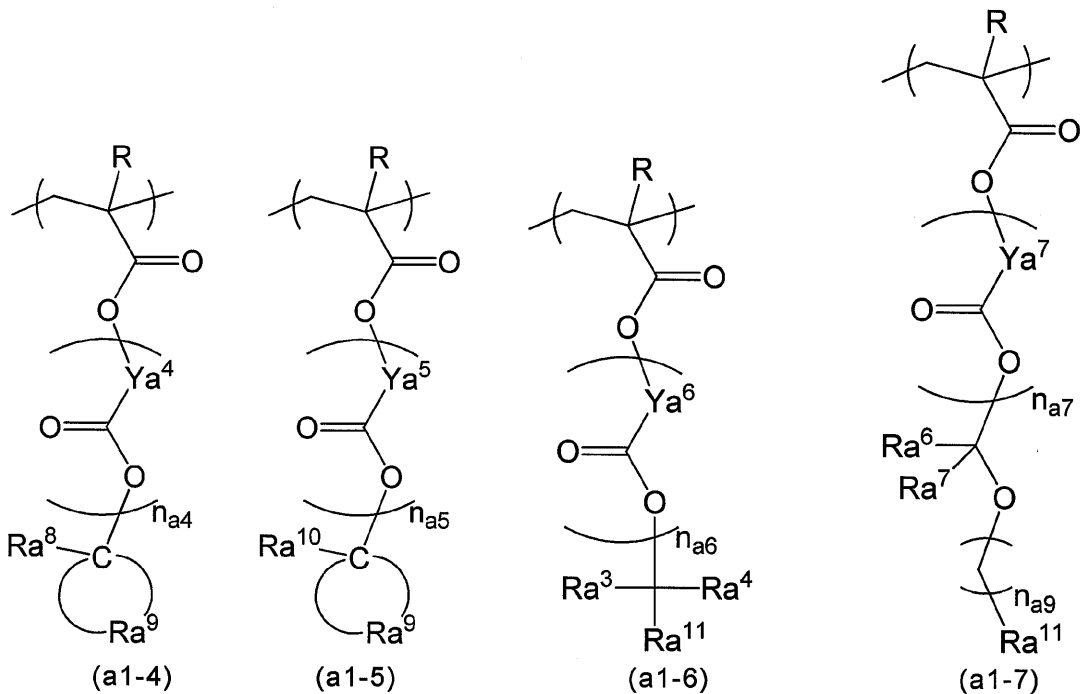
【0068】

【化 1 6】



10

20



30

40

50

[式中、R は前記同様であり、

Y a ¹ ~ Y a ⁷ はそれぞれ独立に 2 価の連結基であり、

n a ¹ ~ n a ⁷ はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、

R a ¹ はアルキル基であり、R a ² は、当該 R a ² が結合した炭素原子と共に脂肪族単環式基を形成する基であり、

R a ³、R a ⁴ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、R a ⁵ はそれぞれ独立に置換基を有しているもよい鎖状の脂肪族炭化水素基又は脂肪族単環式基であり、

R a ⁶、R a ⁷ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、

n a ⁸ ~ n a ⁹ はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数である。

R a ⁸ は分岐鎖状のアルキル基であり、R a ⁹ はそれぞれ独立に、当該 R a ⁹ が結合した

炭素原子と共に脂肪族多環式基を形成する基であり、
 $R a^{10}$ は炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基であり、
 $R a^{11}$ それぞれ独立に脂肪族多環式基である。]

【0069】

$Y a^1 \sim Y a^7$ の 2 価の連結基としては、前記 Y^0 の 2 価の連結基と同様のものが挙げられ、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基と、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基との組合せが好ましく、メチレン基、エチレン基、又は、メチレン基若しくはエチレン基と、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ との組み合わせが好ましい。

$n_{a1} \sim n_{a7}$ は 0 ~ 2 の整数であって、0 又は 1 が好ましい。

10

【0070】

$R a^1$ のアルキル基としては、前記 $R a'^3$ のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

$R a^2$ が、当該 $R a^2$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基としては、モノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。該モノシクロアルカンは、3 ~ 11 員環であることが好ましく、3 ~ 8 員環であることがより好ましく、4 ~ 6 員環がさらに好ましく、5 または 6 員環が特に好ましい。該モノシクロアルカンは、環を構成する炭素原子の一部がエーテル基 ($-O-$) で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。

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

20

かかる脂肪族単環式基を構成する $R a^2$ としては、たとえば、炭素原子間にエーテル基 ($-O-$) が介在してもよい直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

【0071】

$R a^3$ 、 $R a^4$ としては前記 $R a'^4 \sim R a'^5$ と同様である。

$R a^2$ の脂肪族単環式基としては、上記 $R a^2$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基と同様である。

【0072】

$R a^6$ 、 $R a^7$ の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、前記 $R a'^3$ のアルキル基で挙げた直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が好ましい。

30

$n_{a8} \sim n_{a8}$ は 0 ~ 2 の整数であって、0 が好ましい。

【0073】

$R a^8$ の分岐鎖状のアルキル基としては、前記 $R a'^3$ で挙げた分岐鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられ、イソプロピル基が最も好ましい。

$R a^9$ が、当該 $R a^9$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族多環式基としては、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。環状のアルキル基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子 ($-O-$) で置換されていてもよい。なかでも、2 - アダマンチル基が好ましい。

40

$R a^{10}$ の直鎖状のアルキル基としては、前記 $R a'^3$ で挙げた直鎖状のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基又はエチル基が最も好ましい。

$R a^{11}$ の脂肪族単環式基としては、上記 $R a^9$ が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基と同様である。

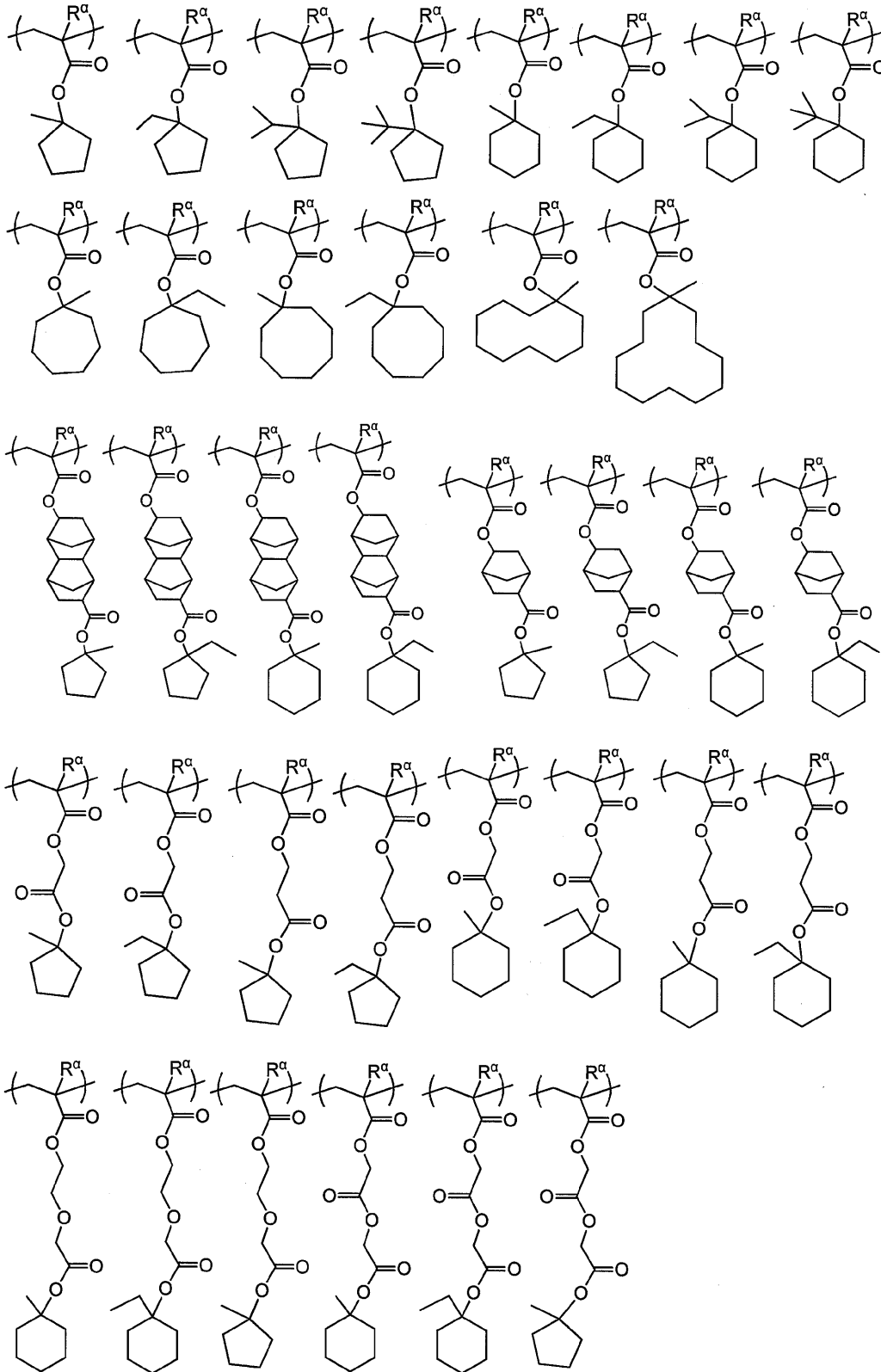
【0074】

式 (a1-1) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

なお、以下の各式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0075】

【化 17】



10

20

30

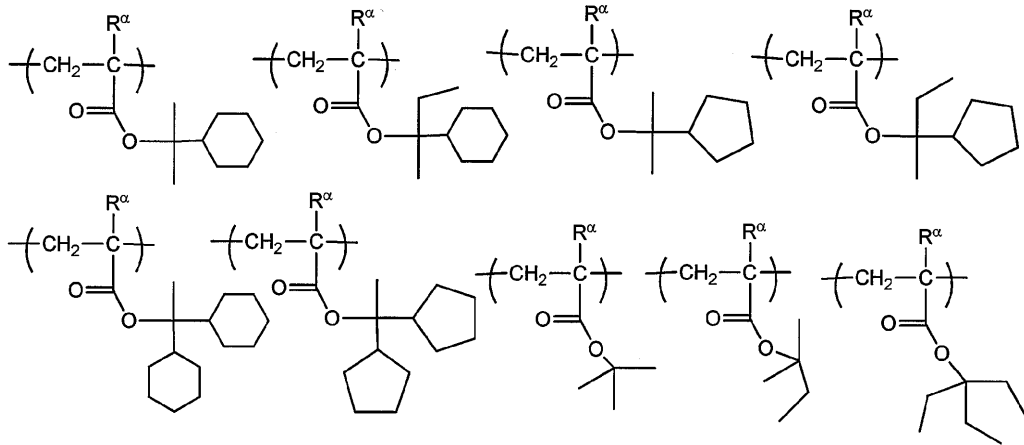
40

【0076】

式(a1-2)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0077】

【化18】



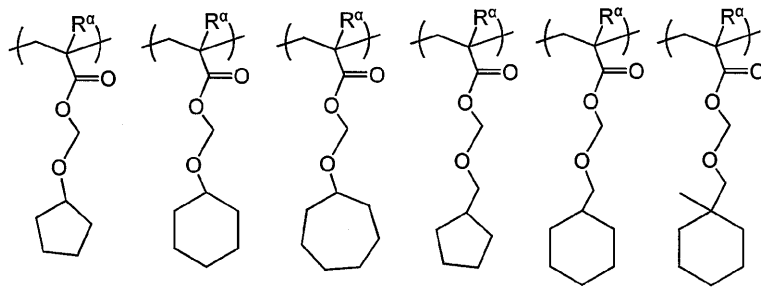
10

【0078】

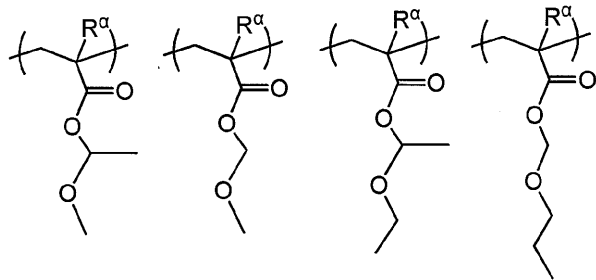
式(a1-3)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0079】

