

(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2010-2870

(P2010-2870A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(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 220/22 (2006.01)	C08F 220/22	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 103 頁)

(21) 出願番号	特願2008-163861 (P2008-163861)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成20年6月23日 (2008. 6. 23)		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	塩野 大寿 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】 液浸露光用レジスト組成物、レジストパターン形成方法、含フッ素高分子化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 液浸露光用として好適なレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、および当該レジスト組成物に用いる添加剤として有用な含フッ素高分子化合物の提供。

【解決手段】 塩基解離性基を有する構成単位 (f 1) および特定構造で表される構成単位 (f 2) を有する含フッ素高分子化合物 (F)、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有する液浸露光用レジスト組成物。

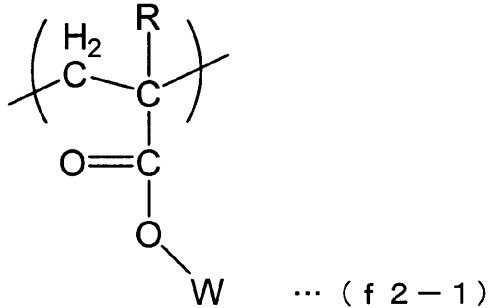
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩基解離性基を有する構成単位 (f 1) および下記一般式 (f 2 - 1) で表される構成単位 (f 2) を有する含フッ素高分子化合物 (F)、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有する液浸露光用レジスト組成物。

【化 1】

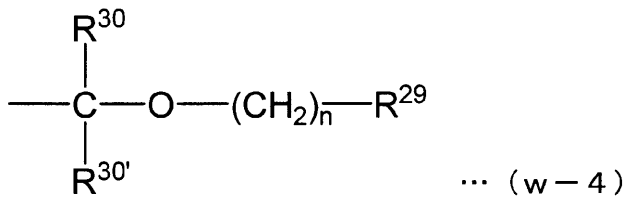
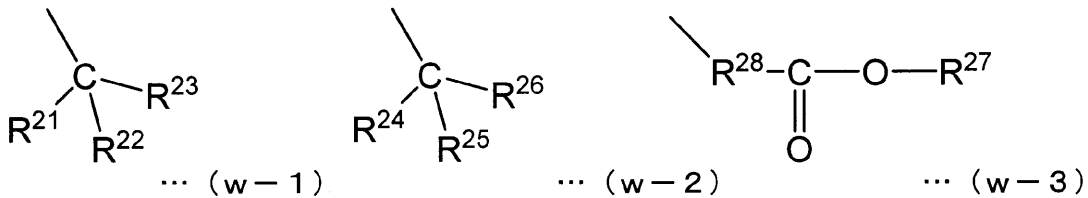


10

[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であり；W は下記一般式 (w - 1) ~ (w - 4) のいずれかにより表される基である。]

20

【化 2】



30

[式 (w - 1) 中、R²¹ は炭素数 2 以上のアルキル基であり、R²² および R²³ は相互に結合して炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。式 (w - 2) 中、R²⁴ は炭素数 3 以上の分岐鎖状のアルキル基であり、R²⁵ および R²⁶ は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。式 (w - 3) 中、R²⁷ は酸解離性溶解抑制基であり、R²⁸ は 2 価の連結基である。式 (w - 4) 中、R²⁹ は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、R³⁰ および R^{30'} 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、R²⁹ および R³⁰ が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。]

40

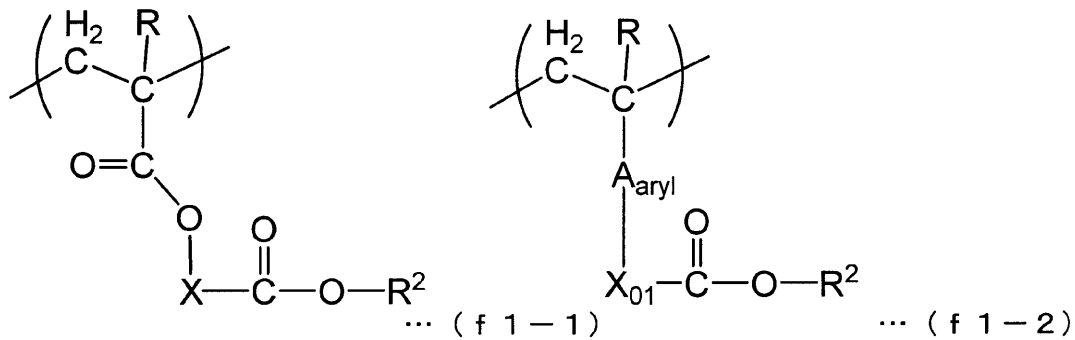
【請求項 2】

前記塩基解離性基がフッ素原子を含む請求項 1 に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 3】

前記構成単位 (f 1) が、下記一般式 (f 1 - 1) または (f 1 - 2) で表される構成単位である請求項 1 または 2 に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【化 3】



10

【式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、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；Xは二価の有機基であり、A_{aryl}は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基であり、X₀₁は単結合または二価の連結基であり、R²はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基である。】

【請求項 4】

ポジ型レジスト組成物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物。

20

【請求項 5】

前記基材成分 (A) が、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 (A1) である請求項 4 に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 6】

前記樹脂成分 (A1) が、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 (a1) を有する請求項 5 に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 7】

前記樹脂成分 (A1) 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 (a2) を有する請求項 6 に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 8】

前記樹脂成分 (A1) が、さらに、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 (a3) を有する請求項 6 または 7 に記載の液浸露光用レジスト組成物。

30

【請求項 9】

さらに、含窒素有機化合物 (D) を含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物。

【請求項 10】

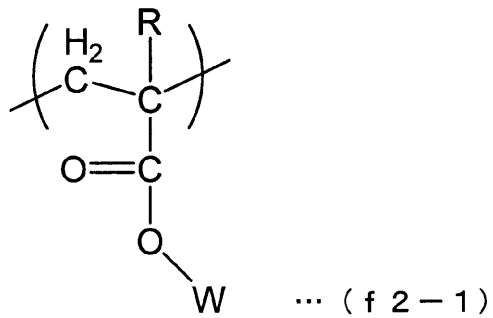
支持体上に、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の液浸露光用レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

40

【請求項 11】

塩基解離性基を有する構成単位 (f1) および下記一般式 (f2-1) で表される構成単位 (f2) を有する含フッ素高分子化合物。

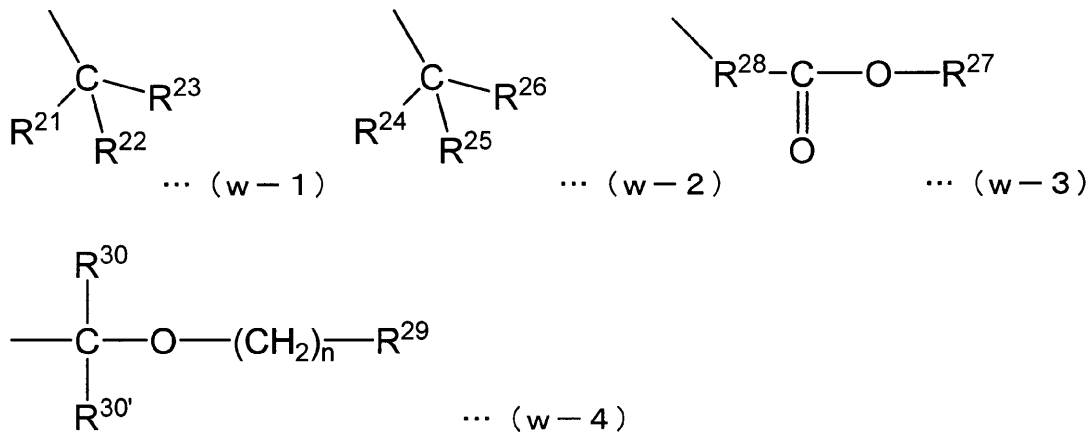
【化 4】



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であり；W は下記一般式 (w - 1) ~ (w - 4) のいずれかにより表される基である。]

【化 5】



20

[式 (w - 1) 中、R²¹ は炭素数 2 以上のアルキル基であり、R²² および R²³ は相互に結合して炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。式 (w - 2) 中、R²⁴ は炭素数 3 以上の分岐鎖状のアルキル基であり、R²⁵ および R²⁶ は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。式 (w - 3) 中、R²⁷ は酸解離性溶解抑制基であり、R²⁸ は 2 価の連結基である。式 (w - 4) 中、R²⁹ は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、R³⁰ および R^{30'} 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、R²⁹ および R³⁰ が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。]

30

【請求項 1 2】

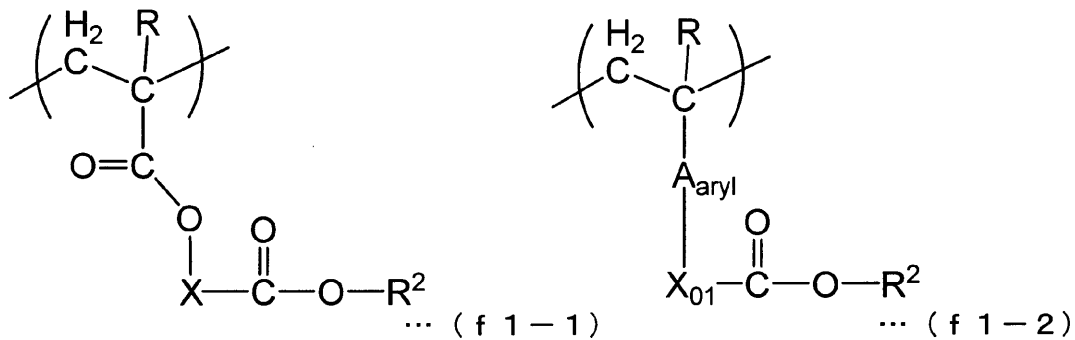
前記塩基解離性基がフッ素原子を含む請求項 1 1 に記載の含フッ素高分子化合物。

【請求項 1 3】

前記構成単位 (f 1) が、下記一般式 (f 1 - 1) または (f 1 - 2) で表される構成単位である請求項 1 1 または 1 2 に記載の含フッ素高分子化合物。

40

【化6】



10

[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、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；Xは二価の有機基であり、A_{aryl}は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基であり、X₀₁は単結合または二価の連結基であり、R²はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基である。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、液浸露光（Liquid Immersion Lithography）用レジスト組成物、該液浸露光用レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、および液浸露光用レジスト組成物用の添加剤として有用な含フッ素化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、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。

半導体素子の微細化に伴い、露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高NA）化が進み、現在では193nmの波長を有するArFエキシマレーザーを光源とするNA=0.84の露光機が開発されている。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、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ベース樹脂と、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が用いられている。

30

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。

40

ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸と、2位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリル酸エステル」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、1位に水素原子が結合したアクリレートと、2位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。

【0003】

解像性の更なる向上のための手法の1つとして、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体（液浸媒体）を介在させて露光（浸漬露光）を行うリソグラフィ法、所謂、液浸リソグラフィ（Liquid Immersion Lithog

50

r a p h y。以下、液浸露光ということがある。)が知られている(たとえば、非特許文献1参照)。

液浸露光によれば、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様の高解像性を達成でき、しかも焦点深度幅の低下もないといわれている。また、液浸露光は既存の露光装置を用いて行うことができる。そのため、液浸露光は、低コストで、高解像性で、かつ焦点深度幅にも優れるレジストパターンの形成を実現できると予想され、多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも、解像度等のリソグラフィ特性的にも、半導体産業に多大な効果を与えるものとして大変注目されている。

液浸露光はあらゆるパターン形状の形成において有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることも可能であるとされている。現在、液浸露光技術としては、主に、ArFエキシマレーザーを光源とする技術が活発に研究されている。また、現在、液浸媒体としては、主に水が検討されている。

【0004】

近年、含フッ素化合物について、その撥水性、透明性等の特性が着目され、様々な分野での研究開発が活発に行われている。たとえばレジスト材料分野では、現在、ポジ型の化学増幅型レジストのベース樹脂として用いるために、含フッ素高分子化合物に、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基等の酸不安定性基を導入することが行われている。しかし、かかるフッ素系高分子化合物をポジ型レジスト組成物のベース樹脂として用いた場合、露光後にアウトガスが多く生成したり、ドライエッチングガスへの耐性(エッチング耐性)が充分でなかったり等の欠点がある。

最近、エッチング耐性に優れた含フッ素高分子化合物として、環状炭化水素基を含有する酸不安定性基を有する含フッ素高分子化合物が報告されている(たとえば、非特許文献2参照)。また、液浸露光用レジスト組成物において、レジスト膜に撥水性を付与するため含フッ素高分子化合物が報告されている(たとえば、非特許文献3参照)。

【非特許文献1】プロシーディングスオブエスピーアイ(Proceedings of SPIE)、第5754巻、第119-128頁(2005年)。

【非特許文献2】プロシーディングスオブエスピーアイ(Proceedings of SPIE)、第4690巻、第76-83頁(2002年)。

【非特許文献3】ジャーナルオブフォトポリマーサイエンスアンドテクノロジー(Journal of Photopolymer. Sci. Technol.)、第19巻、No. 4、第565-568頁(2006年)。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

液浸露光においては、通常のリソグラフィ特性(感度、解像性、エッチング耐性等)に加えて、液浸露光技術に対応した特性を有するレジスト材料が求められる。例えば、液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質の液浸溶媒中への溶出(物質溶出)が生じる。物質溶出は、レジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィ特性を悪化させる。この物質溶出の量は、レジスト膜表面の特性(例えば親水性・疎水性等)の影響を受けるため、例えばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減され得る。また、液浸媒体が水である場合において、非特許文献1に記載されているようなスキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合には、液浸媒体がレンズの移動に追従して移動する水追従性が求められる。水追従性が低いと、露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。この水追従性は、レジスト膜の疎水性を高める(疎水化する)ことによって向上すると考えられる。

このように、レジスト膜表面の疎水性を高めることにより、物質溶出の低減や水追従性の向上等の、液浸露光技術に特有の問題を解決することができると考えられる。しかしながら、単にレジスト膜を疎水化しても、リソグラフィ特性等に対する悪影響がみられる

。たとえば、レジスト膜の疎水性が高まると、アルカリ現像後、形成されるレジストパターンの表面に欠陥（ディフェクト）が発生しやすくなるという問題がある。「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、現像後のレジスト膜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、残渣物等である。

浸漬露光時には疎水性であって、現像時には親水性となる特性を有する材料であれば、これらの問題を解決することができるのではないかと推測される。しかし、このような特性を備える材料は、ほとんど知られていないのが現状である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、液浸露光用として好適なレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、および当該レジスト組成物に用いる添加剤として有用な含フッ素高分子化合物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】

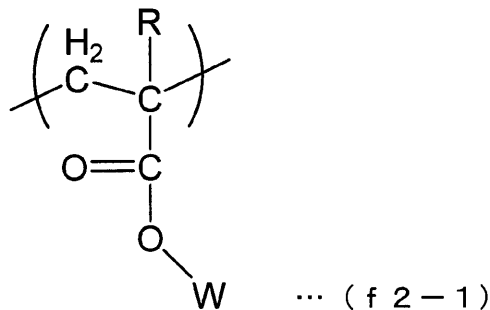
【0006】

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、本発明の第一の態様は、塩基解離性基を有する構成単位（f1）および下記一般式（f2-1）で表される構成単位（f2）を有する含フッ素高分子化合物（F）、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有する液浸露光用レジスト組成物である。