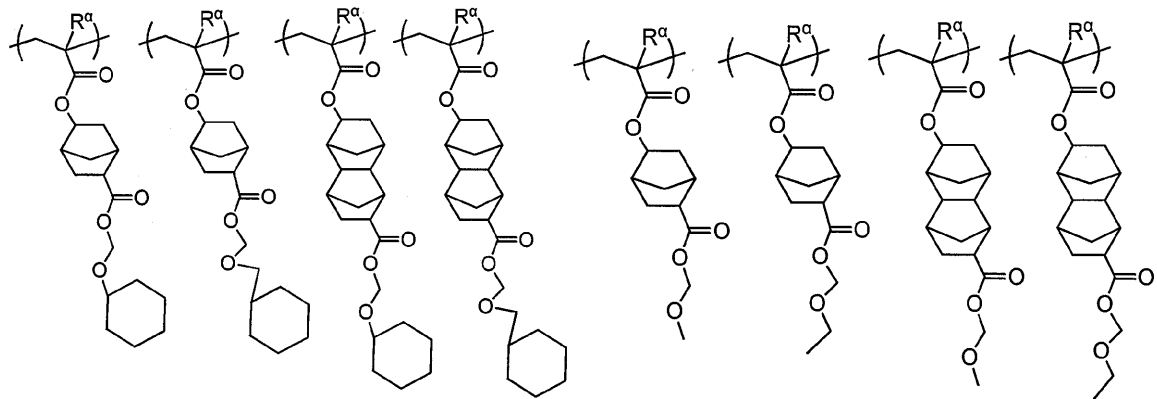
【化19】



20



30



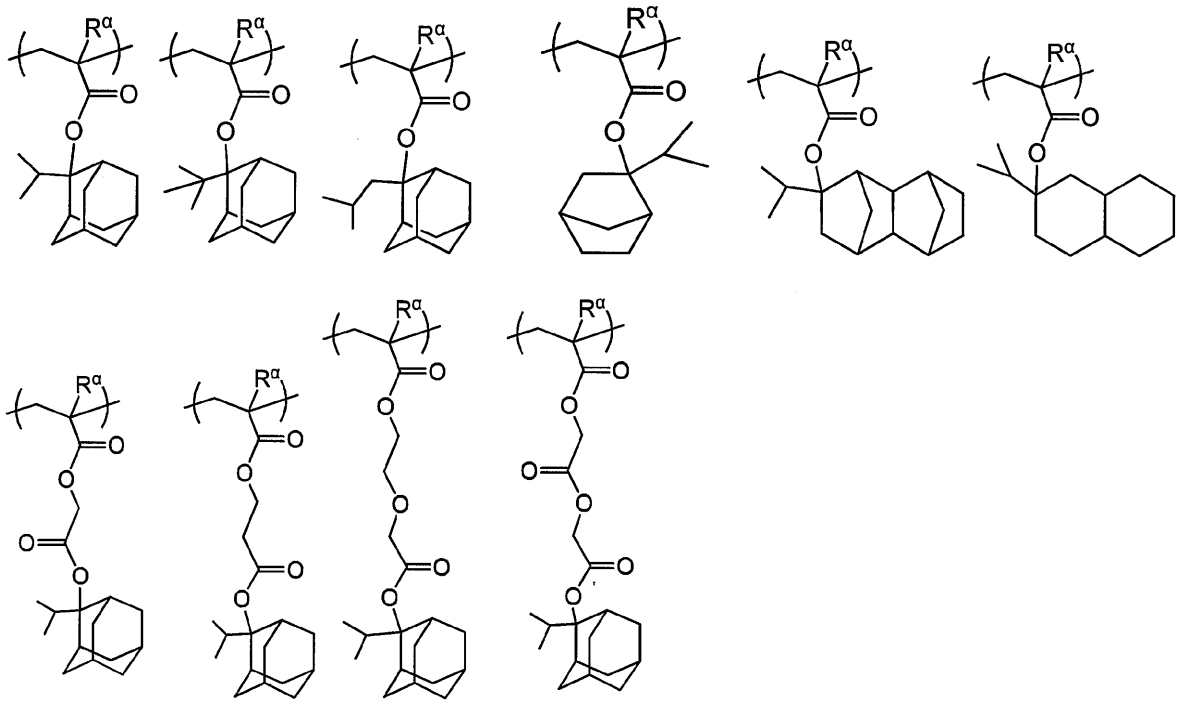
40

【0080】

式(a1-4)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0081】

【化20】



10

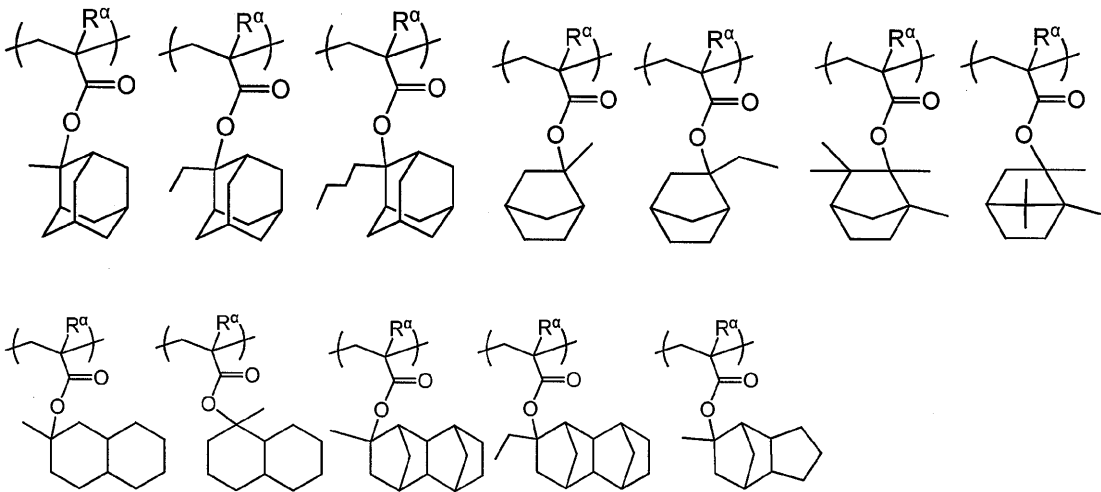
20

【0082】

式(a1-5)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0083】

【化21】



30

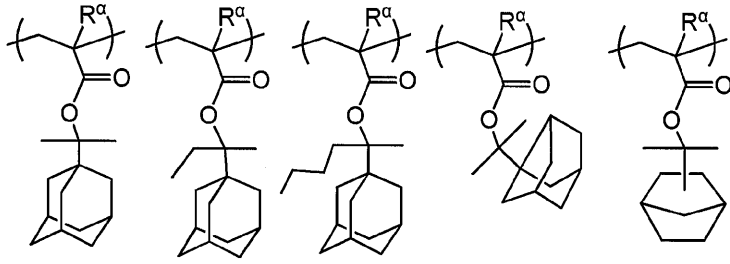
【0084】

式(a1-6)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0085】

40

【化 2 2】



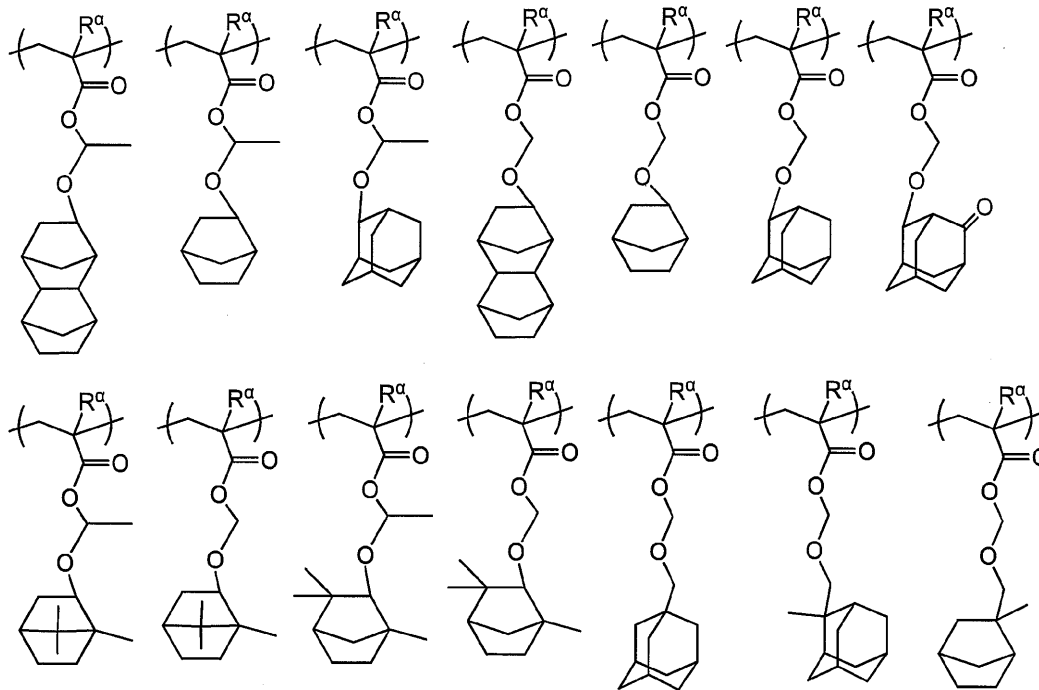
【 0 0 8 6】

10

式 (a 1 - 7) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 8 7】

【化 2 3】



20

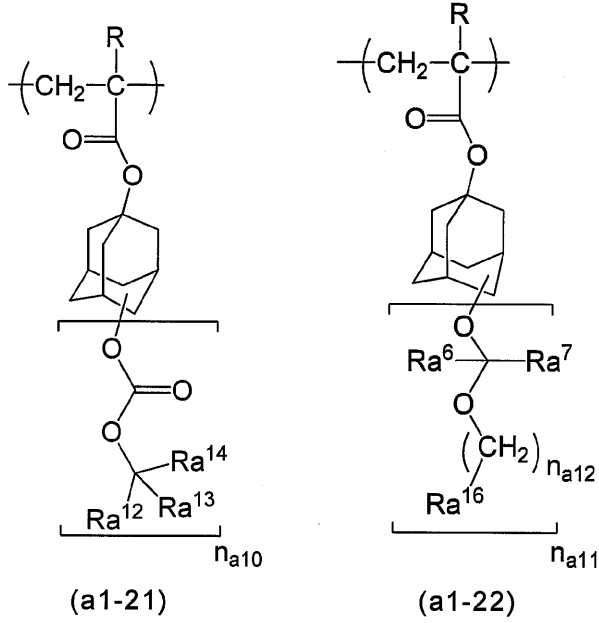
30

【 0 0 8 8】

また、構成単位 (a 1) としては、下記一般式 (a 1 - 2 1) または (a 1 - 2 2) で表される構成単位も好ましい。

【 0 0 8 9】

【化24】



10

[式中、R、Ra⁶、Ra⁷は前記同様であり、Ra¹²～Ra¹⁴は炭素数1～5のアルキル基である。n_{a10}は0～3の整数を表し、n_{a11}は1～3の整数である。]

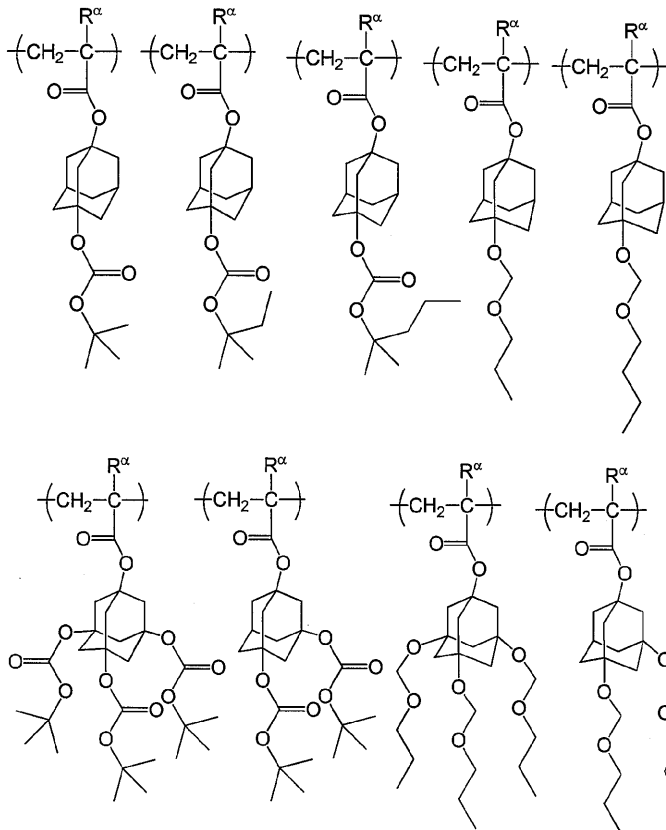
20

【0090】

式(a1-21)、(a1-22)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0091】

【化25】



30

40

【0092】

(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に対し、20～80モル%が好ましく、20～75モル%がより好ましく、25～70モル%

50

がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、溶剤現像ネガ型レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、感度、解像性、LWR等のリソグラフィ特性も向上する。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0093】

(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構成単位(ただし、上述した構成単位(a0-1)、(a0-2)、(a1)に該当するものを除く)である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与する。

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

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、環状の脂肪族炭化水素基(環式基)が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該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、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから2個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0094】

構成単位(a3)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(a3)としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

構成単位(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、下記の式(a3-1)で表される構成単位、式(a3-2)で表される構成単位、式(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。

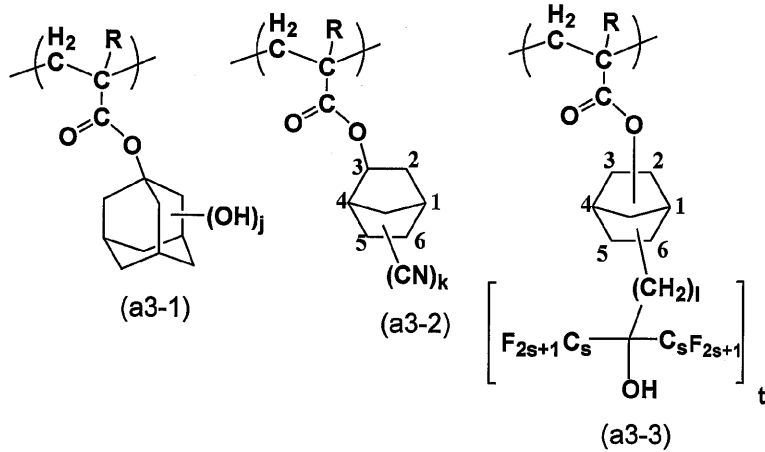
【0095】

10

20

30

【化 2 6】



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。]

【0096】

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、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。

【0097】

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

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

30

【0098】

(A1)成分が含有する構成単位(a3)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分中、構成単位(a3)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、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、5～25モル%がさらに好ましい。

構成単位(a3)の割合を下限値以上とすることにより、構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【0099】

(その他の構成単位)

40

【0100】

・構成単位(a5)

(A1)成分は、構成単位(a0-1)、(a0-2)及び(a1)に加えて、 $-SO_2$ -含有環式基を含む構成単位(a5)をさらに有していてもよい。

構成単位(a0-2)の $-SO_2$ -含有環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。また、極性が高く溶剤への溶解性が低い構成単位(a5)を用いることにより、溶剤現像プロセスにおいてパターン部(露光部)の膜減りを低減することができる。

【0101】

「 $-SO_2$ -含有環式基」とは、その環骨格中に $-SO_2$ -を含む環を含有する環式基を

50

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

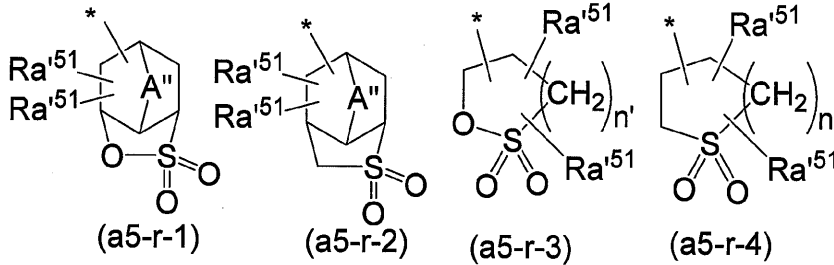
$-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するサルトン(sultone)環を含有する環式基であることが好ましい。

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

【0102】

10

【化27】



[式中、 Ra^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり；

20

A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり

n' は0~2の整数である。]

【0103】

前記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)中、 A'' は、酸素原子($-O-$)もしくは硫黄原子($-S-$)を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

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

30

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

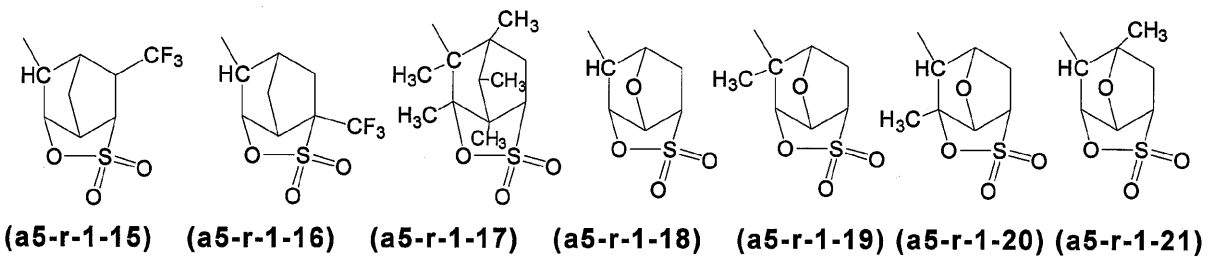
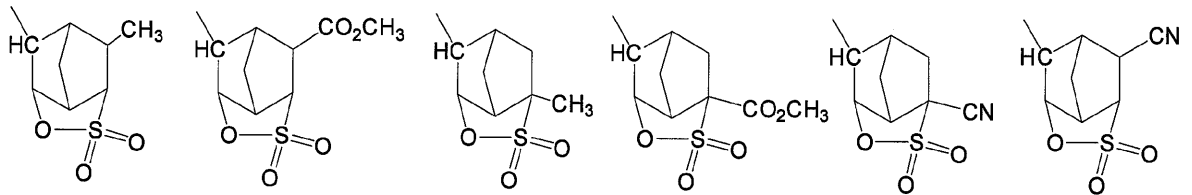
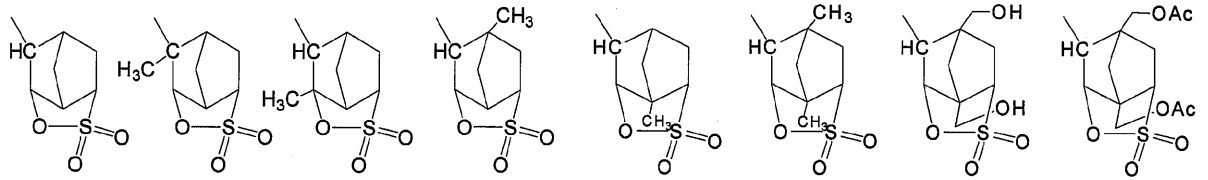
Ra^{51} のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、エーテル含有環式基の置換基として上述したものと同様である(R'' も同様)。

40

以下に、前記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

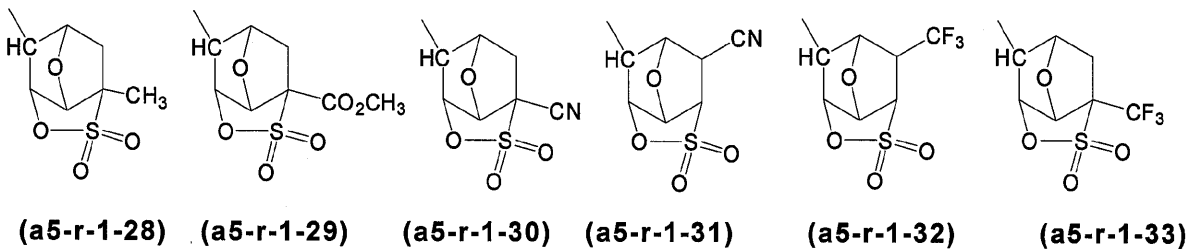
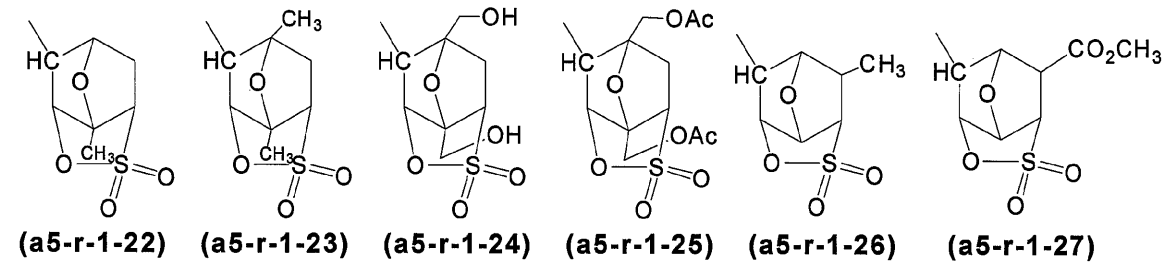
【0104】

【化 2 8】



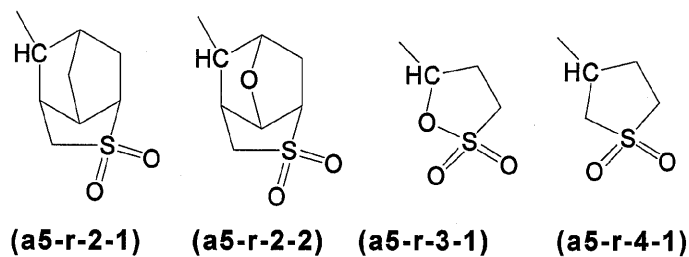
【 0 1 0 5】

【化 2 9】



【 0 1 0 6】

【化 3 0】



【 0 1 0 7】

構成単位 (a 5) としては、 $-SO_2-$ 含有環式基を有するものであれば他の部分の構造は特に限定されないが、具体的には、下記一般式 (a 5 - 1 - 1) ~ (a 5 - 1 - 3) で表される構成単位が挙げられる。

10

20

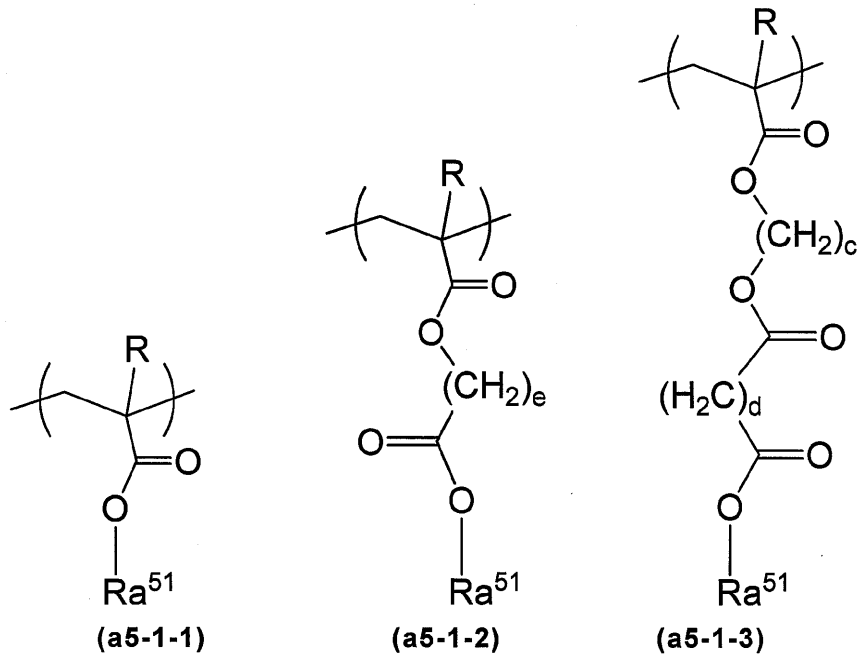
30

40

50

【 0 1 0 8 】

【 化 3 1 】



10

20

[式中、 R はそれぞれ前記と同様であり、 Ra^{51} は上記式(a5-r-1)~(a5-r-4)で表される-SO₂-含有環式基であり、 $c \sim e$ はそれぞれ独立に1~3の整数である。]

【 0 1 0 9 】

(A1)成分において、構成単位(a5)は1種でも2種以上でもよい。

(A1)成分が構成単位(a5)を含有する場合、(A1)成分中の構成単位(a5)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~80モル%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。下限値以上とすることにより構成単位(a5)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、DOF、CDU等の種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

30

【 0 1 1 0 】

・構成単位(a4)

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a0-1)、(a0-2)、(a1)、(a3)及び(a5)以外の他の構成単位(a4)を含んでいてもよい。

構成単位(a4)は、上述の構成単位(a0-1)、(a0-2)、(a1)、(a3)及び(a5)に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

40

構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含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(a1)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、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト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

50

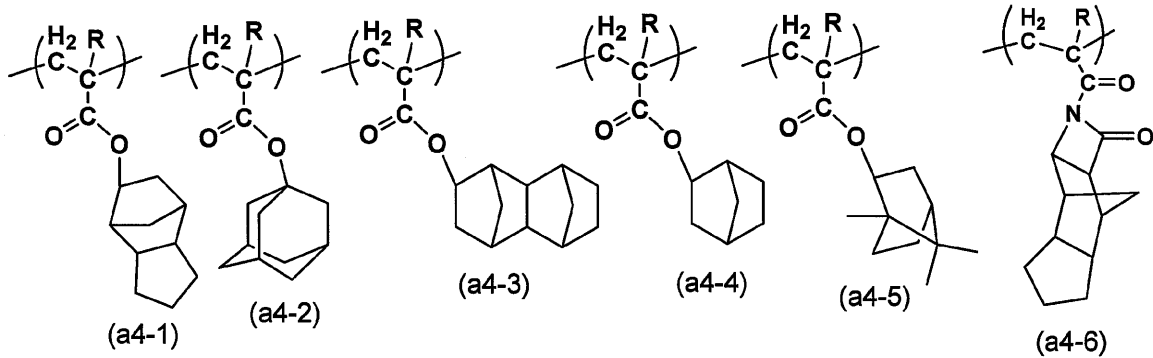
ましい。これらの多環式基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

また、構成単位 (a4) としては、酸非解離性の芳香族基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位、スチレンから誘導される構成単位、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位等も好ましい。

構成単位 (a4) として、具体的には、下記一般式 (a4-1) ~ (a4-6) の構造のもの、ビニル(ヒドロキシ)ナフタレン、(ヒドロキシ)ナフチル(メタ)アクリレート(ヒドロキシ)ベンジル(メタ)アクリレート等を例示することができる。

【0111】

【化32】



10

20

[式中、R は前記と同じである。]

【0112】

かかる構成単位 (a4) を (A1) 成分に含有させる際、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、1 ~ 30 モル%であることが好ましく、10 ~ 20 モル%であることがより好ましい。

【0113】

本発明のレジスト組成物において、(A1) 成分は、構成単位 (a0-1)、(a0-2) 及び (a1) を有する共重合体である。かかる共重合体としては、例えば、構成単位 (a0-1)、(a0-2)、(a1) 及び (a3) を有する共重合体；構成単位 (a0-1)、(a0-2)、(a1) 及び (a5) を有する共重合体；構成単位 (a0-1)、(a0-2)、(a1)、(a5) 及び (a3) を有する共重合体；構成単位 (a0-1)、(a0-2)、(a1)、(a5)、(a3) 及び (a4) を有する共重合体等が例示できる。

30

【0114】

(A1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソ酪酸ジメチル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り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 $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減や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

【0115】

(A1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、1000 ~ 50000 が好ましく、1500 ~ 30000 がより好ましく、2500 ~ 20000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、(A1) 成分の分散度 (Mw / Mn) は、特に限定されるものではなく、1.0

50

～ 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。

【0116】

(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よい。

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

【0117】

[(A2) 成分]

本発明のレジスト組成物は、(A) 成分として、前記(A1) 成分に該当しない、酸の作用により極性が増大し、有機溶剤を含有する現象液に対する溶解性が減少する基材成分(以下、(A2) 成分という。)を含有してもよい。

(A2) 成分としては、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。たとえばArF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(a1)を必須の構成単位として有し、任意に前記構成単位(a0-1)、(a0-2)、(a3)～(a5)をさらに有する樹脂が挙げられる。

(A2) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0118】

本発明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。

【0119】

<酸発生剤成分；(B) 成分>

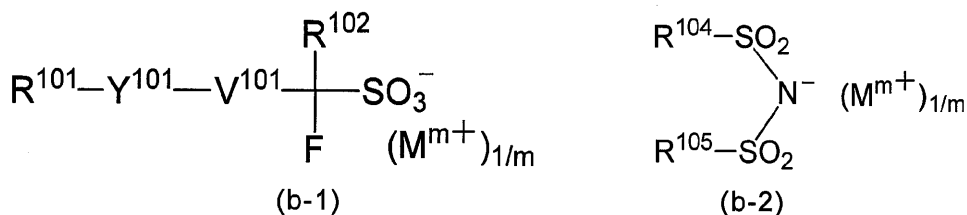
(B) 成分は、露光により酸を発生する酸発生剤成分である。

(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。

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

【0120】

【化33】



[式中、R¹⁰¹は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若しくはアルケニル基であり

Y¹⁰¹は単結合または酸素原子を含む2価の連結基であり、

10

20

30

40

50

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り、
 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り、
 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基またはフッ素化アルキル基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。
 M^{m+} は m 価の有機カチオンである。]

【0121】

{アニオン部}

R^{101} の置換基を有していてもよい環式基は、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）であってもよく、芳香族炭化水素基（芳香族環式基）であってもよく、環中にヘテロ原子を含む複素環であってもよい。

10

R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基は、2 価の脂肪族炭化水素基で挙げた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 つ除いたアリール基が挙げられ、アダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。

R^{101} における芳香族炭化水素基は、2 価の芳香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または 2 以上の芳香環を含む芳香族化合物から水素原子を 1 つ除いた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。

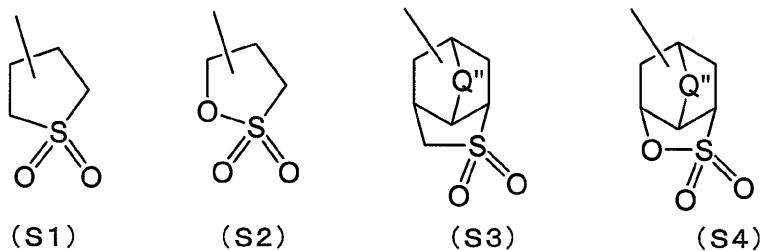
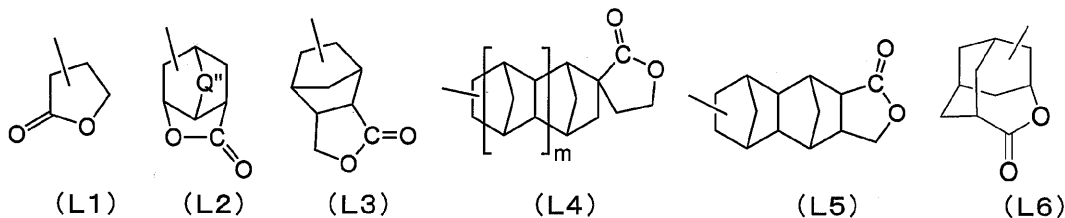
R^{101} における複素環として具体的には