【0007】

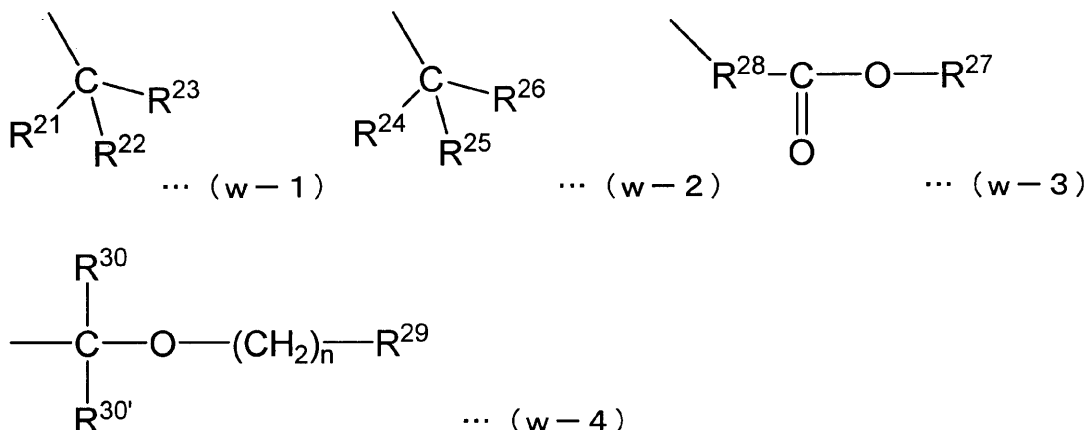
【化1】



〔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；Wは下記一般式（w-1）～（w-4）のいずれかにより表される基である。〕

【0008】

【化2】



10

20

30

40

50

[式(w-1)中、 R^{21} は炭素数2以上のアルキル基であり、 R^{22} および R^{23} は相互に結合して炭素数7以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。式(w-2)中、 R^{24} は炭素数3以上の分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{25} および R^{26} は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。式(w-3)中、 R^{27} は酸解離性溶解抑制基であり、 R^{28} は2価の連結基である。式(w-4)中、 R^{29} は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基であり、 n は0~3の整数であり、 R^{30} および $R^{30'}$ 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、 R^{29} および R^{30} が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。]

【0009】

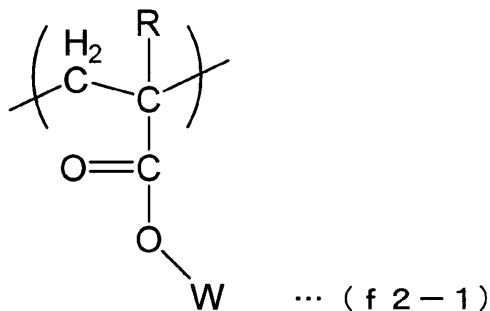
本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様の液浸露光用レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

10

本発明の第三の態様は、塩基解離性基を有する構成単位(f1)および下記一般式(f2-1)で表される構成単位(f2)を有する含フッ素高分子化合物である。

【0010】

【化3】



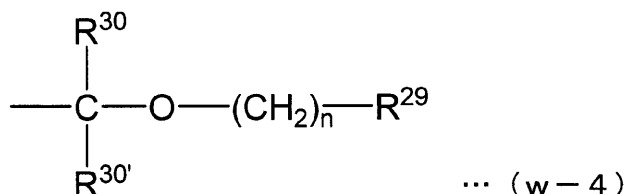
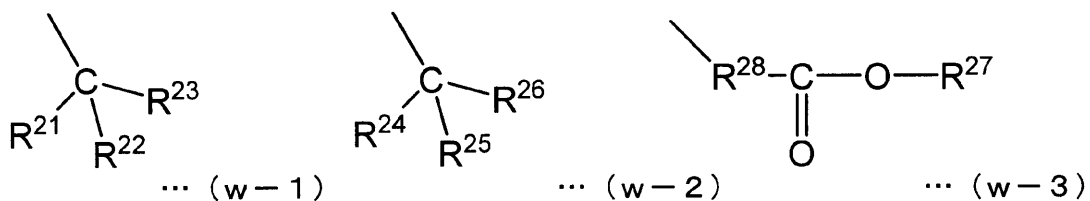
20

[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；Wは下記一般式(w-1)~(w-4)のいずれかにより表される基である。]

【0011】

30

【化4】



40

[式(w-1)中、 R^{21} は炭素数2以上のアルキル基であり、 R^{22} および R^{23} は相互に結合して炭素数7以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。式(w-2)中、 R^{24} は炭素数3以上の分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{25} および R^{26} は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。式(w-3)中、 R^{27} は酸解離性溶解抑制基であり、 R^{28} は2価の連結基である。式(w-4)中、 R^{29} は直鎖状もしくは分岐鎖状のアル

50

キル基または脂肪族環式基であり、 n は0～3の整数であり、 R^{30} および $R^{30'}$ 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、 R^{29} および R^{30} が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。]

【0012】

本明細書および本特許請求の範囲において、「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。

「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。

「低級アルキル基」は、炭素数1～5のアルキル基である。

「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。

「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。

「構成単位」とは、高分子化合物（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。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、液浸露光用として好適なレジスト組成物、当該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法、および当該レジスト組成物に用いる添加剤として有用な含フッ素高分子化合物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

液浸露光用レジスト組成物

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、塩基解離性基を有する構成単位（ $f1$ ）および下記一般式（ $f2-1$ ）で表される構成単位（ $f2$ ）を有する含フッ素高分子化合物（ F ）（以下、（ F ）成分という。）、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分（ A ）（以下、（ A ）成分という。）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。

かかるレジスト組成物においては、露光により（ B ）成分から酸が発生すると、該酸の作用により（ A ）成分のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する。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形成されるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する一方、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。そのため、これをアルカリ現像することによりレジストパターンが形成される。

【0015】

<（ F ）成分>

[構成単位（ $f1$ ）]

構成単位（ $f1$ ）における「塩基解離性基」とは、塩基の作用により解離しうる有機基である。塩基としては、一般的にリソグラフィ分野において用いられているアルカリ現像液が挙げられる。すなわち、「塩基解離性基」は、アルカリ現像液（たとえば、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ $TMAH$ ）水溶液（23））の作用により解離する基である。

塩基解離性基は、アルカリ現像液の作用により加水分解が生じることにより解離する。そのため、該塩基解離性基が解離すると同時に親水基が形成され、（ F ）成分の親水性が高まり、アルカリ現像液に対する親和性が向上する。

塩基解離性基としては、上記定義に該当する有機基であれば特に限定されるものではなく、フッ素原子を含むものであってもよく、フッ素原子を含まないものであってもよい。構成単位（ $f1$ ）中の塩基解離性基以外の部位にフッ素原子が含まれていない場合には、

フッ素原子を含む塩基解離性基であることを要する。一方、構成単位 (f 1) 中の塩基解離性基以外の部位にフッ素原子が含まれている場合には、フッ素原子を含む塩基解離性基であってもよく、フッ素原子を含まない塩基解離性基であってもよい。

なお、フッ素原子を含む塩基解離性基は、塩基解離性基における水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基をいう。

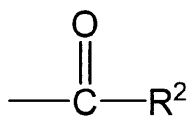
【 0 0 1 6 】

構成単位 (f 1) において、塩基解離性基はフッ素原子を含むことが好ましい。特に、構成単位 (f 1) 中に含まれるフッ素原子が、塩基解離性基のみに存在することが好ましい。塩基解離性基がフッ素原子を含む場合、アルカリ現像液の作用により該塩基解離性基が解離した際、フッ素原子も構成単位 (f 1) から解離するため、アルカリ現像液に対する親和性がより高くなる。

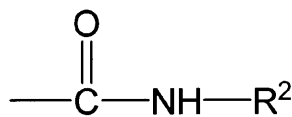
フッ素原子を含む塩基解離性基の具体例としては、たとえば、下記一般式 (I I - 1) ~ (I I - 4) で表される基が挙げられる。本発明において、塩基解離性基は、下記一般式 (I I - 1) ~ (I I - 4) で表される基からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、本願発明の効果に優れ、かつ合成が容易である点から、下記一般式 (I I - 1) または (I I - 4) で表される基が特に好ましい。

【 0 0 1 7 】

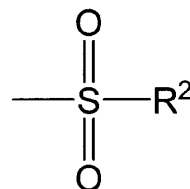
【 化 5 】



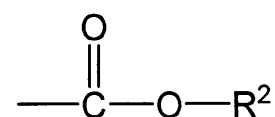
(II-1)



(II-2)



(II-3)



(II-4)

[式中、R² はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基である。]

【 0 0 1 8 】

式 (I I - 1) ~ (I I - 4) 中、R² はフッ素原子を有する有機基である。「有機基」は、少なくとも 1 つの炭素原子を含む基である。

R² の構造は、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であることが好ましい。

R² において、有機基の炭素数は 1 ~ 20 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 15 であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 10 が特に好ましく、1 ~ 5 が最も好ましい。

R² は、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから、フッ素化率が 25% 以上であることが好ましく、50% 以上であることがより好ましく、60% 以上であることが特に好ましい。「フッ素化率」は、当該有機基における (水素原子およびフッ素原子の合計数) に対する (フッ素原子数) の割合 (%) である。

【 0 0 1 9 】

R² としては、たとえば、置換基を有していてもよいフッ素化炭化水素基が好ましく挙げられる。

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が、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を有さない炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、飽和、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。

すなわち、R² としては、フッ素化飽和炭化水素基またはフッ素化不飽和炭化水素基であることが好ましく、フッ素化飽和炭化水素基、すなわちフッ素化アルキル基であることが特に好ましい。

フッ素化アルキル基としては、下記に挙げる無置換のアルキル基の水素原子の一部また

10

20

30

40

50

は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。フッ素化アルキル基は、無置換の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基であってもよく、無置換のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換された基（パーフルオロアルキル基）であってもよい。

【 0 0 2 0 】

無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、また、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組み合わせであってもよい。

無置換の直鎖状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 が好ましく、炭素数 1 ~ 8 がより好ましい。具体的には、たとえば、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、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デカニル基等が挙げられる。

無置換の分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 10 が好ましく、炭素数 3 ~ 8 がより好ましい。分岐鎖状のアルキル基としては、第 3 級アルキル基が好ましい。

無置換の環状のアルキル基としては、例えば、モノシクロアルカン、また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のポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のモノシクロアルキル基；アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等のポリシクロアルキル基などが挙げられる。

無置換の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基と環状アルキル基との組み合わせとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に置換基として環状のアルキル基が結合した基、環状のアルキル基に置換基として直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が結合した基等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

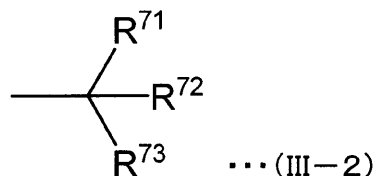
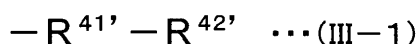
フッ素化炭化水素基が有していてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

R² において、フッ素化アルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましい。特に、下記一般式 (I I I - 1) または (I I I - 2) で表される基が好ましく、中でも、式 (I I I - 1) で表される基が好ましい。

【 0 0 2 3 】

【 化 6 】



[式 (I I I - 1) 中、R^{41'} は無置換の炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基であり、R^{42'} は炭素数 1 ~ 9 のフッ素化アルキル基である。但し、R^{41'} と R^{42'} との炭素数の合計は 10 以下である。また、式 (I I I - 2) 中、R⁷¹ ~ R⁷³ 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り、R⁷¹ ~ R⁷³ の少なくとも 1 つはフッ素原子を有するアルキル基である。]

【 0 0 2 4 】

式 (I I I - 1) 中、R^{41'} のアルキレン基は、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。また、その炭素数は 1 ~ 5 が好ましい。

R^{41} 、としては、特に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

R^{42} 、としては、炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状の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。なかでも、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基が好ましい。

式(I I I - 2)中、 $R^{71} \sim R^{73}$ のアルキル基としては、エチル基またはメチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。 $R^{71} \sim R^{73}$ のアルキル基のうち、いずれか1つがフッ素化アルキル基であればよく、全てがフッ素化アルキル基で合っても良い。

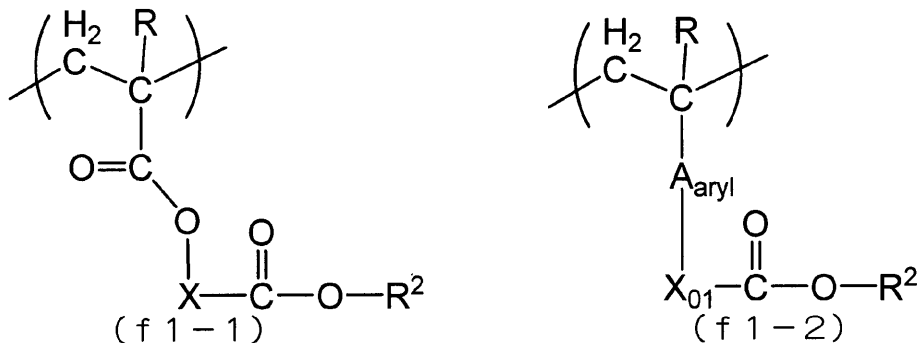
【0025】

構成単位(f 1)の好適なものとしては、たとえば、下記一般式(f 1 - 1)または(f 1 - 2)で表される構成単位が挙げられる。

10

【0026】

【化7】



20

[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、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；Xは二価の有機基であり、 A_{aryl} は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基であり、 X_{01} は単結合または二価の連結基であり、 R^2 はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基である。]

【0027】

式(f 1 - 1)または(f 1 - 2)中、 R^2 は前記と同じである。式(f 1 - 1)または(f 1 - 2)において、 R^2 としては、フッ素化炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、炭素数1～5のフッ素化アルキル基がさらに好ましく、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が特に好ましい。

30

Rにおける低級アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、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、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「低級アルキル基」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。

40

本発明において、R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より好ましい。

【0028】

一般式(f 1 - 1)中、Xは、二価の有機基である。

Xは酸解離性部位を有していても良いし、有していなくても良い。「酸解離性部位」とは、当該有機基内における、露光により発生する酸が作用して解離する部位をいう。Xが酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

Xとしては、置換基を有していてもよい炭化水素基、ヘテロ原子を含む基等が好適なも

50

のとして挙げられる。

該炭化水素基が「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。

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。

また、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。

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。

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8がより好ましく、1～5がさらに好ましく、1～2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[$-CH_2-$]、エチレン基[$-(CH_2)_2-$]、トリメチレン基[$-(CH_2)_3-$]、テトラメチレン基[$-(CH_2)_4-$]、ペンタメチレン基[$-(CH_2)_5-$]等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 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。