・たとえば下記式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) で表される基、

【0122】

【化34】

20



30

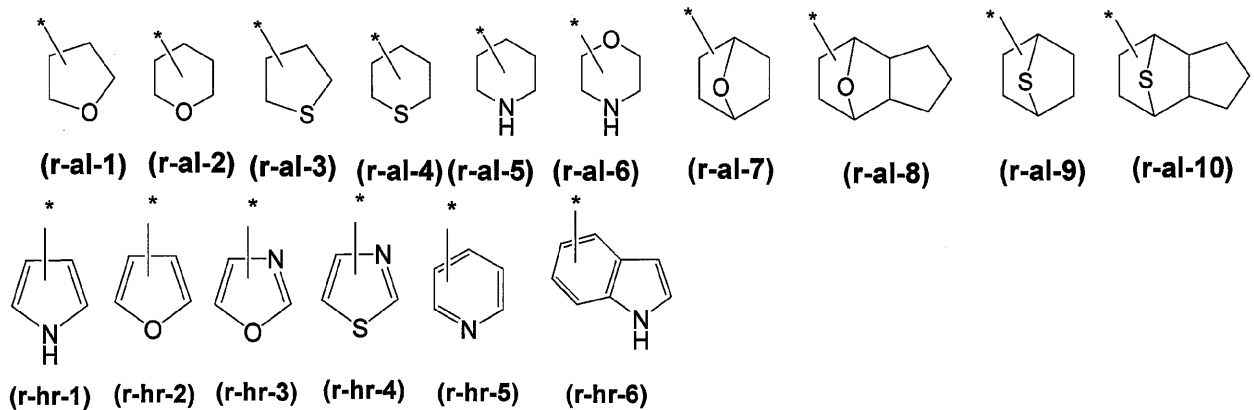
[式中、 Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ - または $-S-R^{95}$ - であり、 R^{94} および R^{95} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 m は 0 または 1 の整数である。式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、メチレン基またはエチレン基が好ましい。]

・その他以下に挙げる複素環、
 が挙げられる。

40

【0123】

【化 3 5】



10

【0 1 2 4】

R^{101} の環状の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環は置換基を有していてもよい。ここで、炭化水素環又は複素環が置換基を有するとは、炭化水素環又は複素環の環構造に結合した水素原子の一部又は全部が、水素原子以外の原子又は基で置換されることをいう。

置換基としてはたとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (=O)、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*-ブチル基であることが最も好ましい。

20

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。

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。

30

【0 1 2 5】

R^{101} の鎖状のアルキル基としては、直鎖状・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。

40

【0 1 2 6】

R^{101} の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く、2 ~ 5 が好ましく、2 ~ 4 が好ましく、3 が特に好ましい。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。上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【0 1 2 7】

50

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、上記環式基の置換基と同様のアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (=O)、ニトロ基、アミノ基；上記環式基等が挙げられる。

【0128】

本発明において、 R^{101} は、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましく、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記式(L1)~(L6)、(S1)~(S4)で表されるラクトン含有環式基または-SO₂-含有環式基、等が好ましい。

【0129】

Y^{101} の酸素原子を含む2価の連結基は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子(エーテル結合：-O-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、アミド結合(-C(=O)-NH-)、カルボニル基(-C(=O)-)、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせに、さらにスルホニル基(-SO₂-)が連結されていてもよい。

該組み合わせとしては、たとえば、-V¹⁰⁵-O-、-V¹⁰⁵-O-C(=O)-、-C(=O)-O-V¹⁰⁵-O-C(=O)-、-SO₂-O-V¹⁰⁵-O-C(=O)-、-V¹⁰⁵-SO₂-O-V¹⁰⁶-O-C(=O)- (式中、V¹⁰⁵~V¹⁰⁶はそれぞれ独立にアルキレン基である。)等が挙げられる。

V¹⁰⁵~V¹⁰⁶におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1~12が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が特に好ましい。

該アルキレン基としては、前記V¹⁰³およびV¹⁰⁴におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

Q'としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、-V¹⁰⁵-O-、-V¹⁰⁵-O-C(=O)-または-C(=O)-O-V¹⁰⁵-O-C(=O)-が好ましい。

【0130】

V¹⁰¹におけるアルキレン基としては、前記V¹⁰³およびV¹⁰⁴におけるアルキレン基と同様のものが挙げられ、炭素数1~5であることが好ましい。

V¹⁰¹におけるフッ素化アルキレン基としては前記V¹⁰³およびV¹⁰⁴におけるアルキレン基を構成する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。炭素数1~5であることが好ましく、1~2がより好ましい。

【0131】

R¹⁰²の炭素数1~5のフッ素化アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基を構成する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。

【0132】

R¹⁰⁴、R¹⁰⁵は、それぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基またはフッ素化アルキル基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。

R¹⁰⁴、R¹⁰⁵は直鎖状または分岐鎖状の(フッ素化)アルキル基であることが好ましい。該(フッ素化)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。R¹⁰⁴、R¹⁰⁵の(フッ素化)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、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵の(フッ素化)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くなるほど、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。

10

20

30

40

50

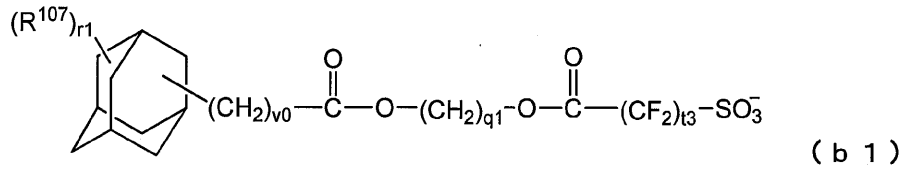
該（フッ素化）アルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【0133】

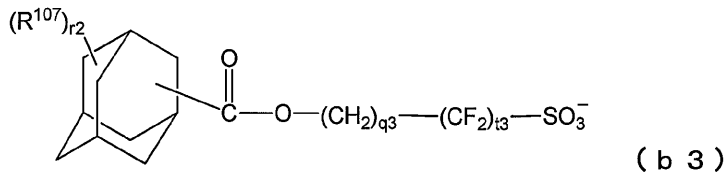
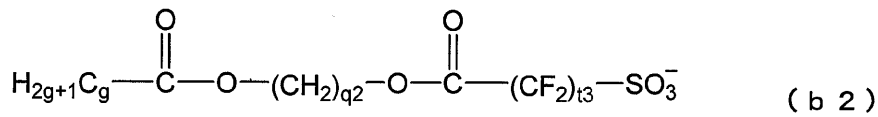
式（b-1）で表されるアニオン部の具体例としては、例えば下記式（b1）～（b9）のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

【0134】

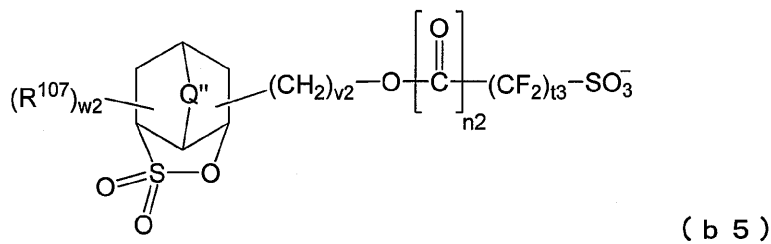
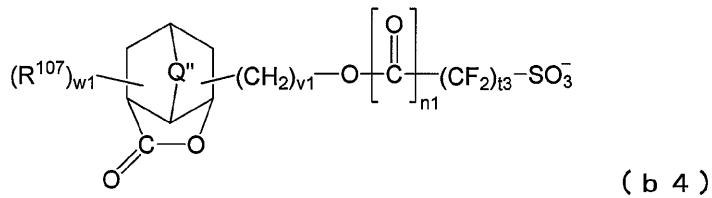
【化36】



10



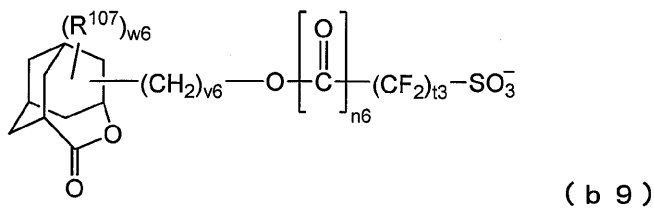
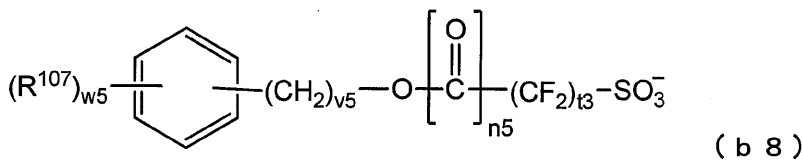
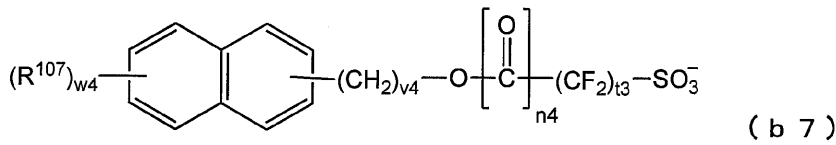
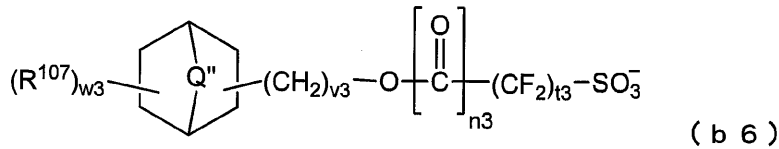
20



30

【0135】

【化 3 7】



10

20

30

40

[式中、 $q_1 \sim q_2$ はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、 q_3 は 1 ~ 12 の整数であり、 t_3 は 1 ~ 3 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 g は 1 ~ 20 の整数であり、 R^{107} は置換基であり、 $n_1 \sim n_6$ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $v_0 \sim v_6$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_6$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 Q'' は前記と同じである。]

【0136】

式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、メチレン基が好ましい。

R^{107} の置換基としては、前記 R^{101} の説明で、環式基の環構造に結合した水素原子の一部を置換してもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R^{107} に付された符号 ($r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_6$) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^{107} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0137】

{カチオン部}

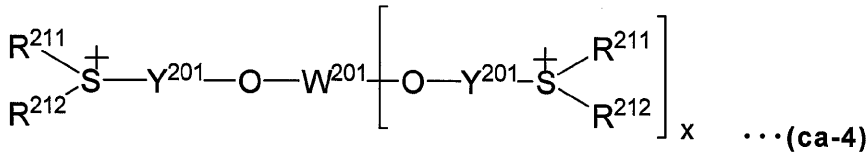
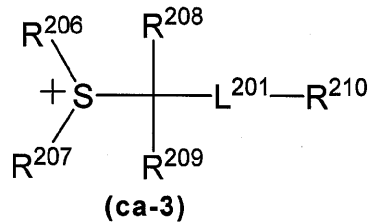
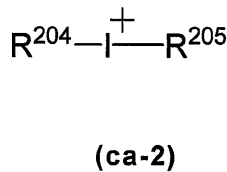
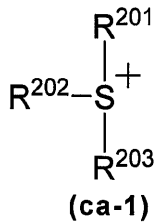
M^{m+} は m 価の有機カチオンである。

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

m 価の有機カチオンとしてはスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであることが好ましく、特に下記一般式 (ca-1) ~ (ca-4) で表されるものが好ましい。

【0138】

【化38】



10

[式中、 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ 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、 $R^{201} \sim R^{203}$ のいずれか2つ、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

$R^{208} \sim R^{209}$ 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、 L^{201} は $-C(=O)-$ または $-C(=O)O-$ 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、

20

x は1または2であり、 W^{201} は $(x+1)$ 価の連結基を表す。]

【0139】

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ 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。

【0140】

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ におけるアルキル基としては、鎖状・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。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ 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。

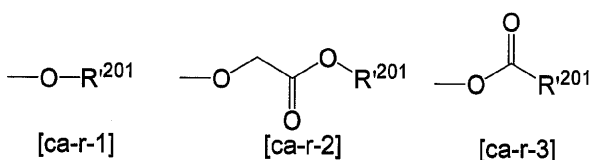
【0141】

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ 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、オキソ基(=O)、シアノ基、アミノ基、アリール基、下記式(ca-r-1)～(ca-r-7)で表される置換基が挙げられる。

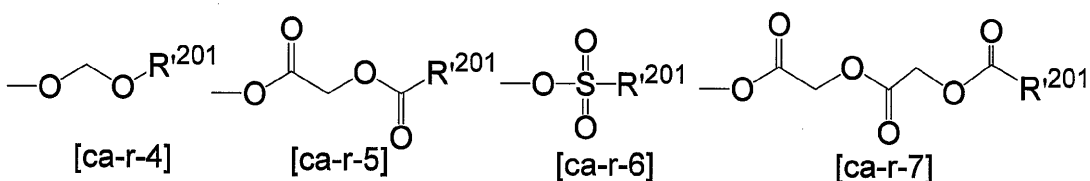
30

【0142】

【化39】



40



[式中、 R^{201} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～30の炭化水素基である。]

【0143】

R^{201} の炭化水素基は、上記 R^{101} の置換基を有していてもよい環式基、置換基

50

を有していてもよい鎖状のアルキル基、アルケニル基と同様である。

$R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (該 R_N は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。) 等の官能基を介して結合してもよい。

形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む 1 つの環が、イオウ原子を含めて、3 ~ 10 員環であることが好ましく、5 ~ 7 員環であることが特に好ましい。

形成される環の具体例としては、たとえばチオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、チアントレン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、9H-チオキサテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオフェニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

【0144】

x は 1 または 2 である。

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

W^{201} における 2 価の連結基としては、上記 Y^0 の 2 価の連結基と同様のものが挙げられ、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。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、2 価の連結基から水素原子を 1 個除いた基、2 価の連結基にさらに 2 価の連結基が結合した基、等が挙げられる。2 価の連結基としては上記 Y^0 の 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。 W^{201} における 3 価の連結基としては、アリーレン基に 3 個のカルボニル基が組み合わさった基が好ましい。