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。

【0029】

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。

【0030】

ヘテロ原子を含む2価の基における「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価の基として、具体的には、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、カーボネート結合($-O-C(=O)-O-$)、 $-NH-$ 、 $-NR^0$ (R^0

10

20

30

40

50

⁴ はアルキル基)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、または「これらの基」と2価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0031】

一般式(f1-2)中、 A_{ary1} は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基である。 A_{ary1} として具体的には、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

A_{ary1} における芳香族環式基の環骨格としては、炭素数が6~15であることが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環又はナフタレン環が特に好ましい。

A_{ary1} において、芳香族環式基が有してもよい置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子($=O$)等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。 A_{ary1} の芳香族環式基が有してもよい置換基としては、フッ素原子であることが好ましい。

A_{ary1} の芳香族環式基としては、置換基を有さないものであってもよく、置換基を有するものであってもよく、置換基を有さないものであることが好ましい。

A_{ary1} において、芳香族環式基が置換基を有するものである場合、置換基の数は、1つであってもよく、2つ以上であってもよく、1つ又は2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。

X_{o1} は、単結合または二価の連結基である。二価の連結基としては、炭素数1~10のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、カーボネート結合($-O-C(=O)-O-$)、 $-NH-C(=O)-$ 、又はそれらの組み合わせなどが挙げられ、 $-O-$ と炭素数1~10のアルキレン基との組み合わせが最も好ましい。

炭素数1~10のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基が挙げられ、炭素数1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、炭素数4~10の環状のアルキレン基が好ましい。

【0032】

前記一般式(f1-1)で表される構成単位の中で好適なものとして、下記一般式(f1-11)~(f1-14)で表される構成単位が挙げられる。

また、前記一般式(f1-2)で表される構成単位の中で好適なものとして、下記一般式(f1-21)~(f1-24)で表される構成単位が挙げられる。

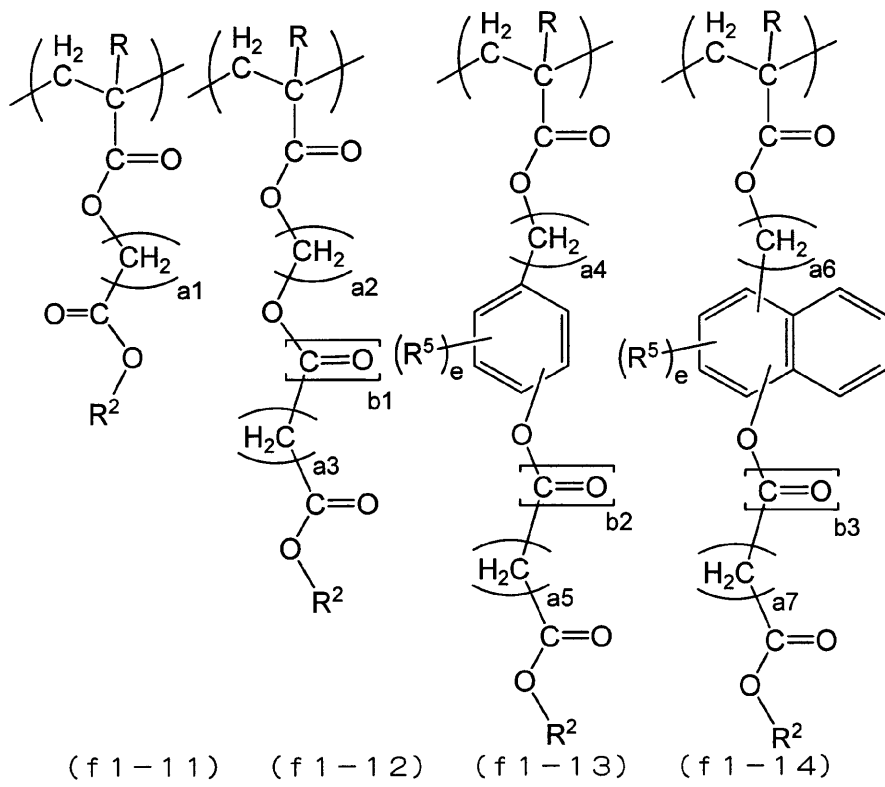
【0033】

10

20

30

【化 8】

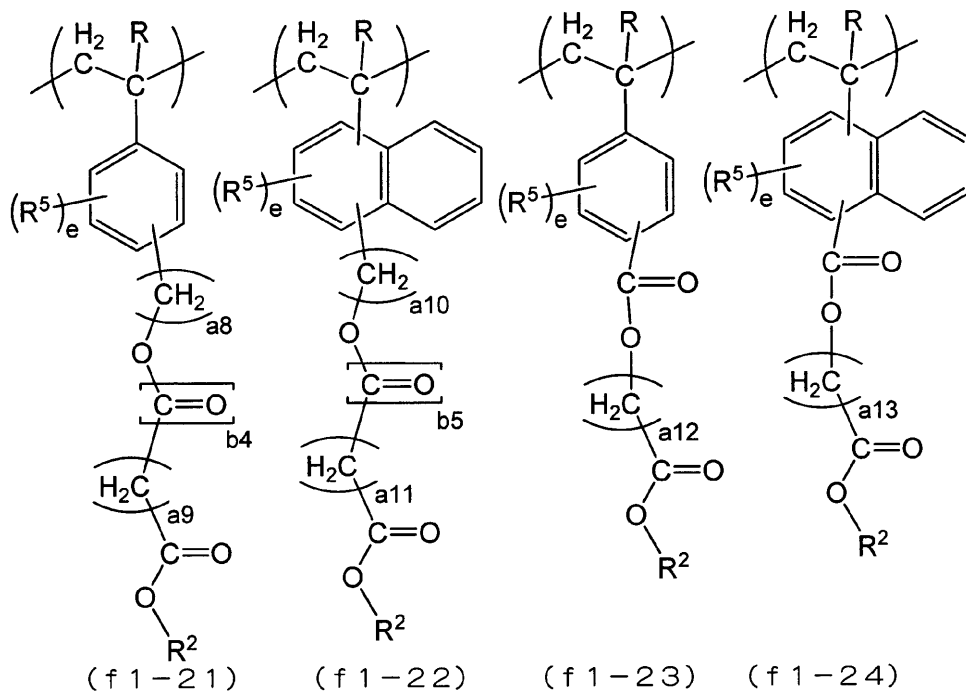


10

20

【 0 0 3 4 】

【化 9】

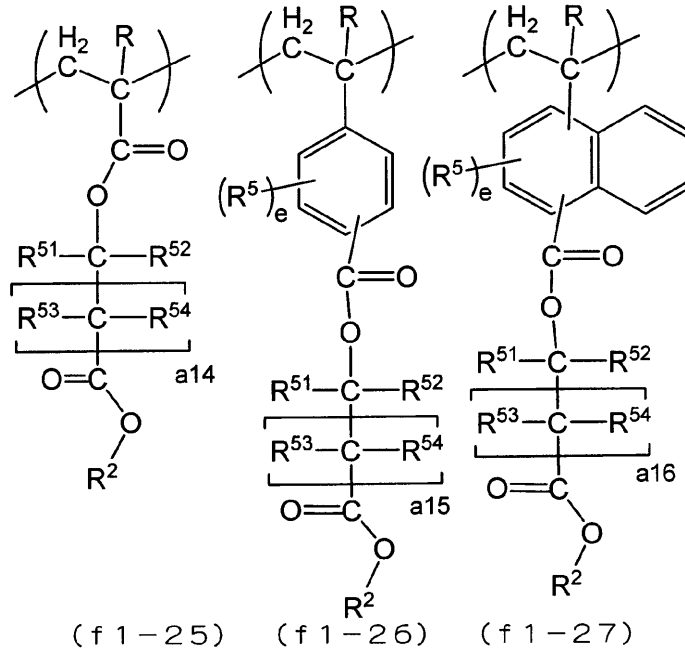


30

40

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】



10

20

【 0 0 3 6】

前記一般式 (f1-11) ~ (f1-14)、(f1-21) ~ (f1-24)、(f1-25) ~ (f1-27) 中、R および R² はそれぞれ前記と同じであり；R⁵¹ ~ R⁵² はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり；R⁵³ ~ R⁵⁴ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり；a₁、a₂、a₃、a₅、a₇、a₉、および a₁₁ ~ a₁₃ はそれぞれ独立して 1 ~ 5 の整数であり；a₄、a₆、a₈、および a₁₀ はそれぞれ独立して 0 ~ 5 の整数であり；a₁₄ ~ a₁₆ は 0 ~ 5 の整数であり；b₁ ~ b₅ はそれぞれ独立して 0 または 1 であり；R⁵ は置換基であり、e は 0 ~ 2 の整数である。

30

式 (f1-11) ~ (f1-14)、(f1-21) ~ (f1-24)、(f1-25) ~ (f1-27) 中、R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

式 (f1-11) 中、a₁ は 1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

式 (f1-12) 中、a₂、a₃ は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

式 (f1-13) 中、a₄ は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a₅ は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

R⁵ の置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、低級アルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。低級アルキル基としては前記 R で挙げた低級アルキル基と同様のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。ハロゲン化低級アルキル基としては前記 R で挙げたハロゲン化低級アルキル基と同様のものが挙げられる。

40

e は、0 または 1 であることが好ましく、特に工業上、0 であることが好ましい。

b₂ は 0 であることが好ましい。

式 (f1-14) 中、a₆ は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a₇ は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

b₃ は 0 であることが好ましい。

50

R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

【0037】

式 (f 1 - 2 1) 中、a₈ は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a₉ は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

b₄ は 0 であることが好ましい。

R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

式 (f 1 - 2 2) 中、a₁₀ は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a₁₁ は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

b₅ は 0 であることが好ましい。

R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

式 (f 1 - 2 3) 中、a₁₂ は 1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

式 (f 1 - 2 4) 中、a₁₃ は 1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

式 (f 1 - 2 5) ~ (f 1 - 2 7) 中、a₁₄、a₁₅、a₁₆ は、それぞれ、0 ~ 3 が好ましく、0 ~ 2 がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

R^{5 1} ~ R^{5 2} はそれぞれ独立して直鎖、分岐または環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、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、tert - ブチル基、tert - アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基等が挙げられ、これらの中でも炭素数 1 ~ 6 がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 が特に好ましく、メチル基またはエチル基が最も好ましい。

R^{5 3} ~ R^{5 4} はそれぞれ独立して水素原子または直鎖、分岐または環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましい。R^{5 3} ~ R^{5 4} における直鎖、分岐または環状の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、前記 R^{5 1} ~ R^{5 2} と同様である。

式 (f 1 - 2 6) ~ (f 1 - 2 7) 中、R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

【0038】

以下に、上記一般式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 4)、一般式 (f 1 - 2 1) ~ (f 1 - 2 7) で表される構成単位的具体例を示す。

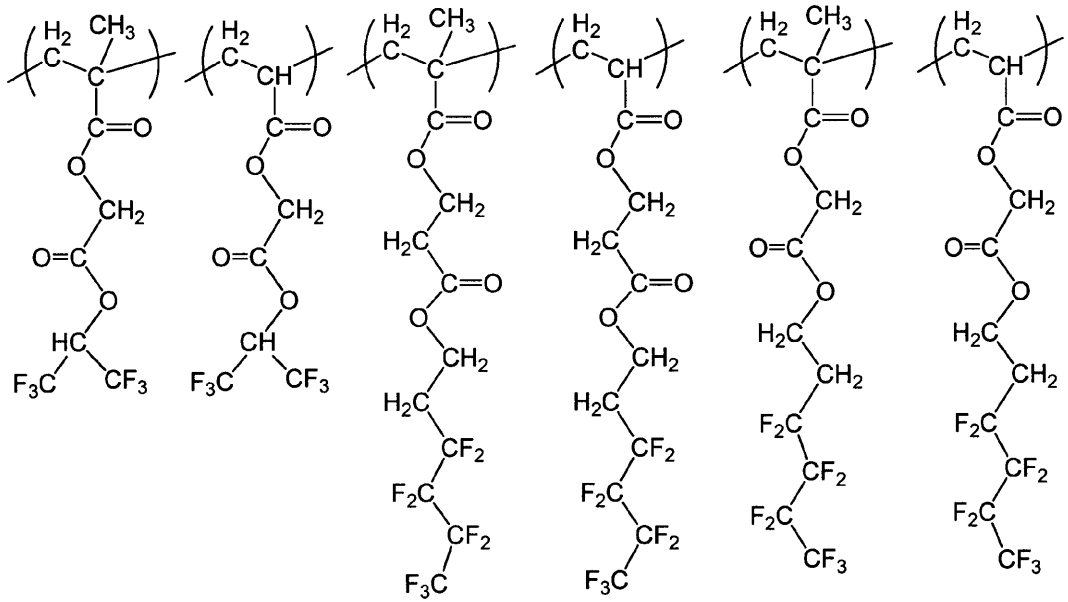
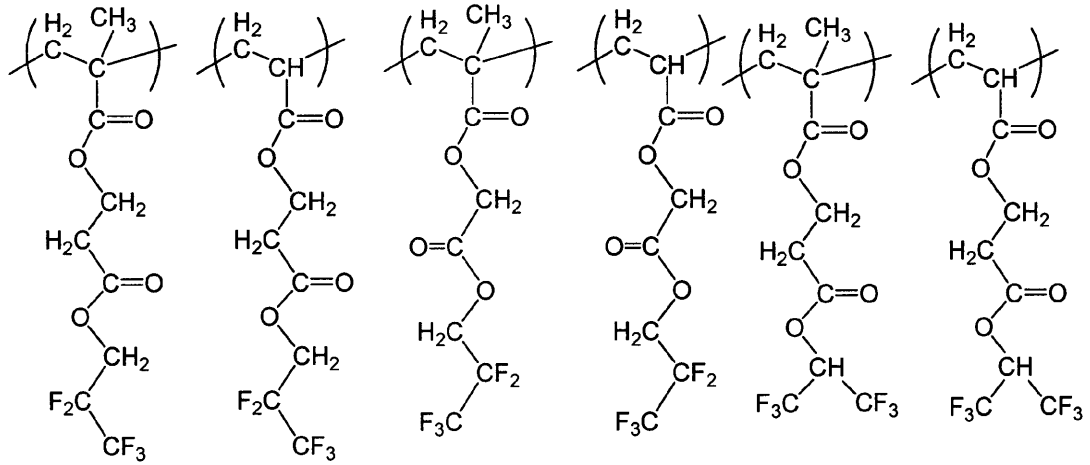
【0039】

10

20

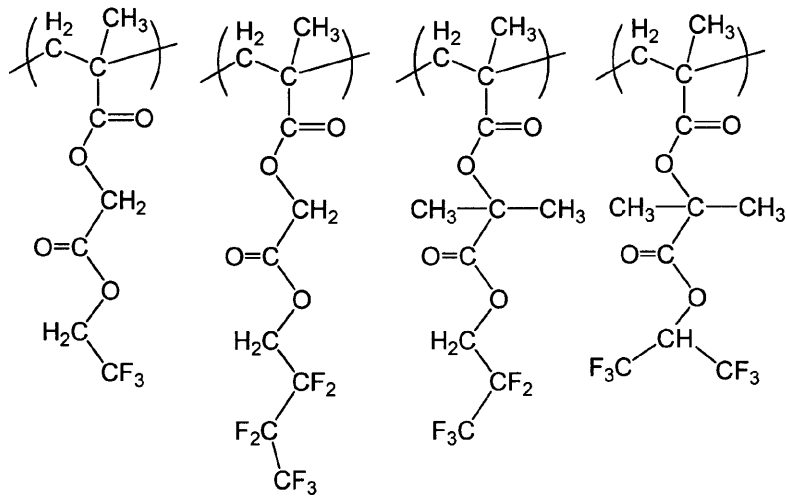
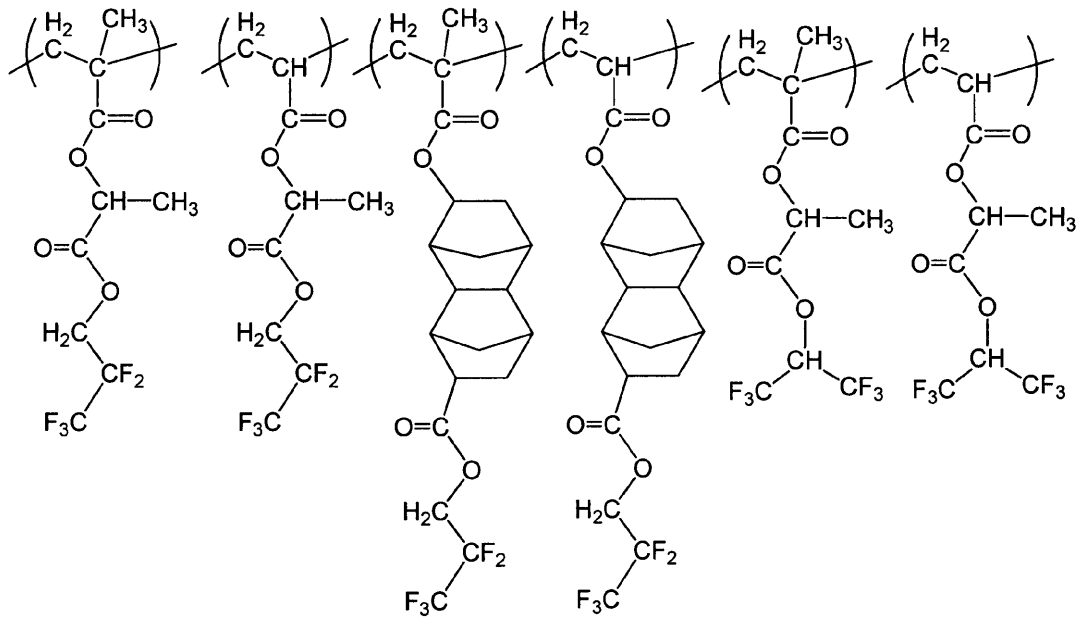
30

【化 1 1】



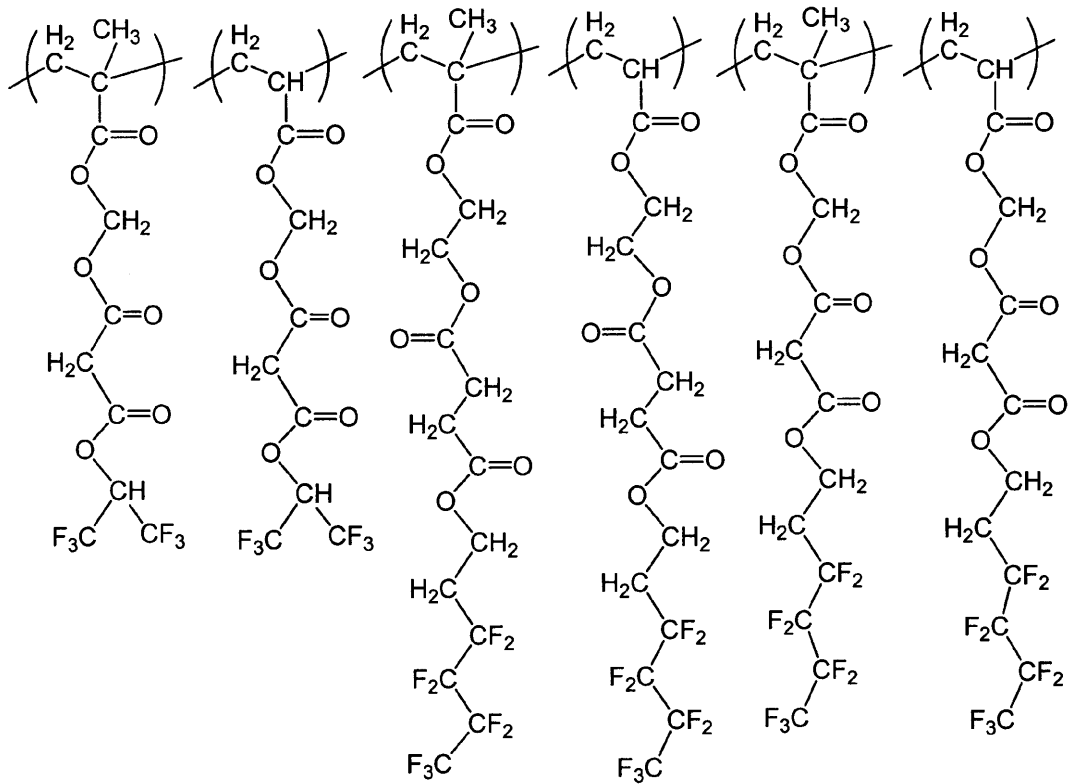
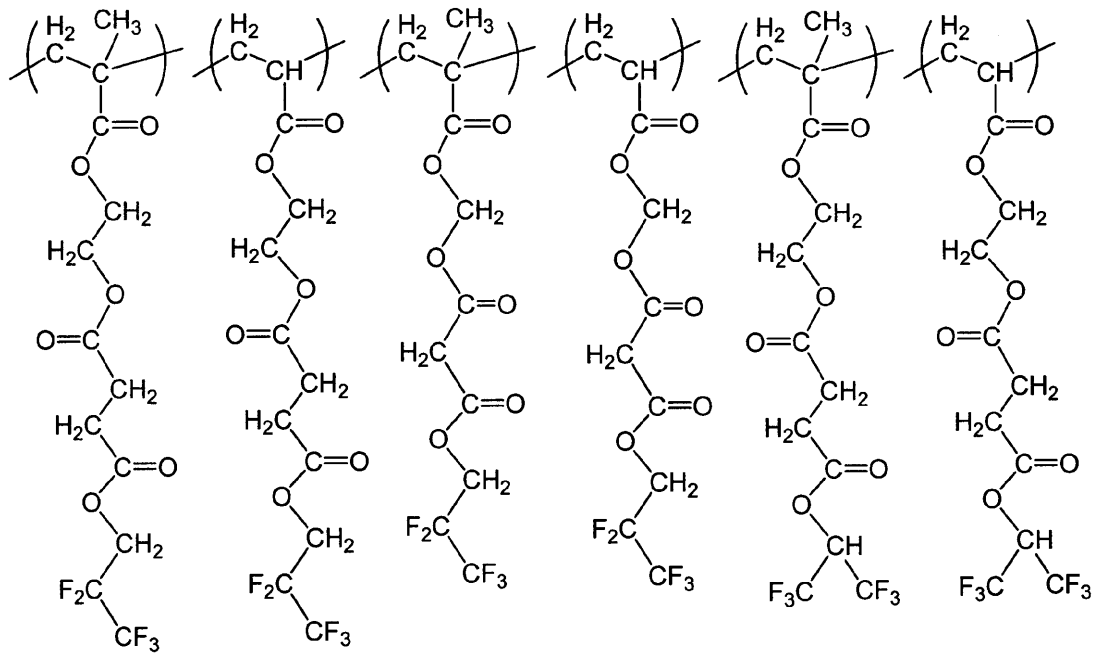
【 0 0 4 0 】

【化 1 2】



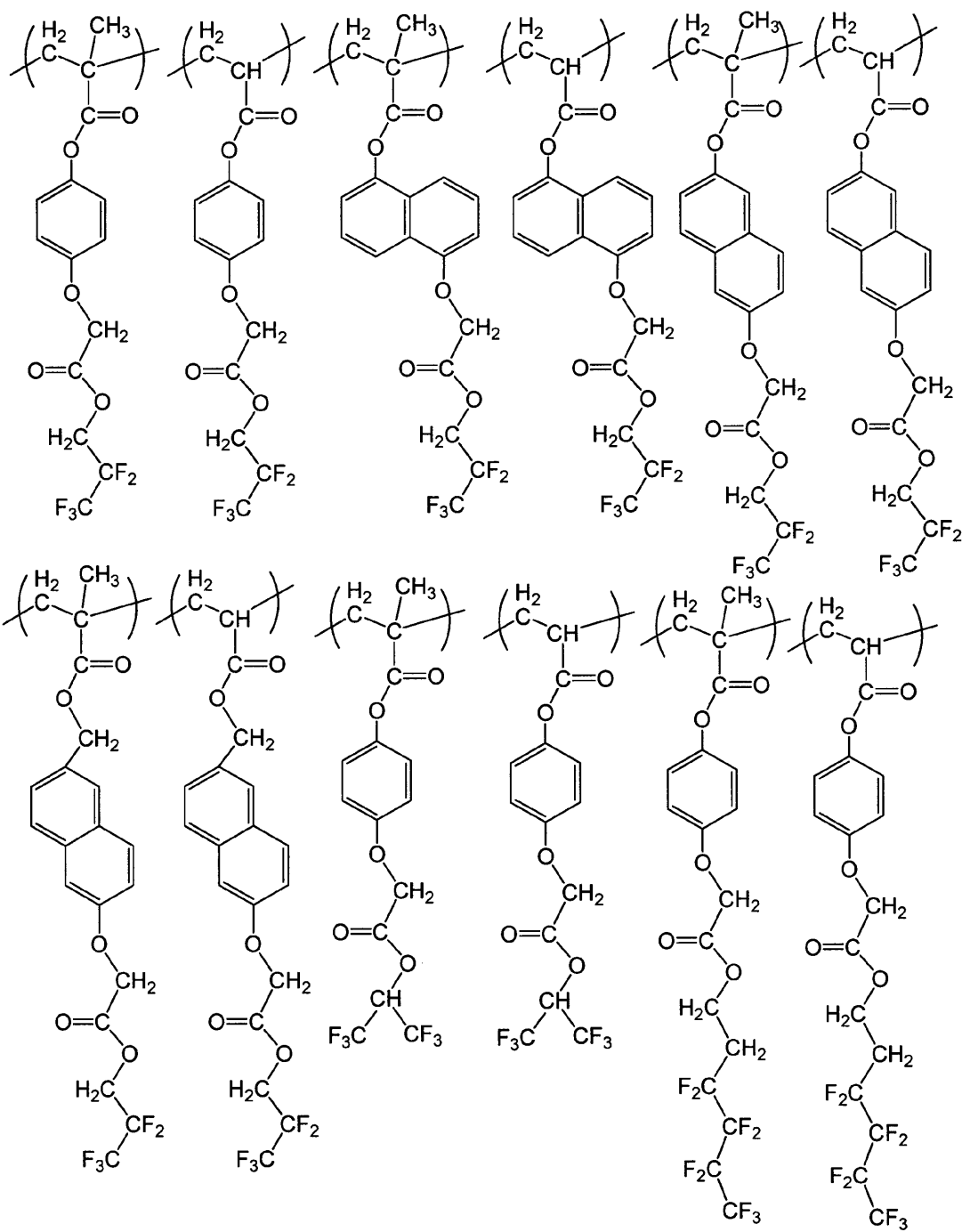
【 0 0 4 1 】

【化 1 3】



【 0 0 4 2 】

【化 1 4】



10

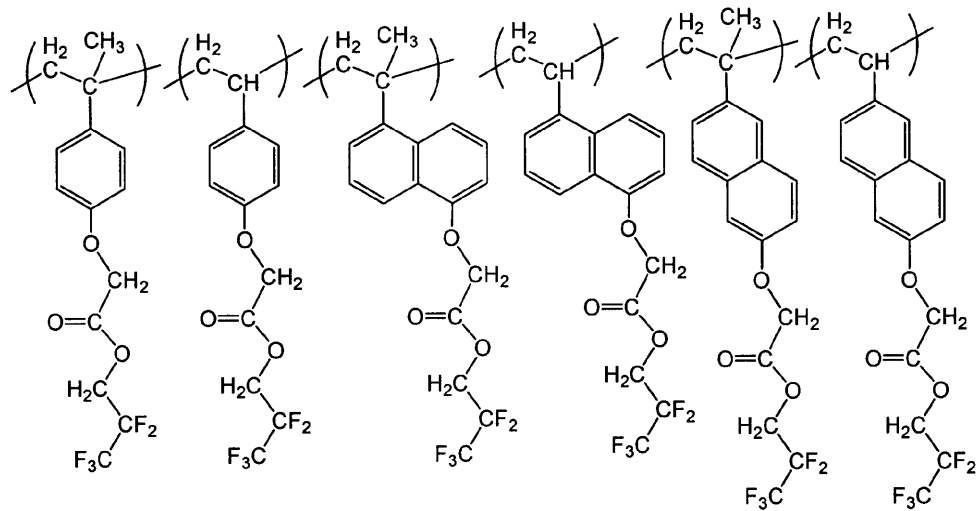
20

30

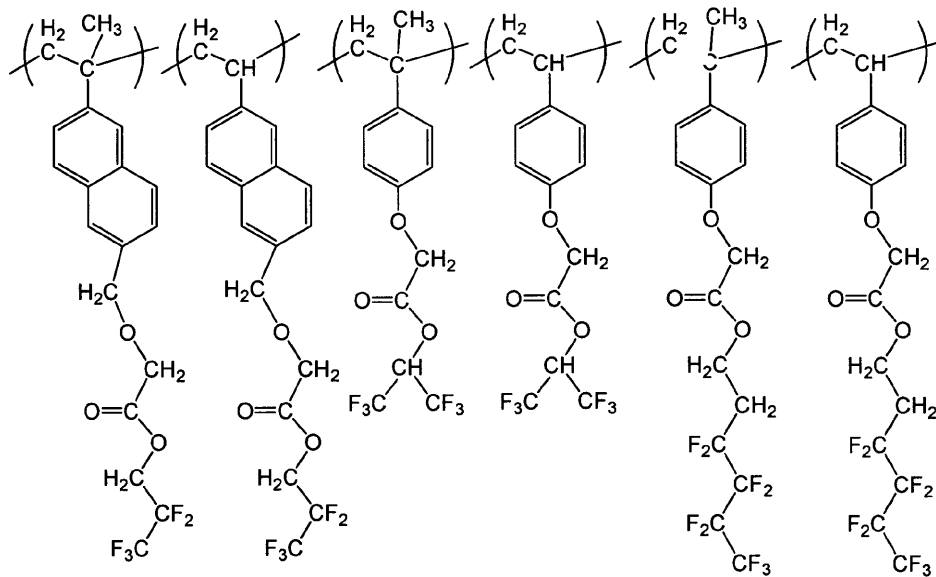
40

【 0 0 4 3 】

【化 1 5】

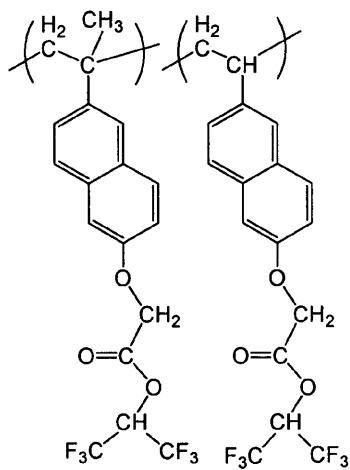


10



20

30



40

【0044】

構成単位 (f 1) としては、前記一般式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 4) および (f 1 - 2 1) ~ (f 1 - 2 4) のいずれか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、前記一般式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 3)、(f 1 - 2 1) お