【0145】

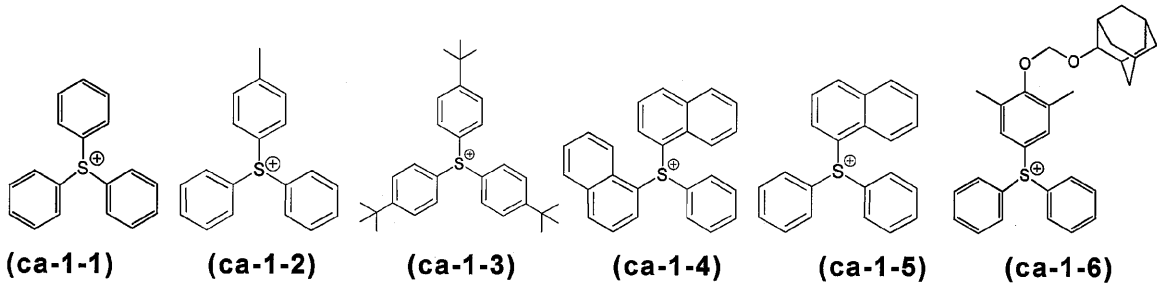
式 (ca-1) のカチオンの好適なものとして具体的には、下記式で表されるカチオンが挙げられる。

【0146】

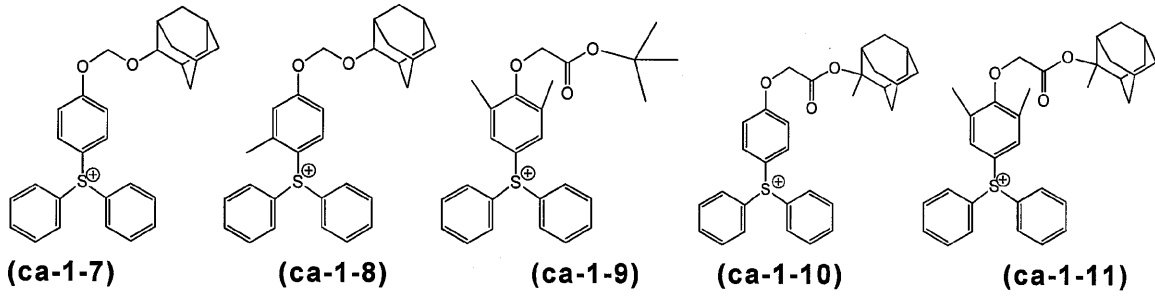
10

20

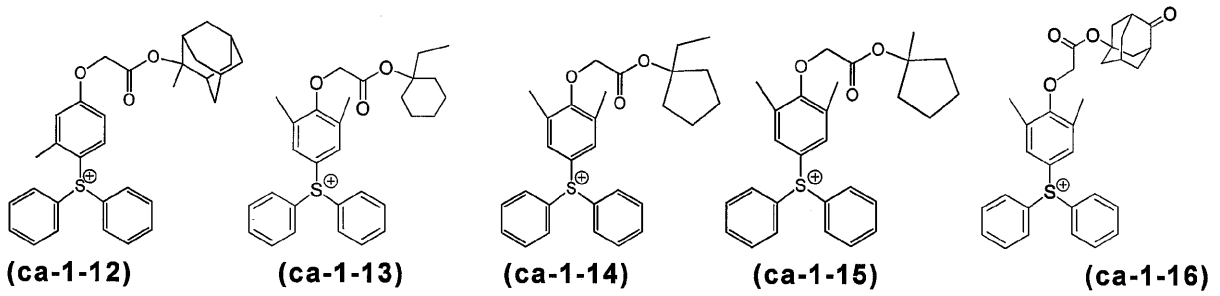
【化 4 0】



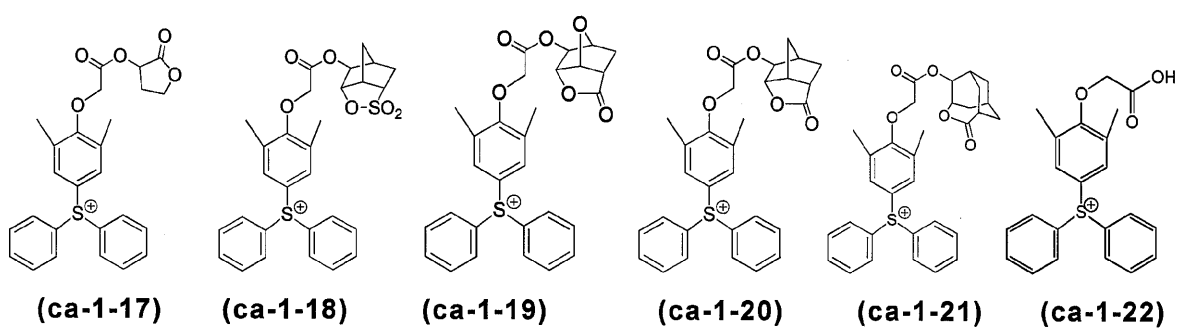
10



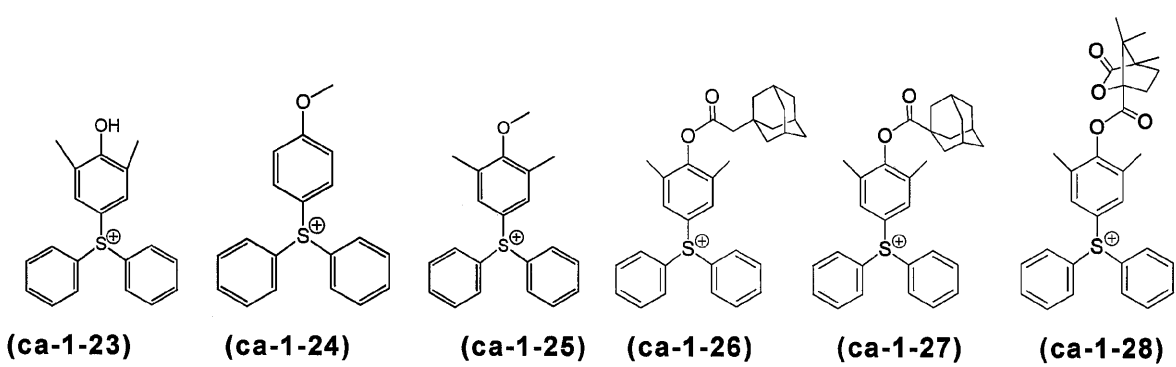
20



30

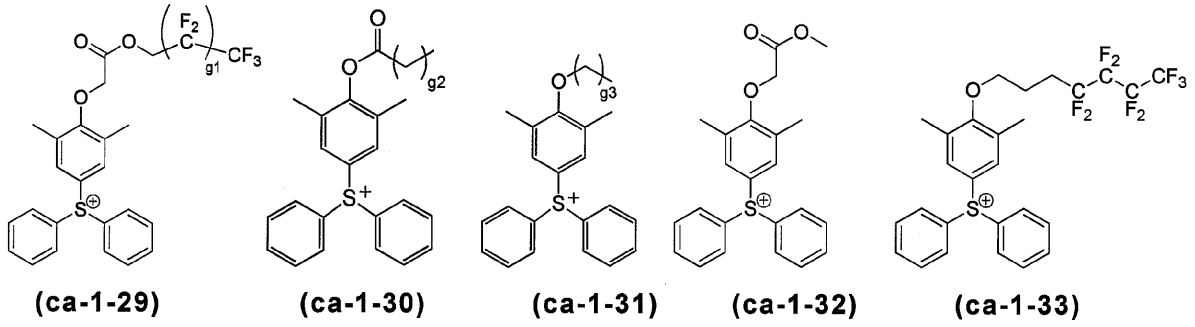


40

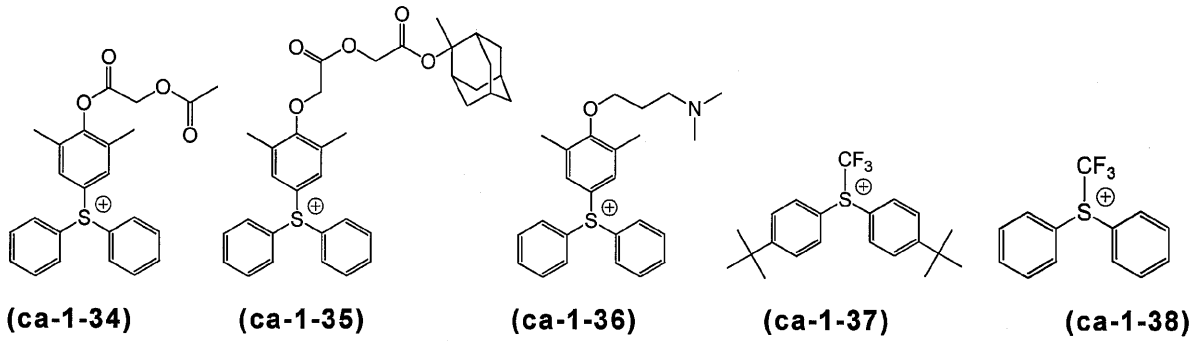


【 0 1 4 7 】

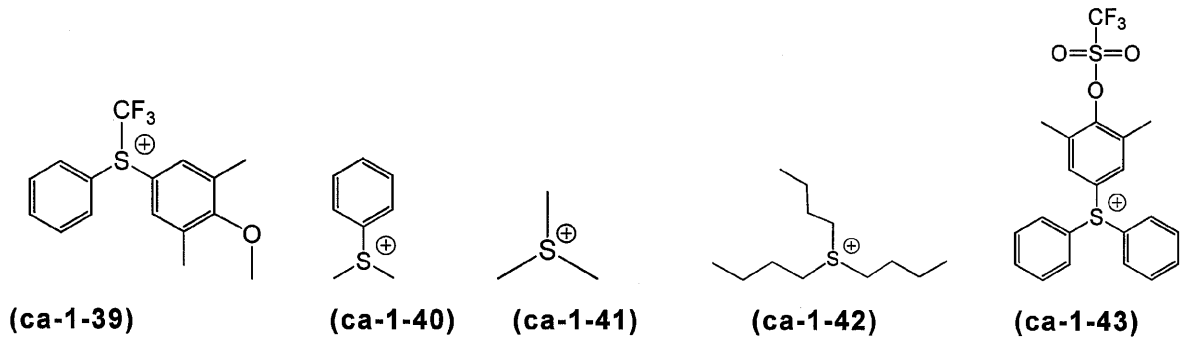
【化 4 1】



10



20

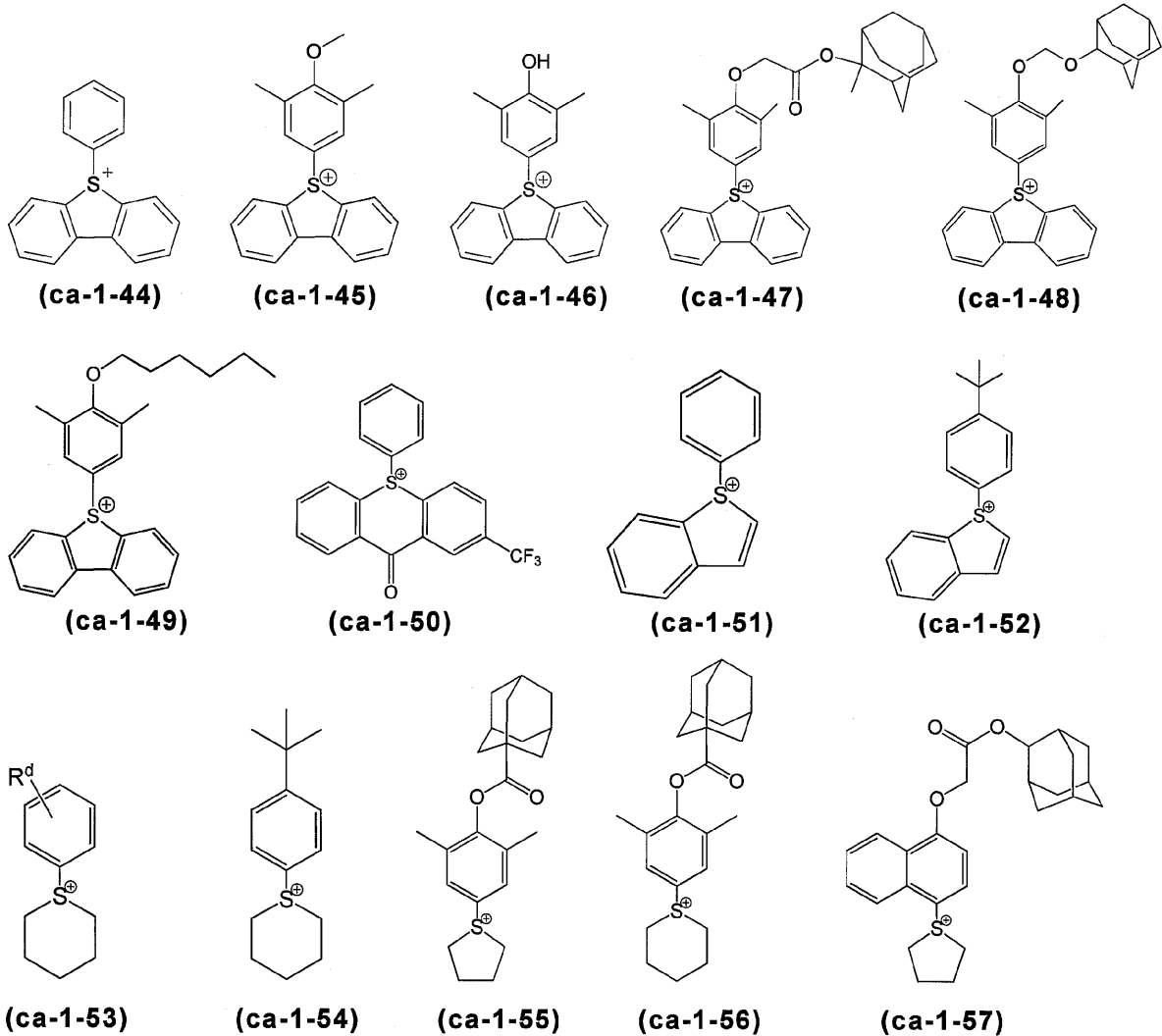


[式中、g 1、g 2、g 3 は繰返し数を示し、g 1 は 1 ~ 5 の整数であり、g 2 は 0 ~ 20 の整数であり、g 3 は 0 ~ 20 の整数である。]

30

【 0 1 4 8 】

【化 4 2】



10

20

30

[式中、 R^d 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 $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。]

【0149】

M^{m+} における有機カチオンとしては、前記式 (ca-1) 又は (ca-3) で表される有機カチオンが好ましい。

【0150】

オキシムスルホネート系酸発生剤としては、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 04/074242 号パンフレット (65 ~ 86 頁目の Example 1 ~ 40) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤を好適に用いることができる。

40

ジアゾメタン系酸発生剤としては、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を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)

50

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。

【0151】

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

本発明のレジスト組成物が(B)成分を含有する場合、(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

【0152】

<任意成分>

[(D)成分]

本発明のレジスト組成物は、任意の成分として、塩基性化合物成分(D)(以下、「(D)成分」という。)を含有していてもよい。本発明において、(D)成分は、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(B)成分等から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものである。なお、本発明において「塩基性化合物」とは、(B)成分に対して相対的に塩基性となる化合物をいう。

本発明における(D)成分は、カチオン部と、アニオン部とからなる塩基性化合物(D1)(以下、「(D1)成分」という。)であってもよく、該(D1)成分に該当しない塩基性化合物(D2)(以下「(D2)成分」という。)であってもよい。

20

【0153】

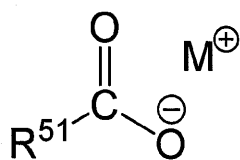
((D1)成分)

本発明において、(D1)成分は、下記一般式(d1-1)で表される化合物(d1-1)(以下、「(d1-1)成分」という。)、下記一般式(d1-2)で表される化合物(d1-2)(以下、「(d1-2)成分」という。)、及び下記一般式(d1-3)で表される化合物(d1-3)(以下、「(d1-3)成分」という。)からなる群から選ばれる1つ以上を含有することが好ましい。(d1-1)~(d1-3)成分は、露光部においてはクエンチャーとしては作用せず、未露光部においてクエンチャーとして作用するものである。

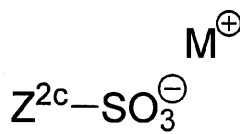
30

【0154】

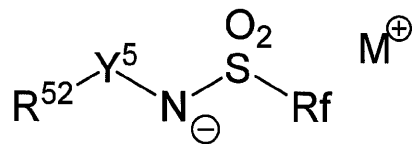
【化43】



(d1-1)



(d1-2)



(d1-3)

40

[式中、R⁵¹は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、Z^{2c}は置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基(ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする)であり、R⁵²は有機基であり、Y⁵は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、R_fはフッ素原子を含む炭化水素基であり、M⁺はそれぞれ独立に有機カチオンである。]

【0155】

{(d1-1)成分}

・アニオン部

式(d1-1)中、R⁵¹は置換基を有していてもよい炭化水素基である。

R⁵¹の置換基を有していてもよい炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族

50

炭化水素基であってもよく、(B)成分中の R^{101} の置換基を有しているもよい環式基、置換基を有しているもよい鎖状のアルキル基、アルケニル基と同様のものが挙げられる。

なかでも R^{51} の置換基を有しているもよい炭化水素基としては、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有しているもよい脂肪族環式基であることが好ましく、置換基を有しているもよいフェニル基やナフチル基；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等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

【0156】

また、 R^{51} の置換基を有しているもよい炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、あるいは脂環式アルキル基、又は、フッ素化アルキル基であることも好ましい。

R^{51} の直鎖状、分岐鎖状あるいは脂環式アルキル基の炭素数は、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、ノルボルニル基、アダマンチル基等の脂環式アルキル基が挙げられる。

【0157】

R^{51} のフッ素化アルキル基は、鎖状であっても環状であってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

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。具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の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基や、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-メチルブチル基等の分岐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基が挙げられる。

また、 R^{51} の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、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

なかでも、 R^{51} のフッ素化アルキル基としては、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基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換された基（パーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

【0158】

以下に(d1-1)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

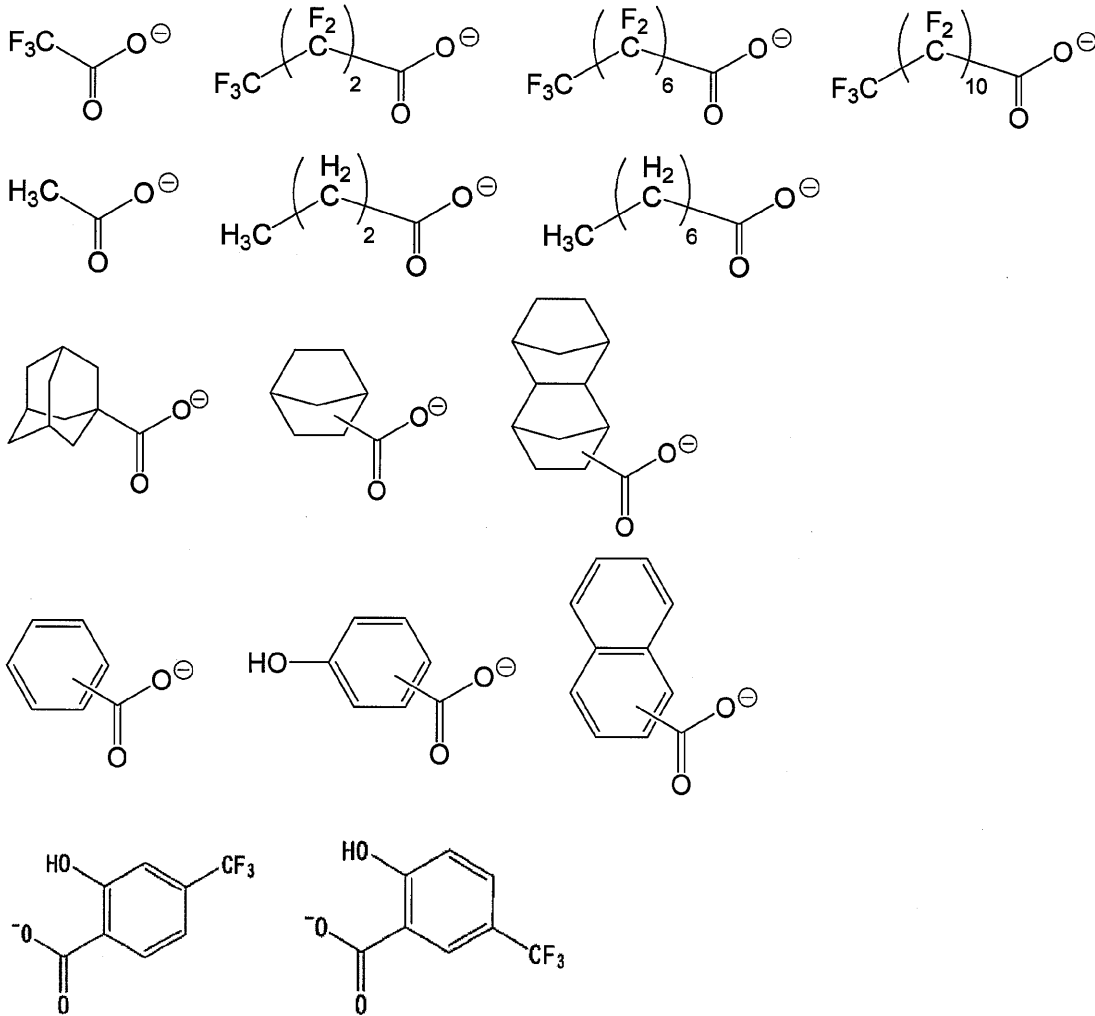
【0159】

10

20

30

【化 4 4】



10

20

【0160】

・カチオン部

30

式 (d 1 - 1) 中、 M^+ は、有機カチオンである。

M^+ の有機カチオンとしては特に限定されるものではないが、例えば、前記式 (b - 1) 又は (b - 2) で表される化合物のカチオン部と同様のものが挙げられ、前記式 (c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 57) で表されるカチオン部が好ましい。

(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。

【0161】

{ (d 1 - 2) 成分 }

・アニオン部

40

式 (d 1 - 2) 中、 Z^{2c} は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基である。

Z^{2c} の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、(B) 成分中の 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、アルケニル基と同様のものが挙げられる。

なかでも Z^{2c} の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、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、カンファー等から 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) であることがより好ましい。

Z^{2c} の炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、(B) 成分中の R

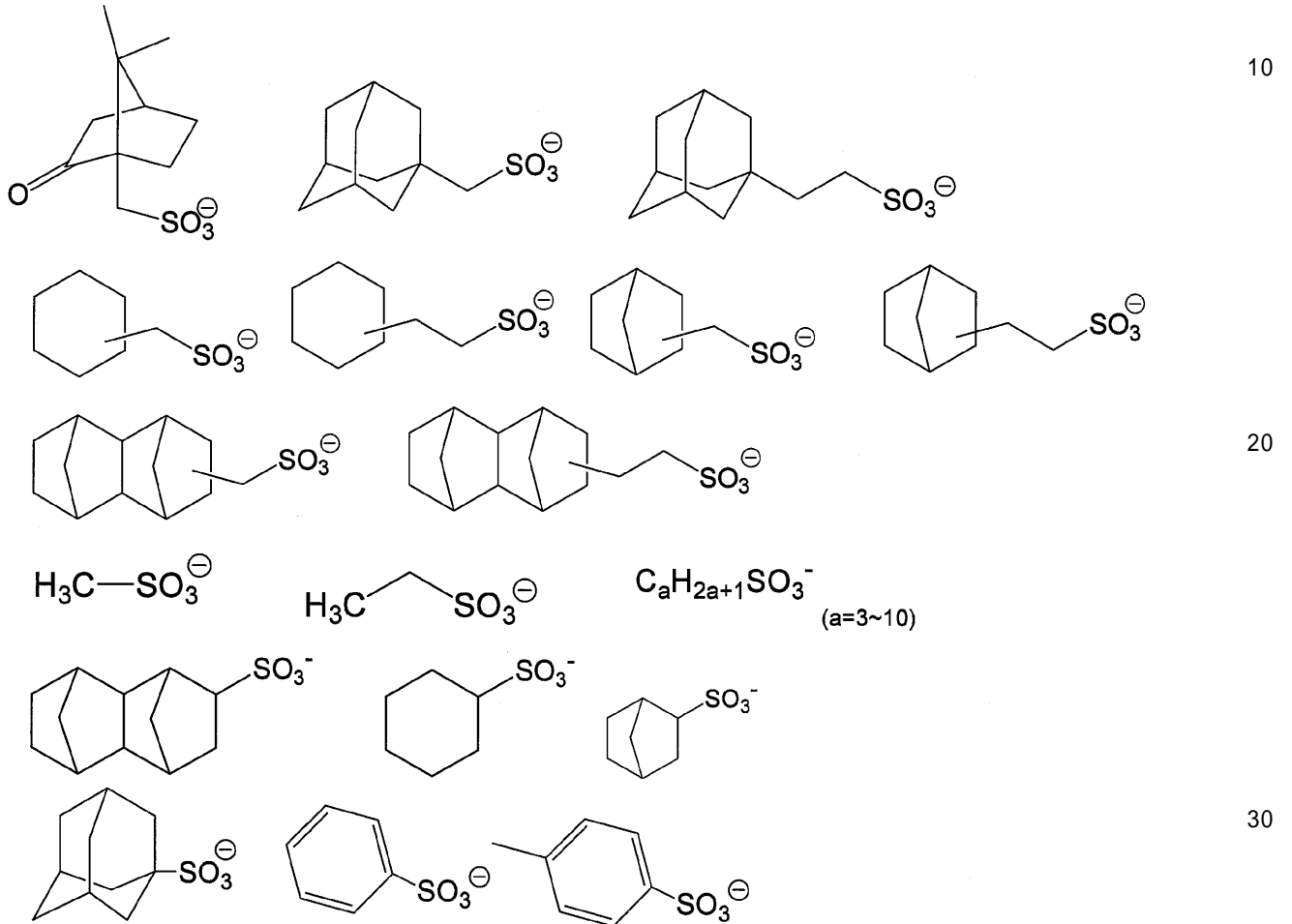
50

101 と同様のものが挙げられる。ただし、 Z^{2c} において、 SO_3^- における S 原子に隣接する炭素は、フッ素置換されていないものとする。 SO_3^- とフッ素原子とが隣接しないことにより、当該 (d1-2) 成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D) 成分のクエンチング能が向上する。

以下に (d1-2) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0162】

【化45】



【0163】

・カチオン部

式 (d1-2) 中、 M^+ は、前記式 (d1-1) 中の 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。

【0164】

{ (d1-3) 成分 }

・アニオン部

式 (d1-3) 中、 R^{52} は有機基である。

R^{52} の有機基は特に限定されるものではないが、アルキル基、アルコキシ基、 $-O-C(=O)-C(R^{C2})=CH_2$ (R^{C2} 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)、または $-O-C(=O)-R^{C3}$ (R^{C3} は炭化水素基である) である。

R^{52} 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。 R^{52} 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

10

20

30

40

50

よい。

$R^{5\ 2}$ 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、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、*i s o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t e r t*-ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

【 0 1 6 5 】

$R^{5\ 2}$ が $-O-C(=O)-C(R^{C\ 2})=CH_2$ である場合、 $R^{C\ 2}$ は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。

$R^{C\ 2}$ 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、*t e r t*-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。

$R^{C\ 2}$ におけるハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

$R^{C\ 2}$ としては、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

【 0 1 6 6 】

$R^{5\ 2}$ が $-O-C(=O)-R^{C\ 3}$ である場合、 $R^{C\ 3}$ は炭化水素基である。

$R^{C\ 3}$ の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であっても、脂肪族炭化水素基であってもよい。 $R^{C\ 3}$ の炭化水素基として具体的には、(B)成分中の $R^{1\ 0\ 1}$ 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、アルケニル基と同様のものが挙げられる。

なかでも、 $R^{C\ 3}$ の炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。 $R^{C\ 3}$ 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特性が良好となる。また、 $R^{C\ 3}$ 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特性が良好となる。

【 0 1 6 7 】

なかでも、 $R^{5\ 2}$ としては、 $-O-C(=O)-C(R^{C\ 2\prime})=CH_2$ ($R^{C\ 2\prime}$ は水素原子又はメチル基である。)、又は、 $-O-C(=O)-R^{C\ 3\prime}$ ($R^{C\ 3\prime}$ は脂肪族環式基である。)であることが好ましい。

【 0 1 6 8 】

式 (d 1 - 3) 中、 Y^5 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基である。

Y^5 の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基としては、上記式 (a 0 - 1 0) 中の Y^0 における 2 価の連結基のうち、「直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基」、「環状の脂肪族炭化水素基」、「芳香族炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

なかでも、 Y^5 としては、アルキレン基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、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。