50

よび (f 1 - 2 2) のいずれか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 種がより好ましく、前記一般式 (f 1 - 1 1) または (f 1 - 2 2) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

(F) 成分中、構成単位 (f 1) 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) 成分中、構成単位 (f 1) の割合は、(F) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 0 ~ 9 0 モル % が好ましく、2 0 ~ 8 0 モル % がより好ましく、3 0 ~ 8 0 モル % がさらに好ましく、4 0 ~ 8 0 モル % が特に好ましい。構成単位 (f 1) の割合が前記範囲の下限値以上であると、レジストパターンの形成において、浸漬露光時には疎水性であって、アルカリ現像時には親水性とり、再付着系のディフェクトが低減、液浸露光時のスキャン追従性が向上する。上限値以下であると、構成単位 (f 2) とのバランスが良好となり、液浸スキャン露光時由来のディフェクトを抑制できる。

【 0 0 4 6 】

[構成単位 (f 2)]

構成単位 (f 2) は、前記一般式 (f 2 - 1) で表される。

式 (f 2 - 1) 中の 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る。該 R としては、前記式 (f 1 - 1) または (f 1 - 2) 中の R と同様のものが挙げられる。

W は、前記一般式 (w - 1) ~ (w - 4) のいずれかにより表される基である。

【 0 0 4 7 】

式 (w - 1) 中、 $R^{2 1}$ は炭素数 2 以上のアルキル基であり、 $R^{2 2}$ および $R^{2 3}$ は相互に結合して炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。

$R^{2 1}$ のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状の場合には、炭素数 2 ~ 5 であることが好ましく、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、エチル基またはプロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

該アルキル基が環状の場合には、炭素数 4 ~ 1 5 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 1 2 であることがより好ましく、炭素数 5 ~ 1 0 が最も好ましい。具体的にはモノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基；などが例示できる。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 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

$R^{2 1}$ は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い。

【 0 0 4 8 】

式 (w - 1) 中、 $R^{2 2}$ および $R^{2 3}$ は相互に結合して、当該 $R^{2 2}$ および $R^{2 3}$ が結合した炭素原子とともに、炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。

該単環式の脂肪族環式基の炭素数は、8 以上であることが好ましい。また、該単環式の脂肪族環式基の炭素数は、1 2 以下であることが好ましく、1 0 以下であることがより好ましく、9 以下であることがさらに好ましい。

脂肪族環式基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよいが、飽和であることが好ましい。また、炭素原子および水素原子のみからなる炭化水素基であってもよく、その他の原子 (酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子) を有していてもよいが、炭化水素基であることが好ましい。

該脂肪族環式基には置換基が結合していてもよい。該置換基としては、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。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

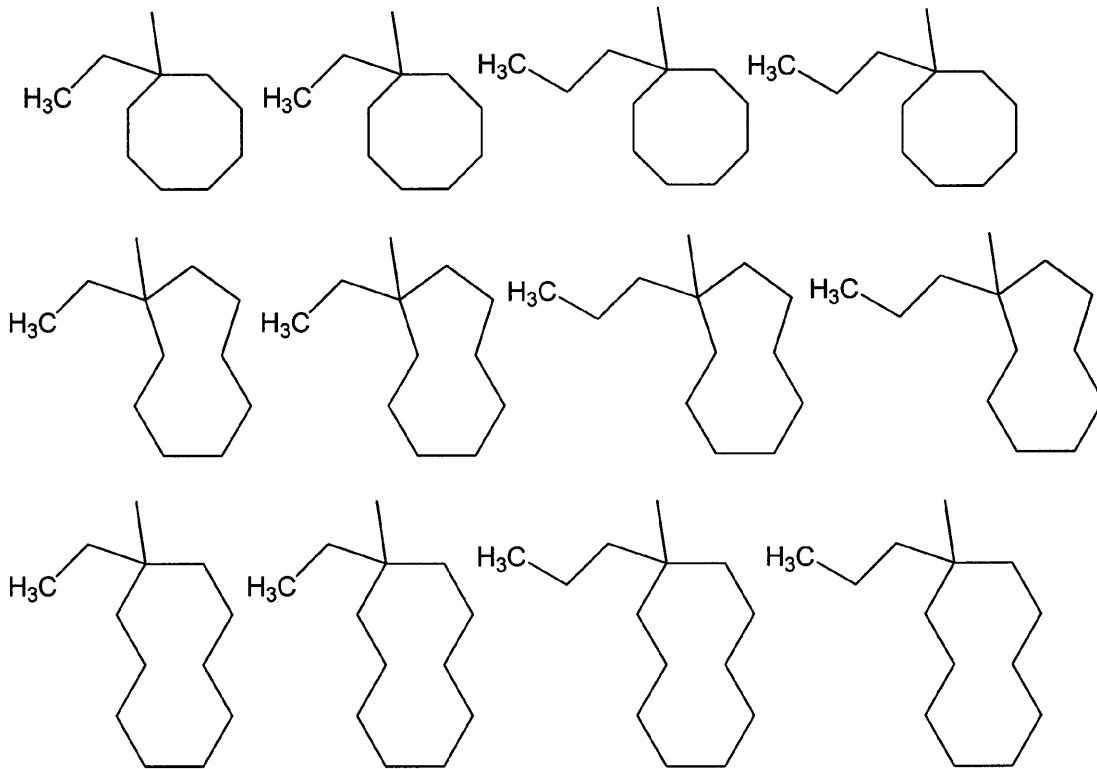
40

50

式 (w - 1) で表される基の好ましい具体例としては、以下のものが例示できる。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 6 】



10

20

【 0 0 5 1 】

式 (w - 2) 中、 R^{24} は炭素数 3 以上の分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{25} および R^{26} は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。

R^{24} 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 であることがより好ましい。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、イソプロピル基が最も好ましい。

30

【 0 0 5 2 】

式 (w - 2) 中、 R^{25} および R^{26} は相互に結合して、当該 R^{25} および R^{26} が結合した炭素原子とともに、脂肪族環式基を形成している。

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い。

脂肪族環式基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよいが、飽和であることが好ましい。また、炭素原子および水素原子のみからなる炭化水素基であってもよく、その他の原子 (酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子) を有していてもよいが、炭化水素基であることが好ましい。

40

該脂肪族環式基の炭素数は、4 ~ 15 であることが好ましく、4 ~ 12 であることがより好ましく、5 ~ 10 が最も好ましい。

該脂肪族環式基として、具体的には、モノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基；ピシクロアルカン、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 個の水素原子を除いた基；などが例示できる。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 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該脂肪族環式基には置換基が結合していてもよい。該置換基としては、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、

50

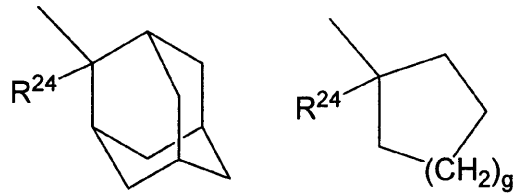
酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

式 (w - 2) で表される基の好ましい具体例としては、以下のものが例示できる。

【 0 0 5 4 】

【 化 1 7 】



10

[式中、R²⁴ は前記と同じであり、g は 0 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 5 5 】

g は 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。

【 0 0 5 6 】

式 (w - 3) 中、R²⁷ は酸解離性溶解抑制基であり、R²⁸ は 2 価の連結基である。

R²⁷ の酸解離性溶解抑制基は、当該 (F) 成分を (B) 成分とともにレジスト組成物に配合した際に、露光により該 (B) 成分から発生した酸の作用により解離する酸解離性を有するとともに、該解離前は、(F) 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ものである。

20

R²⁷ の酸解離性溶解抑制基としては、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。具体的には、後述する (A) 成分において、構成単位 (a 1) が有する酸解離性溶解抑制基として挙げるものと同様ものが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

R²⁸ の 2 価の連結基としては、前記式 (f 1 - 1) 中の X として挙げたものと同等のものが挙げられる。

本発明において、R²⁸ 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 価の連結基が好ましい。

30

R²⁸ がアルキレン基である場合、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが特に好ましく、炭素数 1 ~ 3 であることが最も好ましい。

R²⁸ 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、水素原子が 2 個以上除かれた基が用いられること以外は前記式 (w - 2) における「脂肪族環式基」の説明と同様のものを用いることができる。該脂肪族環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

40

【 0 0 5 8 】

R²⁸ 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 -、式 - A - O - B - で表される基、式 - [A - C (= O) - O]_m - B - で表される基等が挙げられる。ここで、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り、m は 0 ~ 3 の整数である。

R²⁸ 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。

50

R^{28} が - A - O - B - または - [A - C (= O) - O]_m - 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。

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 が最も好ましい。

【 0 0 5 9 】

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。

A における「直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基」は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 5 がさらに好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

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、エチレン基 [- (C H₂)₂ -]、トリメチレン基 [- (C H₂)₃ -]、テトラメチレン基 [- (C H₂)₄ -]、ペンタメチレン基 [- (C H₂)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、- C H (C H₃) -、- C H (C H₂ C H₃) -、- C (C H₃)₂ -、- C (C H₃) (C H₂ C H₃) -、- C (C H₃) (C H₂ C H₂ C H₃) -、- C (C H₂ C H₃)₂ - 等のアルキルメチレン基；- C H (C H₃) C H₂ -、- C H (C H₃) C H (C H₃) -、- C (C H₃)₂ C H₂ -、- C H (C H₂ C H₃) C H₂ -、- C H (C H₂ C H₃) C H₂ -、- C (C H₂ C H₃)₂ - C H₂ - 等のアルキルエチレン基；- C H (C H₃) C H₂ C H₂ -、- C H₂ C H (C H₃) C H₂ - 等のアルキルトリメチレン基；- C H (C H₃) C H₂ C H₂ C H₂ -、- C H₂ C H (C H₃) C H₂ C H₂ - 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。

【 0 0 6 0 】

A 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、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。

【 0 0 6 1 】

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

10

20

30

40

50

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く、エチレン基が最も好ましい。

【0062】

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、エ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。

【0063】

また、式 - [A - C (= O) - O]_m - B - 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 が最も好ましい。

【0064】

本発明において、R^{2 8} の 2 価の連結基としては、ヘテロ原子を含む 2 価の基が好ましく、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエステル結合を含む基が特に好ましい。

中でも、前記 - A - O - B - または - A - C (= O) - O - B - で表される基が好ましく、特に、- (C H₂)_a - C (= O) - O - (C H₂)_b - で表される基が好ましい。

a は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

b は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましく、1 が最も好ましい。

【0065】

式 (w - 4) 中、R^{2 9} は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基である。

R^{2 9} が直鎖状、分岐鎖状の場合、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。

R^{2 9} が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、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

R^{2 9} における脂肪族環式基は、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。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。

【0066】

式 (w - 4) 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^{3 0} および R^{3 0} ' 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。

R^{3 0} および R^{3 0} ' 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 R 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^{3 0} および R^{3 0} ' 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。

【0067】

10

20

30

40

50

また、上記式 (w-4) においては、 R^{29} および R^{30} が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。

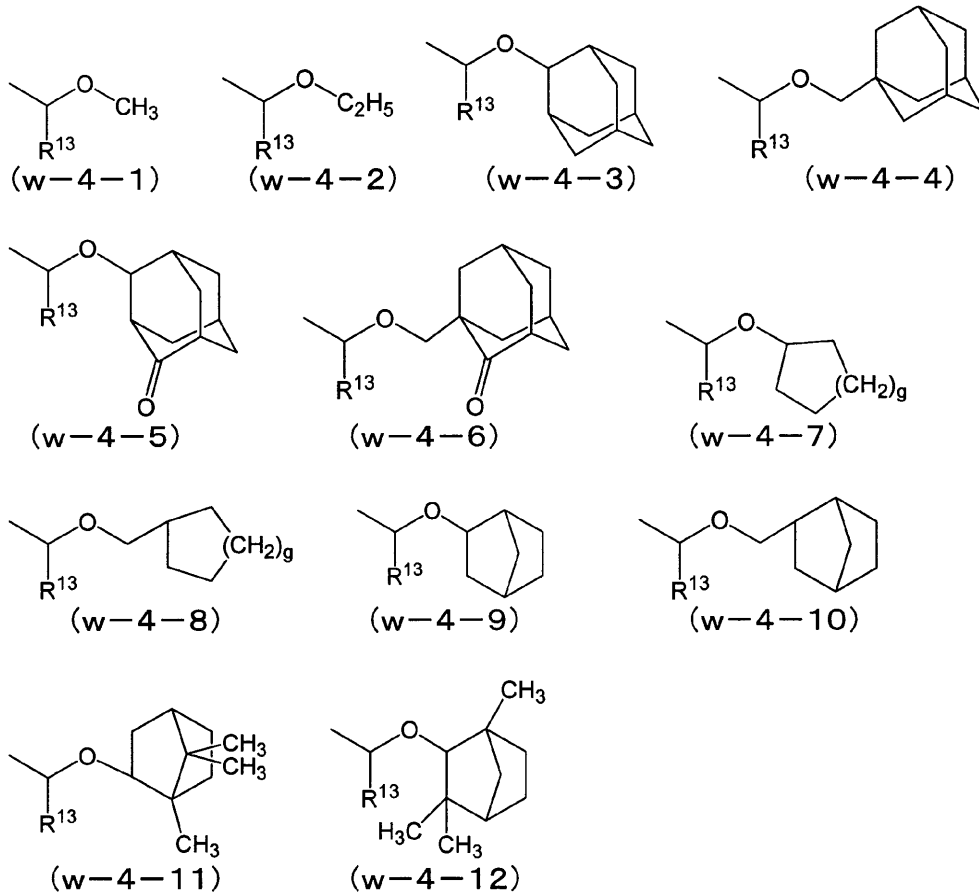
この場合、 R^{29} と、 R^{30} と、 $-O-(CH_2)_n-$ と、 R^{30} が結合した炭素原子とにより脂肪族環式基が形成されている。該脂肪族環式基としては、4~7員環が好ましく、4~6員環がより好ましい。該脂肪族環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0068】

式 (w-4) で表される基の好ましい具体例としては、たとえば、下記式 (w-4-1) ~ (w-4-12) で表される基等が挙げられる。

【0069】

【化18】



[式中、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 g は前記と同じである。]