【 0 1 6 9 】

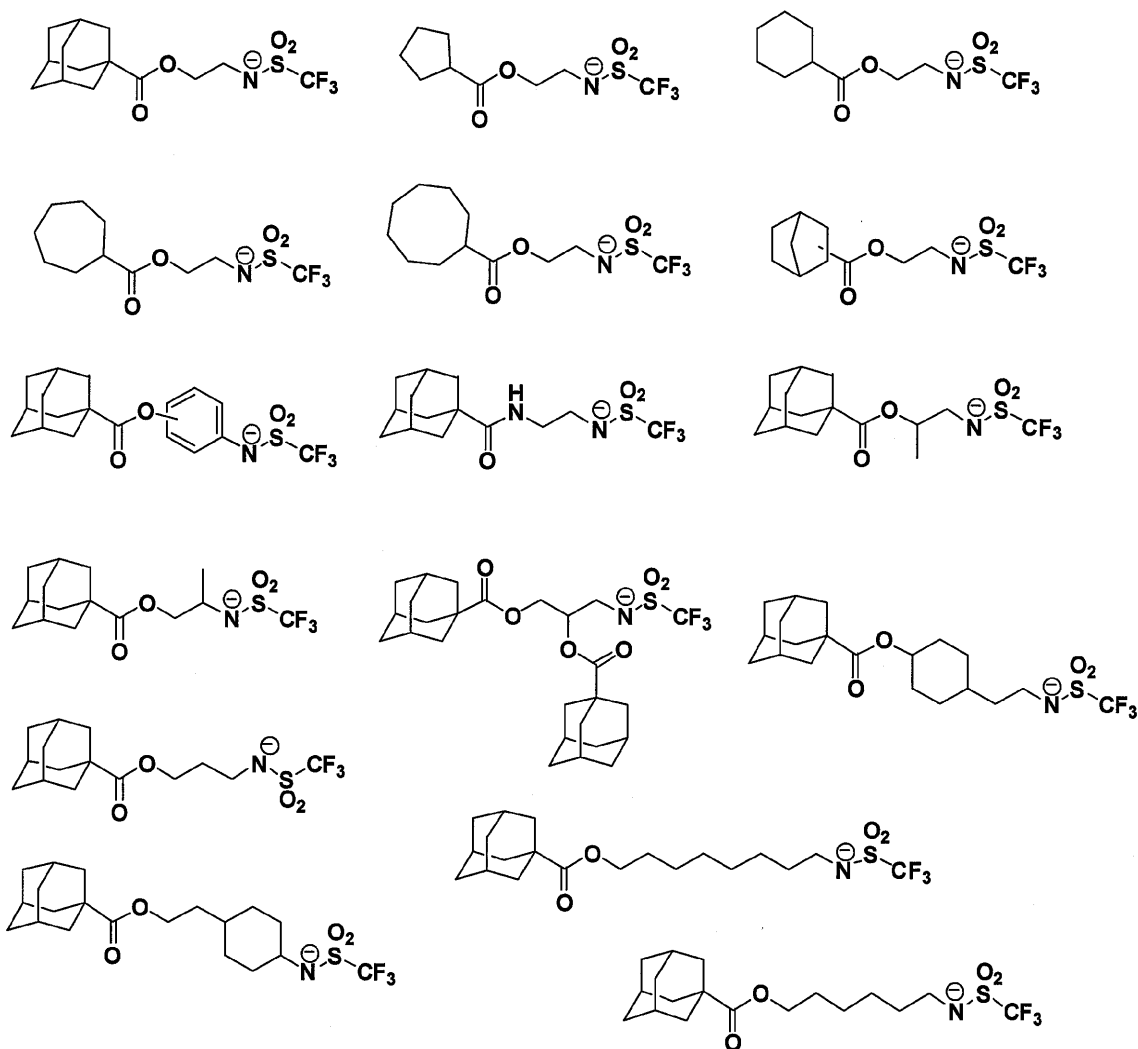
式 (d 1 - 3) 中、 R^f はフッ素原子を含む炭化水素基である。

R^f のフッ素原子を含む炭化水素基は、フッ素化アルキル基であることが好ましく、 $R^{5\ 1}$ のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

以下に (d 1 - 3) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

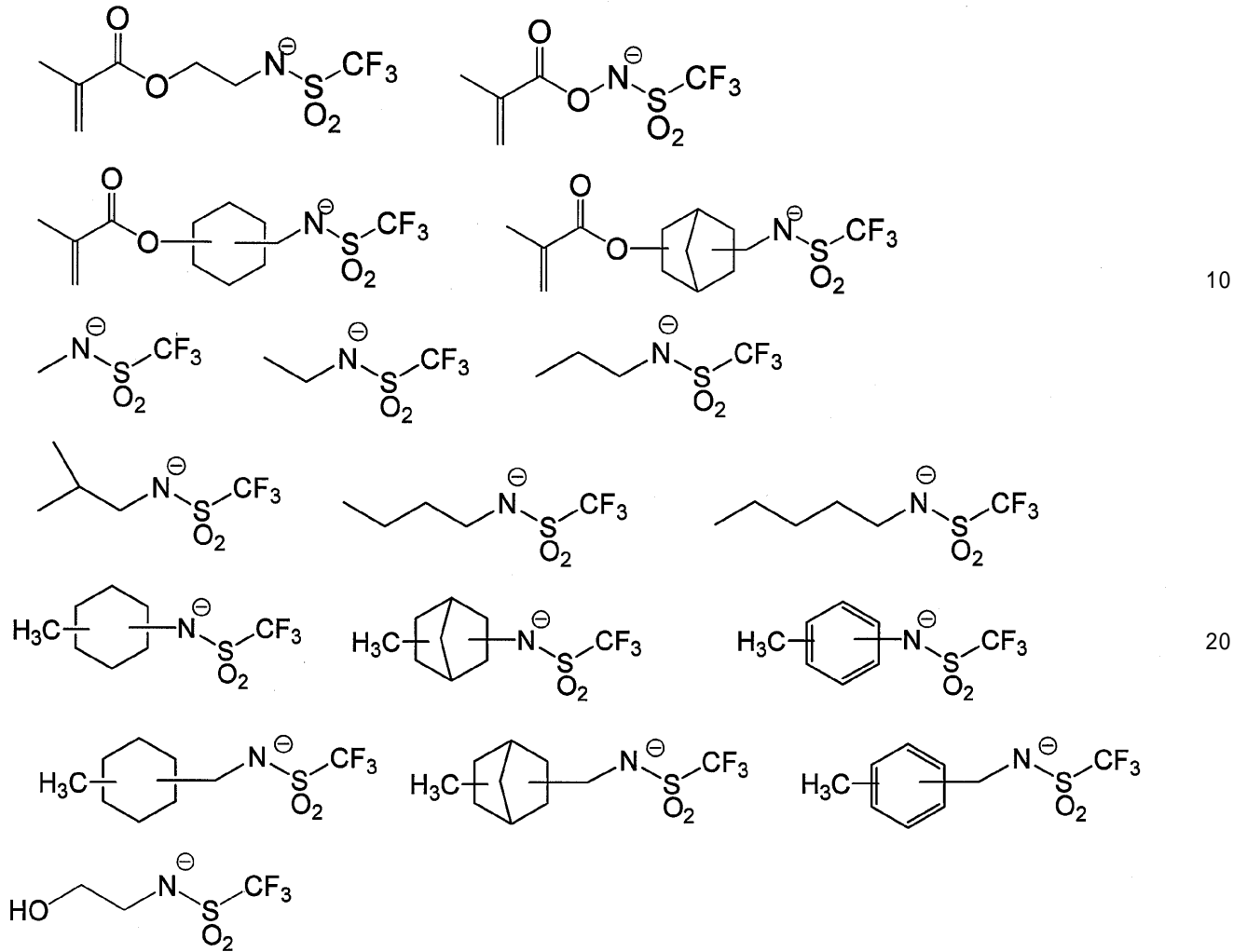
【 0 1 7 0 】

【 化 4 6 】



【 0 1 7 1 】

【化 4 7】



【0172】

30

・カチオン部

式(d1-3)中、 M^+ は、前記式(d1-1)中の M^+ と同様である。

(d1-3)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。

【0173】

(D1)成分は、上記(d1-1)~(d1-3)成分のいずれか1種のみを含有していてもよく、2種以上を組み合わせ含有していてもよい。

(d1-1)~(d1-3)成分の合計の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5~10.0質量部であることが好ましく、0.5~8.0質量部であることがより好ましく、1.0~5.0質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得られる。前記範囲の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。

40

【0174】

{(D1)成分の製造方法}

本発明における(d1-1)成分、(d1-2)成分の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。

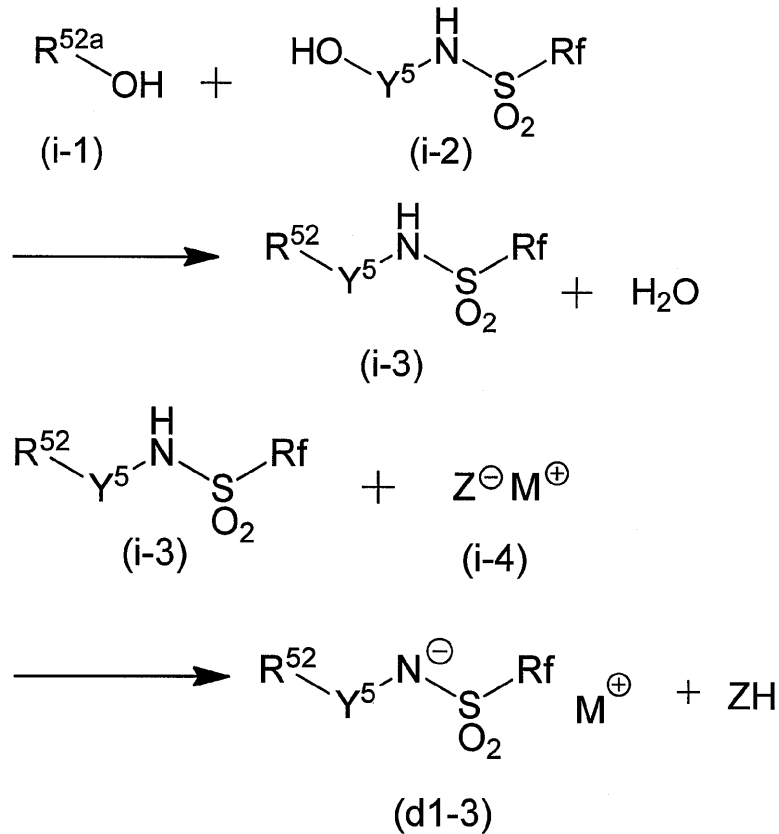
また、(d1-3)成分の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、前記式(d1-3)中の R^{52} が、 Y^5 と結合する末端に酸素原子を有する基である場合、下記一般式(i-1)で表される化合物(i-1)と、下記一般式(i-2)で表される化合物(i-2)とを反応させることにより、下記一般式(i-3)で表される化合物(i-

50

3)を得、化合物(i-3)と、所望のカチオン M^+ を有する Z^-M^+ (i-4)とを反応させることにより、一般式(d1-3)で表される化合物(d1-3)が製造される。

【0175】

【化48】



10

20

[式中、 R^{52} 、 Y^5 、 Rf 、 M^+ は、それぞれ、前記一般式(d1-3)中の R^{52} 、 Y^5 、 Rf 、 M^+ と同じである。 R^{52a} は R^{52} から末端の酸素原子を除いた基であり、 Z^- は対アニオンである。]

30

【0176】

まず、化合物(i-1)と化合物(i-2)とを反応させ、化合物(i-3)を得る。

式(i-1)中、 R^{52} は前記同様であり、 R^{52a} は前記 R^{52} から末端の酸素原子を除いた基である。式(i-2)中、 Y^5 、 Rf は前記同様である。

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

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

40

【0177】

上記反応における酸触媒は、特に限定されるものではなく、例えばトルエンスルホン酸等が挙げられ、その使用量は化合物(i-2)1モルに対して0.05~5モル程度が好ましい。

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

上記反応における化合物(i-2)の使用量は、通常、化合物(i-1)1モルに対し

50

て 0.5 ~ 5 モル程度が好ましく、0.8 ~ 4 モル程度がより好ましい。

【0178】

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

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

【0179】

次いで、得られた化合物(i-3)と、化合物(i-4)とを反応させ、化合物(d1-3)を得る。

式(i-4)中、M⁺は前記同様であり、Z⁻は対アニオンである。

化合物(i-3)と化合物(i-4)とを反応させ、化合物(d1-3)を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、適当なアルカリ金属水酸化物の存在下で、化合物(i-3)を適当な有機溶媒及び水に溶解し、化合物(i-4)を添加して攪拌により反応させることにより実施できる。

【0180】

上記反応におけるアルカリ金属水酸化物は、特に限定されるものではなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、その使用量は化合物(i-3)1モルに対して0.3~3モル程度が好ましい。

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

上記反応における化合物(i-4)の使用量は、通常、化合物(i-3)1モルに対して0.5~5モル程度が好ましく、0.8~4モル程度がより好ましい。

【0181】

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

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

反応終了後、反応液中の化合物(d1-3)を単離、精製してもよい。単離、精製には、従来公知の方法が利用でき、たとえば濃縮、溶媒抽出、蒸留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等をいずれか単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせることで用いることができる。

【0182】

上記のようにして得られる化合物(d1-3)の構造は、¹H-核磁気共鳴(NMR)スペクトル法、¹³C-NMRスペクトル法、¹⁹F-NMRスペクトル法、赤外線吸収(IR)スペクトル法、質量分析(MS)法、元素分析法、X線結晶回折法等の一般的な有機分析法により確認できる。

【0183】

(D2)成分)

(D2)成分としては、(B)成分に対して相対的に塩基性となる化合物であり、酸拡散制御剤として作用するものであり、且つ(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。たとえば脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられ、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

【0184】

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。

10

20

30

40

50

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

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、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。

【0185】

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。

【0186】

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）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。

【0187】

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

【0188】

(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。

【0189】

(D)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。

本発明のレジスト組成物が(D)成分を含有する場合、(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.1～15質量部であることが好ましく、0.3～12質量部であることがより好ましく、0.5～10質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、ポジ型レジスト組成物とした際、ラフネス等のリソグラフィ特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。前記範囲の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 1 9 0 】

〔 (E) 成分 〕

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

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

リンのオキソ酸としては、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。

【 0 1 9 1 】

〔 (F) 成分 〕

本発明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、フッ素添加剤(以下「(F)成分」という。)を含有していてもよい。(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(f 1 - 1)で表される構成単位(f 1)を有する重合体が挙げられる。かかる重合体としては、構成単位(f 1)のみからなる重合体(ホモポリマー)；下記式(f 1)で表される構成単位と、前記構成単位(a 1)との共重合体；下記式(f 1)で表される構成単位と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a 1)との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式(f 1)で表される構成単位と共重合される前記構成単位(a 1)としては、前記式(a 1 - 1)で表される構成単位(より好ましくは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)、又は(a 1 - 2 1)で表される構成単位が好ましい。