【0070】

(F) 成分中、構成単位 (f2) 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) 成分中、構成単位 (f2) の割合は、(F) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、5~80モル%が好ましく、10~60モル%がより好ましく、15~50モル%がさらに好ましく、20~40モル%が特に好ましい。構成単位 (f2) の割合が前記範囲の下限値以上であると、レジストパターンの形成において、浸漬露光時には疎水性であって、露光、PEBを行った際に親水性が高まるという特性がより顕著になる。また、ラインアンドスペースパターンにおいてはブリッジディフェクトが抑制でき、コンタクトホールパターンにおいては開口不良ディフェクトが抑制できる。また、炭化水素基の割合が向上しスキャン追従性が向上する。上限値以下であると、構成単位 (f1) とのバランスが良好となり、本発明の効果が向上する。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

[その他の構成単位]

(F) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位 (f 1)、構成単位 (f 2) 以外の構成単位 (以下、構成単位 (f 3) という。) を有していてもよい。

構成単位 (f 3) としては、構成単位 (f 1) を誘導する化合物および構成単位 (f 2) を誘導する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よく、特に限定されない。かかる構成単位としては、これまで化学増幅型レジスト用のベース樹脂の構成単位として提案されているもの (たとえば後述する構成単位 (a 1) ~ (a 4) 等) が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

10

本発明において、(F) 成分は、構成単位 (f 1) および構成単位 (f 2) を有する共重合体であることが好ましい。該共重合体としては、構成単位 (f 1) および構成単位 (f 2) のみからなる共重合体 ; 構成単位 (f 1)、構成単位 (f 2) および構成単位 (f 3) からなる共重合体等が挙げられる。

本発明において、(F) 成分としては、構成単位 (f 1) および構成単位 (f 2) からなる共重合体が好ましい。

【 0 0 7 3 】

(F) 成分の質量平均分子量 (M w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー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、4000 ~ 25000 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。

20

また、分散度 (M w / M n) 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、M n は数平均分子量を示す。

【 0 0 7 4 】

(F) 成分は、当該 (F) 成分を構成する各構成単位を誘導するモノマーを、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)、ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート (V - 6 0 1)) 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。

30

構成単位 (f 2) を誘導するモノマーとしては、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{W}$ [式中、R、W はそれぞれ前記と同じである。] で表される化合物が挙げられ、かかる化合物としては市販のものが利用できる。

構成単位 (f 1) を誘導するモノマーとしては、塩基解離性基と、重合性基とが 2 価の連結基を介して結合した化合物が挙げられる。

「重合性基」とは、当該重合性基を有する化合物がラジカル重合等により重合することを可能とする基であり、たとえばエチレン性二重結合を有する基が挙げられる。エチレン性不飽和二重結合を有する基としては、たとえば、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ で表される基 (式中、R は前記と同じである。) が挙げられる。

2 価の連結基としては、 $-\text{A}_{\text{ary}1} - \text{X}_{\text{o}1} -$ (式中、 $\text{A}_{\text{ary}1}$ 、 $\text{X}_{\text{o}1}$ はそれぞれ前記と同じである。)、 $-\text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{X} -$ (式中、X は前記と同じである。) で表される基等が挙げられる。

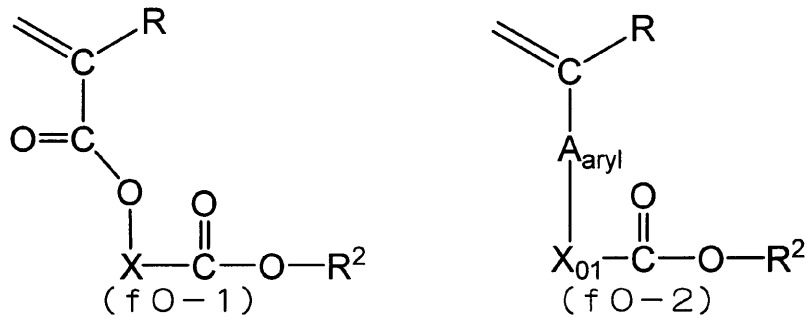
40

【 0 0 7 5 】

たとえば前記一般式 (f 1 - 1) で表される構成単位を誘導するモノマー、式 (f 1 - 2) で表される構成単位を誘導するモノマーとしては、それぞれ、下記一般式 (f 0 - 1) 表される含フッ素化合物、下記一般式 (f 0 - 2) で表される含フッ素化合物が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

【化19】



10

[式中、R、X、A_{aryl}、X₀₁およびR²はそれぞれ前記と同じである。]

【0077】

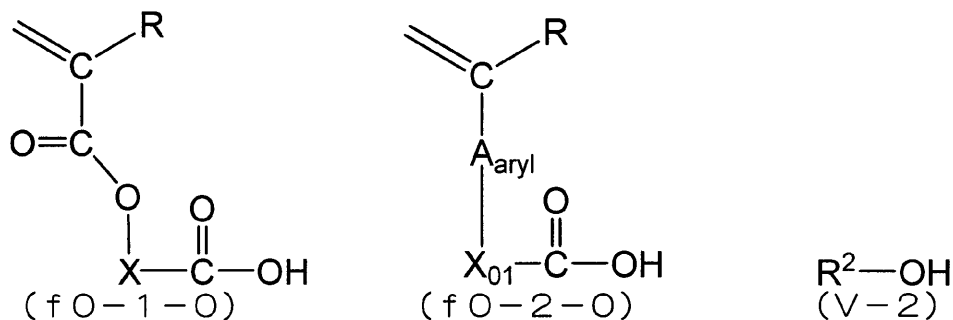
式(f0-1)または(f0-2)で表される含フッ素化合物(以下、含フッ素化合物(F0)という。)は、たとえば、下記一般式(f0-1-0)または(f0-2-0)で表される化合物(以下、まとめて化合物(V-1)という。)のカルボキシ基にR²[R²は前記と同じである。]を導入する(カルボキシ基末端の水素原子をR²で置換する)ことにより製造できる。

R²の導入は、従来公知の方法を利用して行うことができる。たとえば、化合物(V-1)と、下記一般式(V-2)で表される化合物(V-2)とを反応させることにより、含フッ素化合物(F0)を製造することができる。

20

【0078】

【化20】



30

[式中、R、X、A_{aryl}、X₀₁、およびR²はそれぞれ前記と同じである。]

【0079】

化合物(V-1)と化合物(V-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、反応溶媒中、塩基の存在下で、化合物(V-1)および化合物(V-2)を接触させる方法が挙げられる。

化合物(V-1)、化合物(V-2)としては、市販のものを用いてもよく、合成したものを用いてもよい。

40

化合物(V-1)としては、たとえば、カルボキシアルキル(メタ)アクリレート、こはく酸モノ((メタ)アクリロイルオキシアルキル)等のアクリル酸エステルから誘導される低分子化合物;アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する高分子化合物等を用いることができる。

化合物(V-2)としては、たとえばフッ素化アルキルアルコール等を用いることができる。

反応溶媒としては、原料である化合物(I)および化合物(II)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(THF)、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトニトリル等が挙げられる。

50

塩基としては、たとえばトリエチルアミン、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；水素化ナトリウム、 K_2CO_3 、 CS_2CO_3 等の無機塩基等が挙げられる。

縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド (E D C I) 塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド (D C C)、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール - N - ヒドロキシトリスジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化合物 (B o p 試薬) 等が挙げられる。

また、必要に応じて酸を用いてもよい。酸としては、脱水縮合等で通常用いられるものを使用することができ、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。

化合物 (V - 2) の添加量は、化合物 (V - 1) に対し、およそ1 ~ 3当量が好ましく、1 ~ 2当量がより好ましい。

反応温度は、- 20 ~ 40 が好ましく、0 ~ 30 がより好ましい。

反応時間は、化合物 (V - 1) および化合物 (V - 2) の反応性や反応温度等によっても異なるが、通常、30 ~ 480分間が好ましく、60 ~ 360分間がより好ましい。

【0080】

本発明の液浸露光用レジスト組成物における (F) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対し、0.1 ~ 50質量部が好ましく、0.1 ~ 40質量部がより好ましく、0.5 ~ 30質量部が特に好ましく、1 ~ 15質量部が最も好ましい。上記範囲の下限値以上とすることで、当該液浸露光用ネガ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の疎水性が向上し、液浸露光用として好適な疎水性を有するものとなる。上限値以下であると、リソグラフィ特性が向上する。

【0081】

< (A) 成分 >

(A) 成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている有機化合物を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

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

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、分子量が500以上2000未満の低分子量の有機化合物 (低分子材料) と、分子量が2000以上の高分子量の有機化合物 (高分子材料) とに大別される。前記低分子材料としては、通常、非重合体が用いられる。高分子材料としては樹脂 (重合体、共重合体) が用いられる。樹脂の場合、「分子量」としてはGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。以下、単に「樹脂」という場合は、分子量が2000以上の樹脂を示すものとする。

(A) 成分としては、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する樹脂を用いてもよく、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する低分子材料を用いてもよく、これらを併用してもよい。

【0082】

本発明の液浸露光用レジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合、(A) 成分としては、アルカリ現像液に可溶性の基材成分が用いられ、さらに当該ネガ型レジスト組成物に架橋剤が配合される。

かかるネガ型レジスト組成物は、露光により (B) 成分から酸が発生すると、当該酸が作用して基材成分と架橋剤との間で架橋が起こり、アルカリ現像液に対して難溶性へ変化する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ネガ型レジスト組成物を基板上に塗布して得られるレジスト膜を選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して

10

20

30

40

50

難溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

本発明の液浸露光用レジスト組成物がネガ型レジスト組成物である場合、(A)成分としては、通常、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂(以下、アルカリ可溶性樹脂という。)が用いられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、 $\text{- (ヒドロキシアルキル) アクリル酸}$ 、または $\text{- (ヒドロキシアルキル) アクリル酸}$ の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。なお、 $\text{- (ヒドロキシアルキル) アクリル酸}$ は、カルボキシ基が結合する位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸と、この位の炭素原子にヒドロキシアルキル基(好ましくは炭素数1~5のヒドロキシアルキル基)が結合している - ヒドロキシアルキルアクリル酸 の一方または両方を示す。

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

【0083】

本発明の液浸露光用レジスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合、(A)成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分が用いられる。該(A)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する。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基板上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は、アルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

本発明のレジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物において、(A)成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分であることが好ましい。

該(A)成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂成分(A1)(以下「(A1)成分」ということがある。)であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する低分子材料(A2)(以下「(A2)成分」ということがある。)であってもよく、これらの混合物であってもよい。本発明においては、特に、(A1)成分が好ましく用いられる。

【0084】

[(A1)成分]

(A1)成分としては、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分(ベース樹脂)を1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明において、(A1)成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有するものが好ましい。

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「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、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、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。置換基としては、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基等が挙げられる。

なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の位(位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

アクリル酸エステルにおいて、位の置換基としての低級アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、

10

20

30

40

50

tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、ハロゲン化低級アルキル基として、具体的には、上記「 位の置換基としての低級アルキル基」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。

本発明において、アクリル酸エステルの 位に結合しているのは、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ことが好ましく、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であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。

10

【0085】

(A1)成分は、特に、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(a1)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、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(a2)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、または構成単位(a1)および(a2)に加えて、さらに、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(a3)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、前記構成単位(a1)~(a3)以外の他の構成単位(a4)を有していてもよい。

20

【0086】

・構成単位(a1)：

構成単位(a1)は、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る。酸解離性溶解抑制基としては、特に制限はなく、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。ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 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。

30

「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。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。

40

【0087】

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。

「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、「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^{7 1})(R^{7 2})(R^{7 3})で表される基が挙げられる。式中、R^{7 1}~R^{7 3}は、それぞれ独立に、炭素数

50

1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基である。- C (R ^{7 1}) (R ^{7 2}) (R ^{7 3}) 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。

【 0 0 8 8 】

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

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基において、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、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。

10

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。

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、5 ~ 15 であることが好ましい。

単環式の脂環式基の具体例としては、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。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンから 1 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 個の水素原子を除いた基が好ましい。

20

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から 1 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、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン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。これらの中でも、アダマンタン、ノルボルナン、テトラシクロデカンから 2 個の水素原子を除いた基が、工業上入手しやすく、好ましい。中でも、アダマンタンまたはノルボルナンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。

【 0 0 8 9 】

30

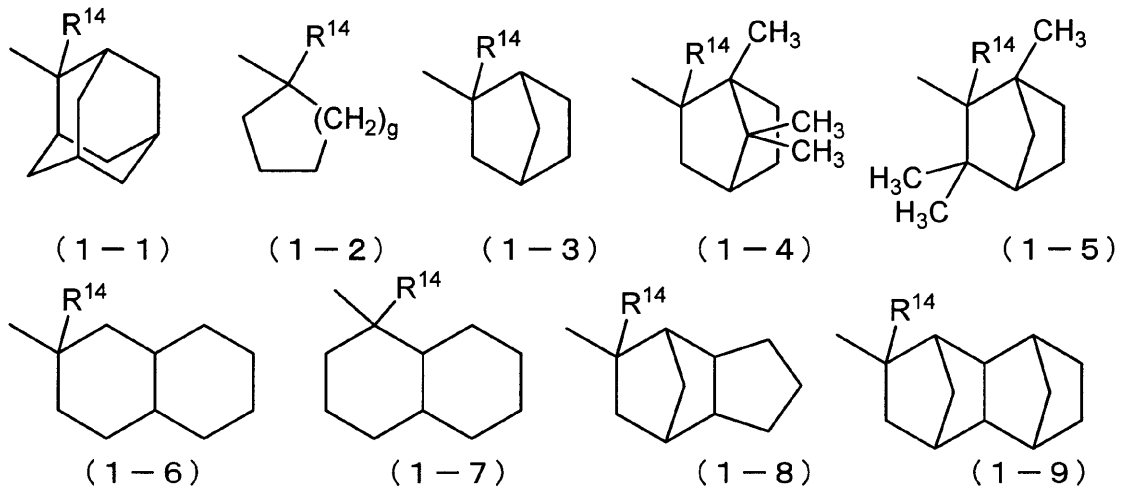
脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、(i) 脂肪族環式基の環骨格上に第 3 級炭素原子を有する基 ; (i i) 脂肪族環式基と、これに結合する第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基等が挙げられる。

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

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

【 0 0 9 0 】

【化 2 1】

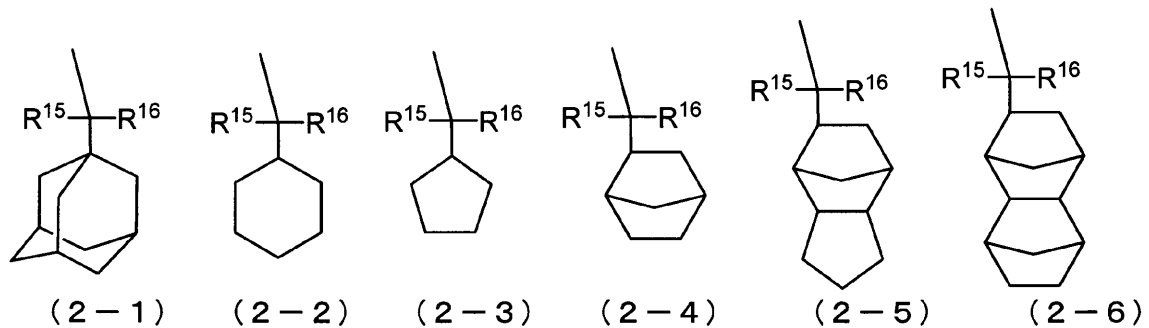


10

[式中、 R^{14} はアルキル基であり、 g は 0 ~ 8 の整数である。]