【 0 1 9 2 】

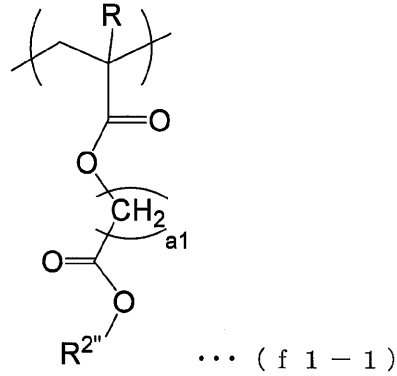
10

20

30

40

【化 4 9】



10

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

【0193】

式 (f1-1) 中、 $R^{2''}$ はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基 (好ましくは直鎖状のアルキル基) の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換された基が挙げられる。

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

20

式 (f1-1) 中、 a_1 は 1 ~ 5 の整数であって、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

式 (f1-1) 中、R は前記同様である。R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

(F) 成分の質量平均分子量 (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と、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

30

(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。

【0194】

(F) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(F) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 10 質量部の割合で用いられる。

【0195】

本発明の溶剤現像ネガ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、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。

40

【0196】

[(S)成分]

本発明の溶剤現像ネガ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。

(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

50

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。

10

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。

20

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。

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。

30

【0197】

本発明のレジスト組成物によれば、有機系現像液を用いた溶剤現像ネガ型プロセスにおいて、ELマージン等のリソグラフィー特性に優れ、ディフェクトが低減されたレジストパターンを形成することができる。

上記効果が得られる理由は明らかではないが、本発明の（A1）成分が有する構成単位（a0-1）が、露光部において開環重合する架橋成分として機能することで、現像液によるパターン部の膜減りが低減されると考えられる。また、露光部において該構成単位（a0-1）の重合により、（A1）成分の分子量が増大し、現像液への溶解性が低下する一方、未露光部では分子量変化及び現像液への溶解性変化が起こらないため、露光部と未露光部との溶解コントラストをより向上させることができ、リソグラフィー特性が向上すると考えられる。

40

加えて、本発明では、架橋能を有する基が構成単位（a0-1）として基材成分中に含有されることで、基材成分とは別途に低分子化合物の架橋剤成分を添加した場合と比べて、架橋能を有する基のレジスト膜中の拡散を適度に制御することができ、LWR等のリソグラフィー特性やパターン形状が良好となると推察される。

【0198】

また、本発明のレジスト組成物が含有する構成単位（a0-2）は、その環式基の極性が低い。そのため、構成単位（a0-2）を有する（A1）成分は、露光前において有機系現像液への溶解性が良好なものとなり、未露光部において該（A1）成分を有するレジ

50

スト膜が有機系現像液に良好に溶解するため、リソグラフィ特性が向上すると考えられる。

【0199】

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、より具体的には、たとえば以下の様にして行うことができる。

まず支持体上に、前記溶剤現像ネガ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理を、たとえば80～150の温度条件にて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。該レジスト膜を、有機系現像液を用いて現像処理した後、好ましくは有機溶剤を含有するリンス液を用いてリンス処理し、乾燥を行う。

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。

また、場合によっては、現像処理、リンス処理または超臨界流体による処理の後、残存する有機溶剤を除去するために、ベーク（ポストベーク）処理を行ってもよい。

【0200】

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。

【0201】

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。

【0202】

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

10

20

30

40

50

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、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、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。

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。

【0203】

現像に用いる有機系溶剤が含有する有機溶剤としては、基材成分（A）（露光前の基材成分（A））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、ニトリル系溶剤等が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。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。

【0204】

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。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、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤は、炭化水素からなり、置換基（水素原子および炭化水素基以外の基または原子）を有さない炭化水素溶剤である。

【0205】

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、 ϵ -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。

【0206】

10

20

30

40

50

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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、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

20

30

40

50

【0207】

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。

有機系現像液には、添加剤として、必要に応じて公知の界面活性剤を配合することができる。

【0208】

有機系現像液を用いた現像処理は、公知の現像方法によって実施でき、該方法としてはたとえば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、支持体表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している支持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

【0209】

上記現像処理の後、乾燥を行う前に、有機溶剤を含有するリンス液を用いてリンス処理することができる。リンスを行うことにより、良好なパターン形成ができる。

リンス液に用い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。

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。

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。

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、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。

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あり実施でき、該方法としてはたとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出しつづける方法(回転塗布法)、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、支持体表面にリンス液を噴霧する方法(スプレー法)等が挙げられる。

【実施例】

【0210】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0211】

[実施例1、比較例1~3]

表1に示す各成分を混合して溶解し、溶剤現像ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0212】

【表1】

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(F) 成分	(S) 成分	残膜	EL マージン (%)
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3.5]	(F)-1 [4]	(S)-1 [2700]	○	6.33
比較例 1	(A)-2 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3.5]	(F)-1 [4]	(S)-1 [2700]	△	3.12
比較例 2	(A)-3 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3.5]	(F)-1 [4]	(S)-1 [2700]	○	5.18
比較例 3	(A)-4 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3.5]	(F)-1 [4]	(S)-1 [2700]	×	4.12
比較例 4	(A)-5 [100]	(B)-1 [6]	(D)-1 [3.5]	(F)-1 [4]	(S)-1 [2700]	×	5.18

【0213】

表1中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(A)-1: 下記高分子化合物(A)-1 [Mw = 10000、Mw/Mn = 1.61、1/m/n/o/p = 20/30/20/10/20(モル比)]。

(A) - 2 : 下記高分子化合物 (A) - 2 [$M_w = 10000$ 、 $M_w / M_n = 1.61$ 、 $l / m / n / o = 25 / 35 / 25 / 15$ (モル比)]。

(A) - 3 : 下記高分子化合物 (A) - 3 [$M_w = 10000$ 、 $M_w / M_n = 1.61$ 、 $l / m / n / o / p = 20 / 30 / 20 / 10 / 20$ (モル比)]。

(A) - 4 : 下記高分子化合物 (A) - 4 [$M_w = 10000$ 、 $M_w / M_n = 1.61$ 、 $l / m / n / o = 25 / 35 / 25 / 15$ (モル比)]。

(A) - 5 : 下記高分子化合物 (A) - 5 [$M_w = 10000$ 、 $M_w / M_n = 1.61$ 、 $l / m / n / o / p = 30 / 10 / 40 / 10 / 10$ (モル比)]。

(B) - 1 : 下記化合物 (B) - 1。

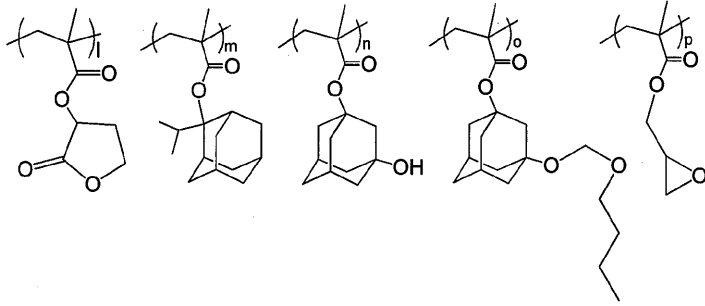
(D) - 1 : 下記化合物 (D) - 1。

(F) - 1 : 下記高分子化合物 (F) - 1。

(S) - 1 : P G M E A / シクロヘキサノン : 9 / 1 (質量比) の混合溶剤。

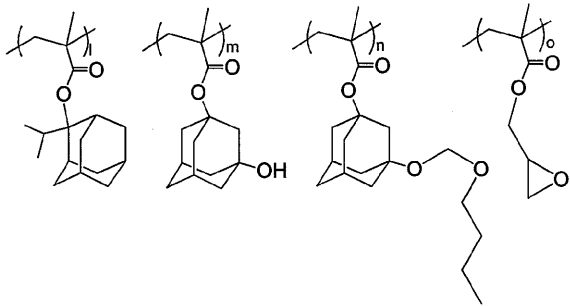
【 0 2 1 4 】

【化 5 0】

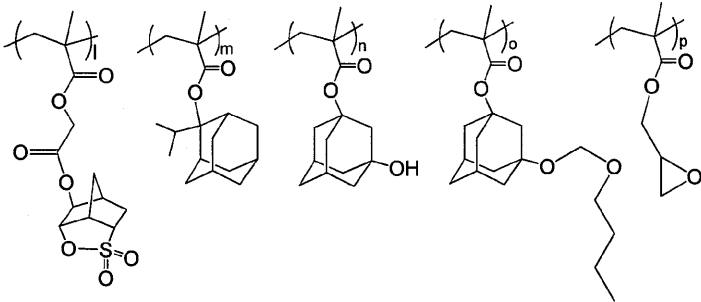


(A) - 1

10

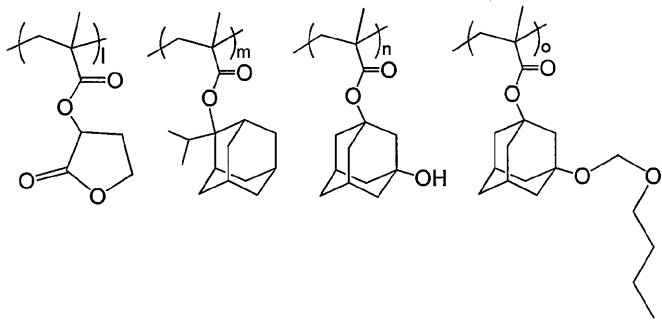


(A) - 2



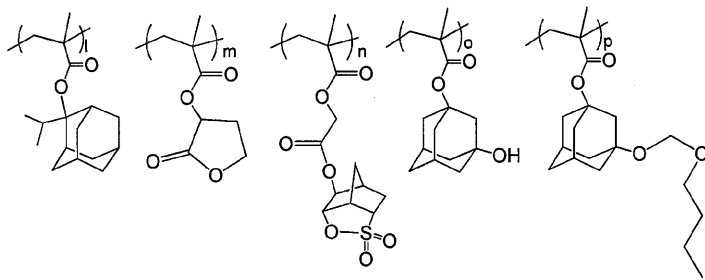
... (A) - 3

20



(A) - 4

30

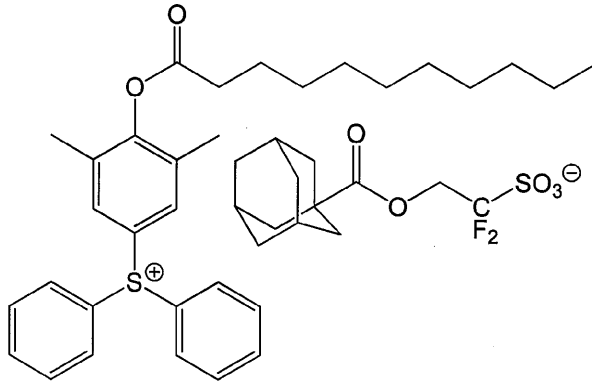


(A) - 5

40

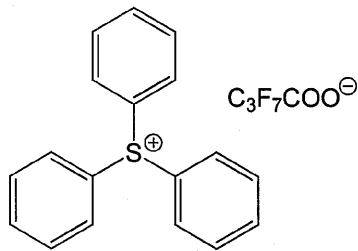
【 0 2 1 5 】

【化 5 1】

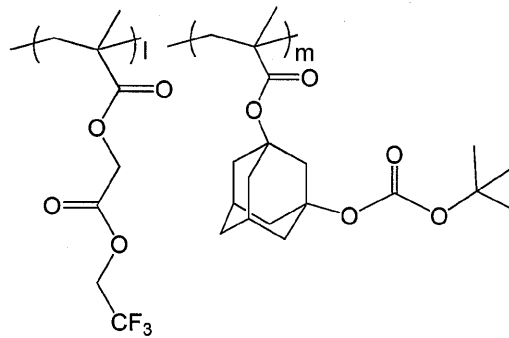


… (B) - 1

10



(D) - 1



(F) - 1

20

【 0 2 1 6 】

[レジストパターンの形成・残膜特性評価]

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリューワサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。

30

そして、該有機系反射防止膜上に、各例のレジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で105、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。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07, Cross pole (in/out)=0.97/0.78) with XY-Polarizationにより、ArFエキシマレーザーを、ハーフトーンマスクを介して選択的に照射した。そして、85、60秒間のPEB処理を行い、さらに23にて酢酸ブチルで13秒間現像処理を行い、さらに23にて酢酸ブチルで13秒間現像処理を行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても前記レジスト膜に、スペース幅50nm、ピッチ150nmの1:2ラインアンドスペース（LS）パターンを形成した。

40

【 0 2 1 7 】

[残膜特性評価]

上記のようにして形成された1:2LSパターンのパターン部において、現像後の膜厚を測定し、以下の基準に従って残膜特性の評価を行った。結果を表1に併記する。

○：現像後膜厚が80nm以上。

△：現像後膜厚が70nm以上、80nm未満。

×：現像後膜厚が70nm未満。

【 0 2 1 8 】

[露光余裕度（ELマージン）の評価]

50

前記 E o p で L S パターンのラインがターゲット寸法（スペース幅 5 0 n m ）の ± 5 %（4 7 . 5 n m ~ 5 2 . 5 n m ）の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式により E L マージン（単位：%）を求めた。その結果を表 1 に示す。

$$E L \text{ マージン} (\%) = (| E 1 - E 2 | / E O P) \times 1 0 0$$

E 1 : ライン幅 4 7 . 5 n m の L S パターンが形成された際の露光量 (m J / c m ²)

E 2 : ライン幅 5 2 . 5 n m の L S パターンを形成された際の露光量 (m J / c m ²)

なお、E L 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。

【 0 2 1 9 】

上記の結果から、本発明に係る実施例 1 のレジスト組成物は、比較例 1 ~ 4 のレジスト組成物に比べて、E L マージン等のリソグラフィ特性、及びディフェクト低減能に優れることが確認できた。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 浩太郎
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 岩澤 裕太
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 先崎 尊博
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

Fターム(参考) 2H125 AE13P AF17P AF18P AF38P AF41P AH05 AH13 AH17 AH23 AH24
AJ12X AJ14X AJ64X AJ65X AJ69X CA12 CB09 CC01 CC15 FA03
FA05
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA02R BA03P BA05Q BA06Q BA11Q BA11R BA15Q
BA15R BA22P BA22R BC02R BC03R BC04R BC08R BC09R BC12R BC53P
BC53Q BC54P BC60Q BC83R BC84R CA03 CA05 DA01 DA04 JA38
5F146 LA12