【 0 0 9 1 】

【化 2 2】



20

30

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

【 0 0 9 2 】

$R^{14} \sim R^{16}$ のアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。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。

【 0 0 9 3 】

式 (1-2) 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。

40

式 (1-2) で表される酸解離性溶解抑制基の具体例としては、例えば、1-メチル-1-シクロブチル基、1-エチル-1-シクロブチル基、1-イソプロピル-1-シクロブチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-イソプロピル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、1-イソプロピル-1-シクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘプチル基、1-エチル-1-シクロヘプチル基、1-イソプロピル-1-シクロヘプチル基、1-メチル-1-シクロオクチル基、1-エチル-1-シクロオクチル基などが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

「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

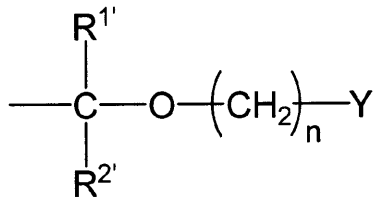
50

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。

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 (p 1) で表される基が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

【 化 2 3 】



… (p 1)

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式基を形成していてもよい。]

【 0 0 9 6 】

20

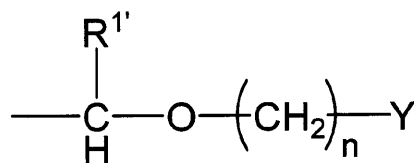
上記式 (p 1) 中、Y、n、R^{1'} および R^{2'} は、それぞれ、前記式 (w - 4) 中の R^{2'9}、n、R^{3'0} および R^{3'0} と同様である。

R^{1'}、R^{2'} の低級アルキル基としては、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'}、R^{2'} のうち少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基 (p 1) 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 9 7 】

【 化 2 4 】



… (p 1 - 1)

30

[式中、R^{1'}、n、Y は上記と同様である。]

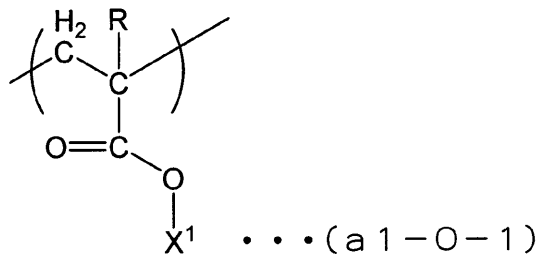
【 0 0 9 8 】

構成単位 (a 1) としては、下記一般式 (a 1 - 0 - 1) で表される構成単位および下記一般式 (a 1 - 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。

40

【 0 0 9 9 】

【化 2 5】

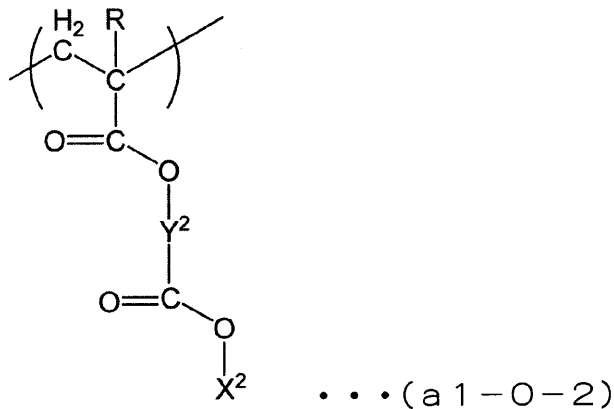


10

[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；X¹ は酸解離性溶解抑制基を示す。]

【 0 1 0 0 】

【化 2 6】



20

[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；X² は酸解離性溶解抑制基を示し；Y² は 2 価の連結基を示す。]

【 0 1 0 1 】

30

一般式 (a 1 - 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基は、上記アクリル酸エステルの 位に結合し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。

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。

【 0 1 0 2 】

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

X² は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X¹ と同様である。

Y² の 2 価の連結基としては、前記 (F) 成分における構成単位 (f 2) において説明した式 (w - 3) における R^{2 8} と同様のものが挙げられる。

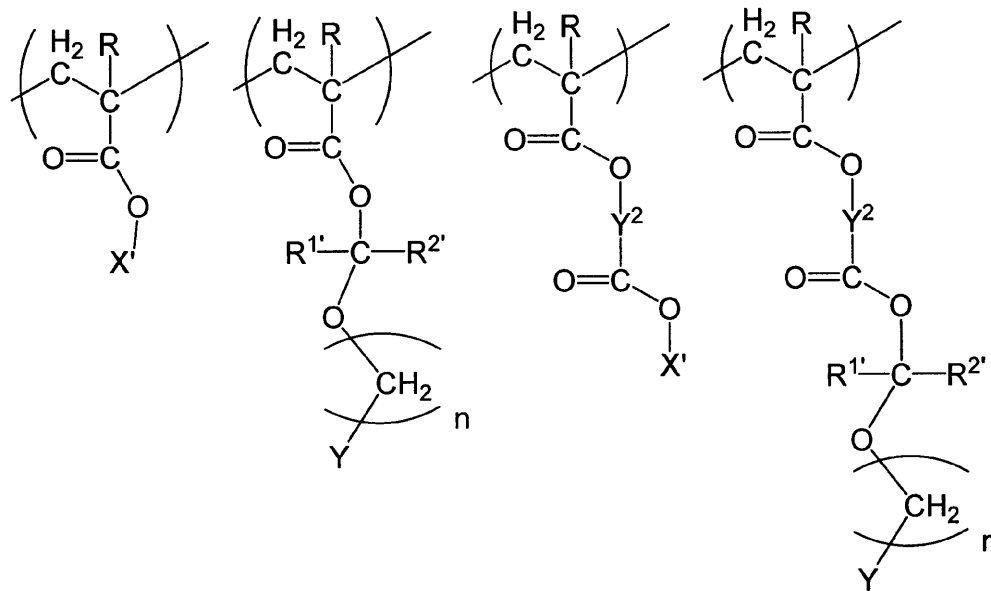
40

【 0 1 0 3 】

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

【 0 1 0 4 】

【化 2 7】



(a 1 - 1)

(a 1 - 2)

(a 1 - 3)

(a 1 - 4)

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 はアルキレン基、2 価の脂肪族環式基又は「 $A - O - B$ 」（ただし、 A 、 B は前記と同じである。）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。]

【 0 1 0 5 】

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。

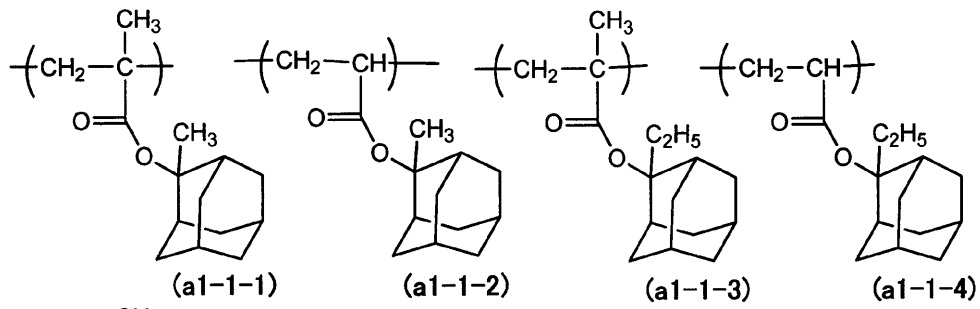
Y^2 としては、上述の一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y^2 と同様のものが挙げられる。

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。

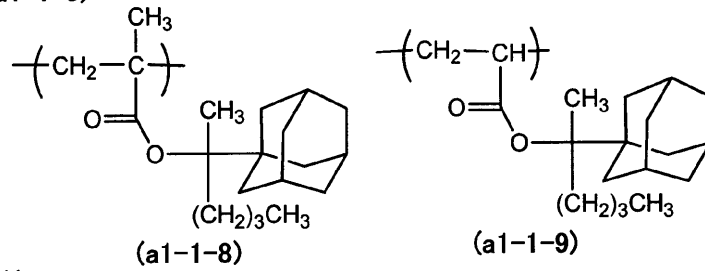
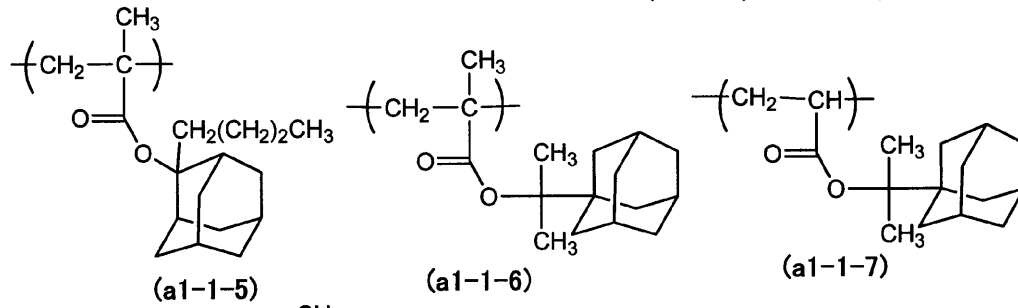
【 0 1 0 6 】

30

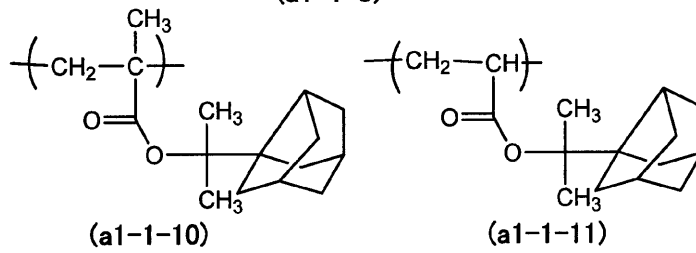
【化 2 8】



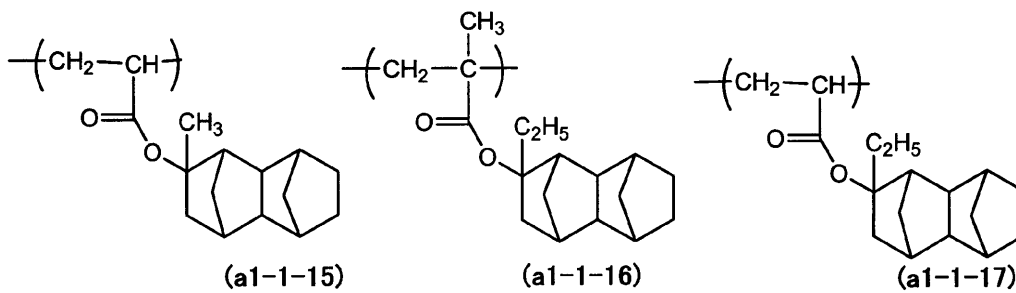
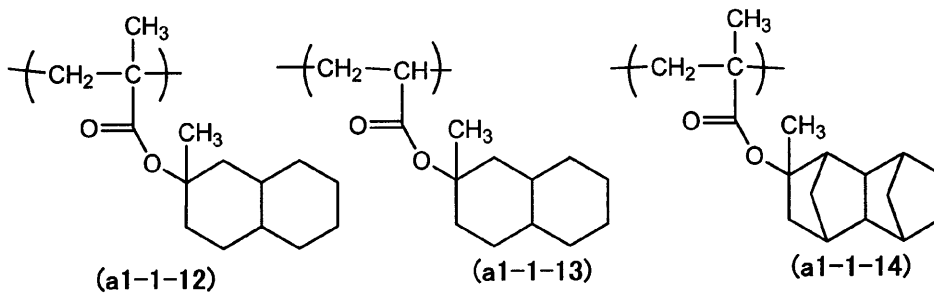
10



20



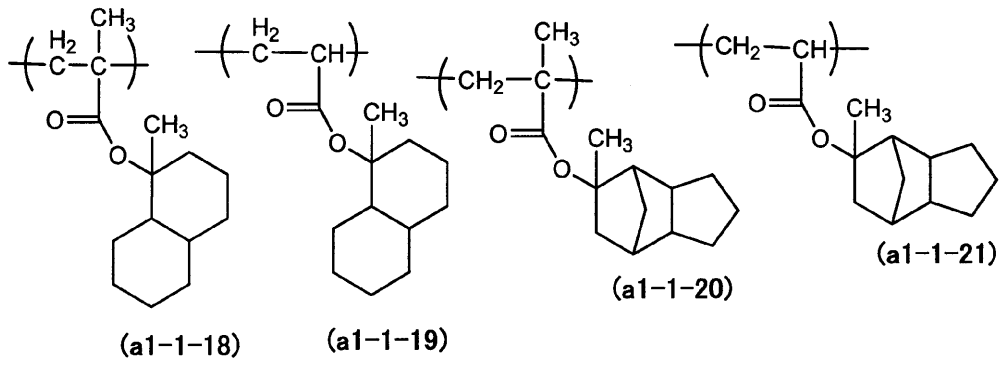
30



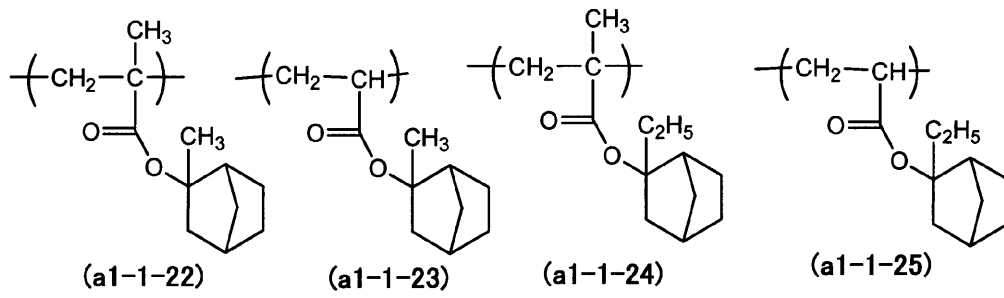
40

【 0 1 0 7 】

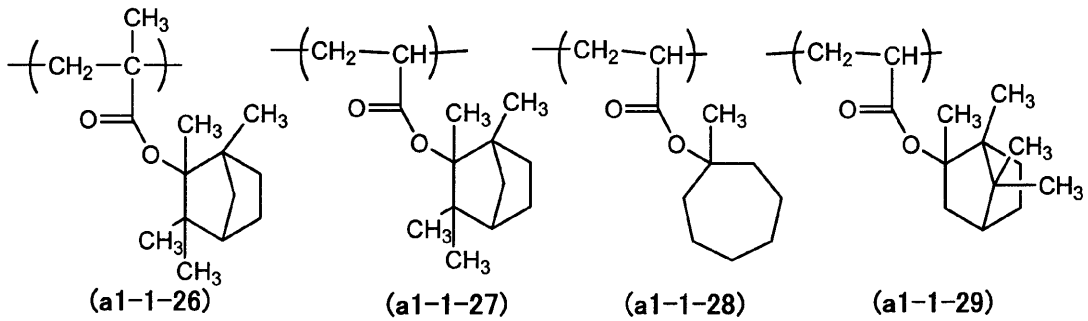
【化 2 9】



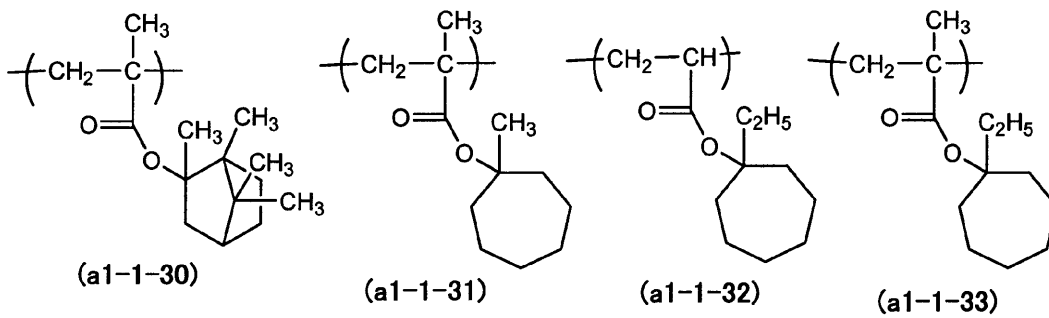
10



20



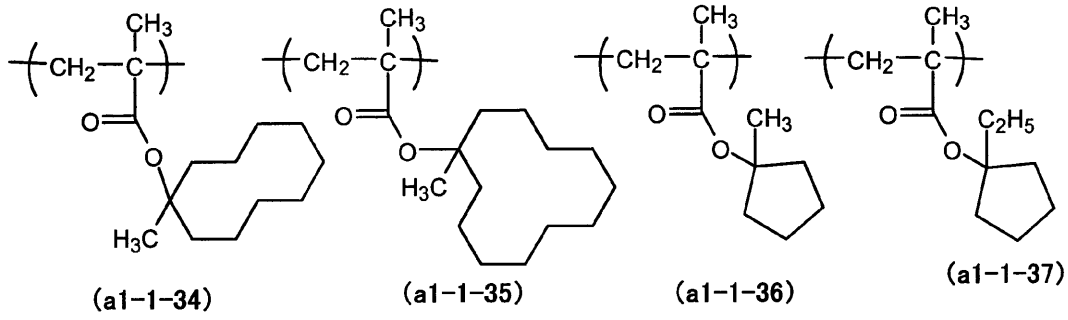
30



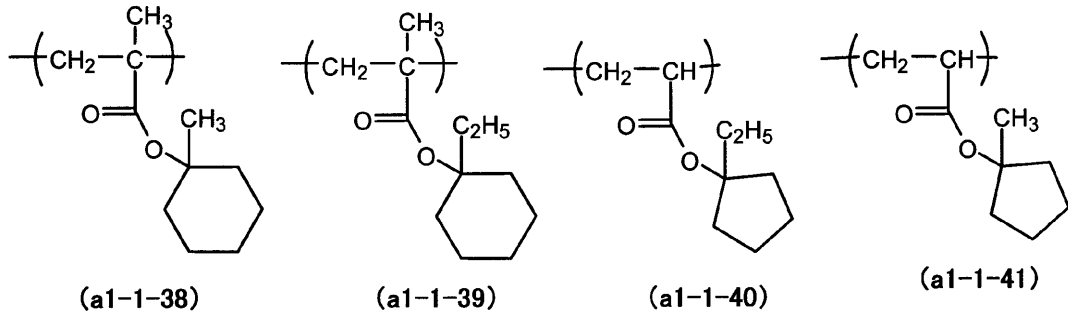
40

【 0 1 0 8 】

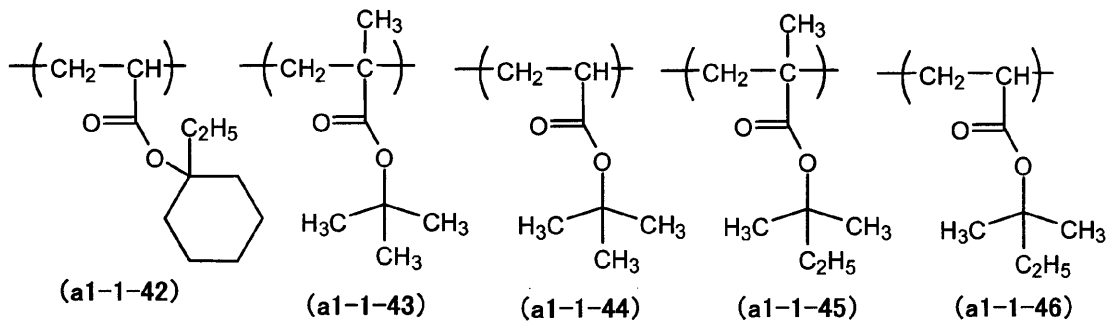
【化 3 0】



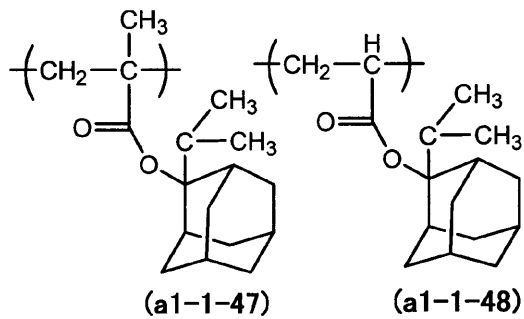
10



20



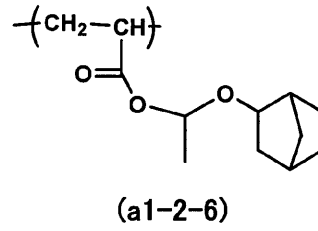
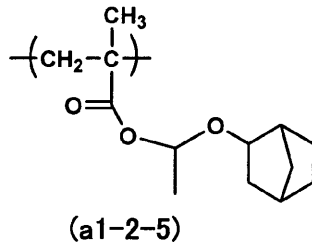
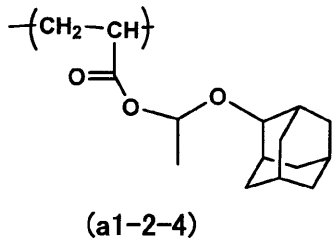
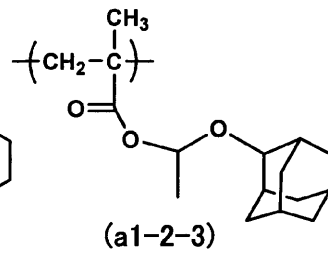
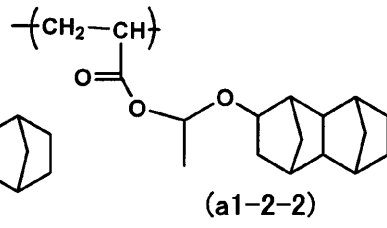
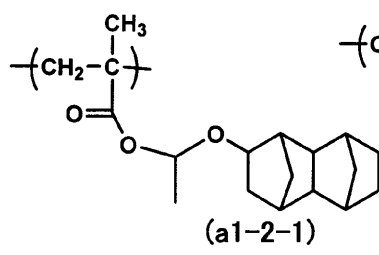
30



40

【 0 1 0 9 】

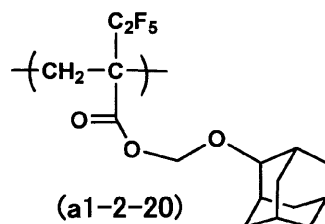
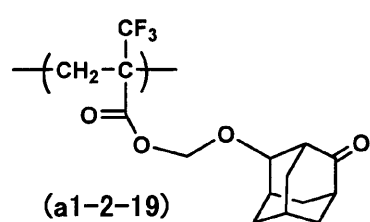
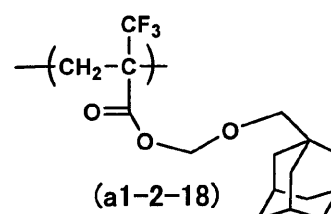
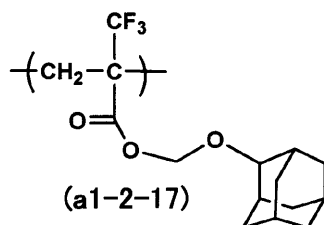
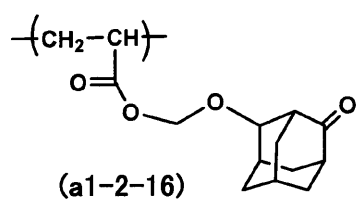
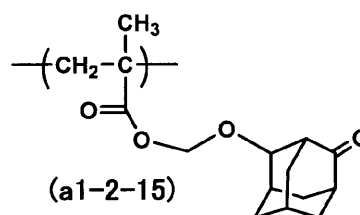
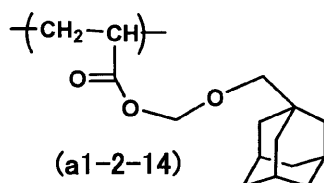
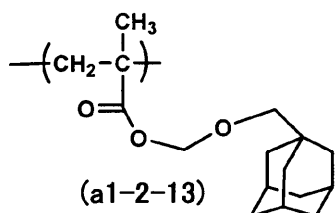
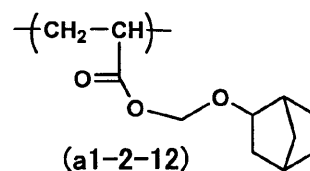
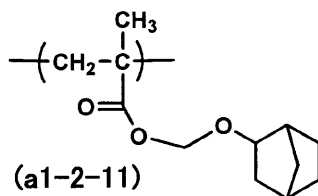
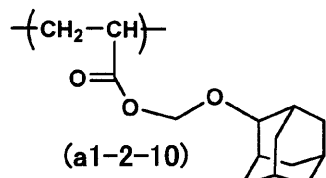
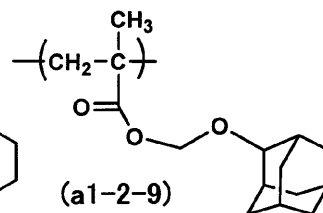
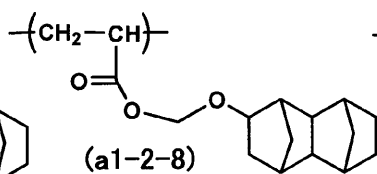
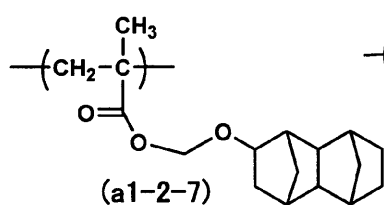
【化 3 1】



10

【 0 1 1 0 】

【化 3 2】



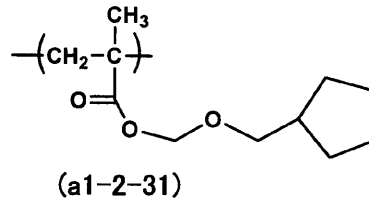
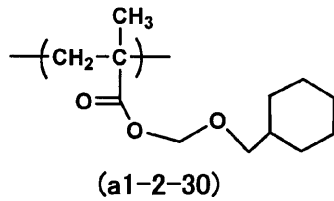
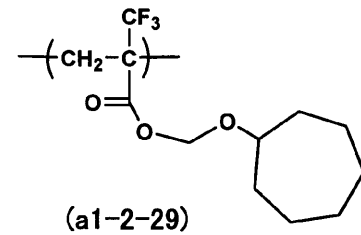
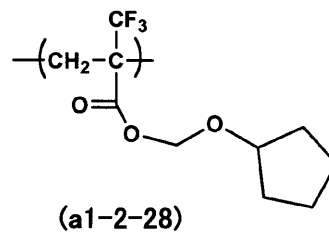
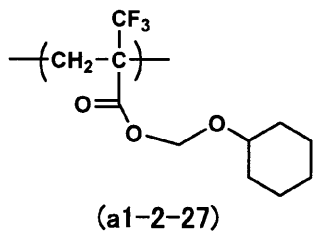
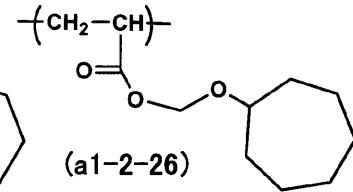
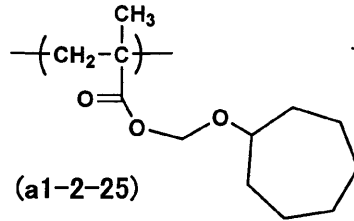
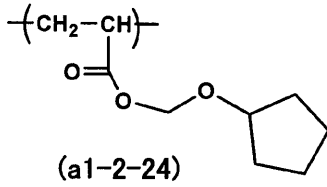
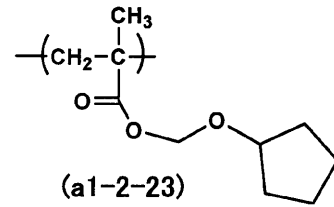
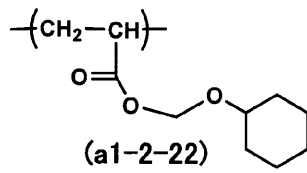
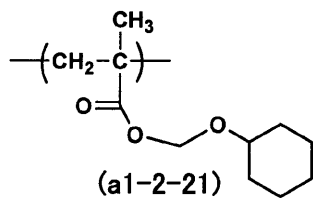
10

20

30

【 0 1 1 1 】

【化 3 3】



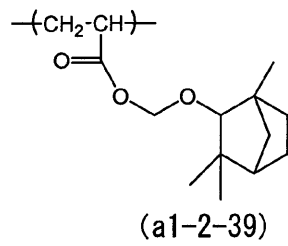
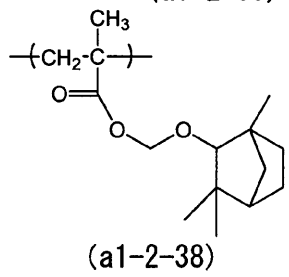
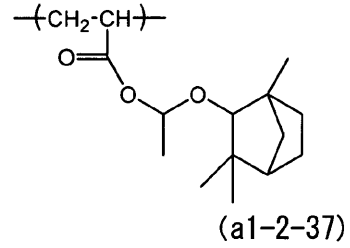
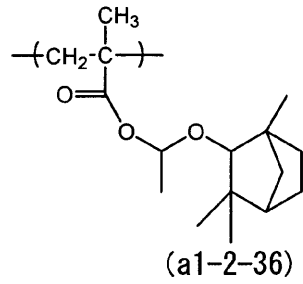
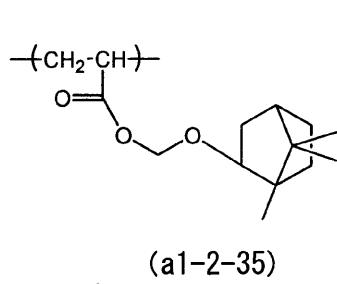
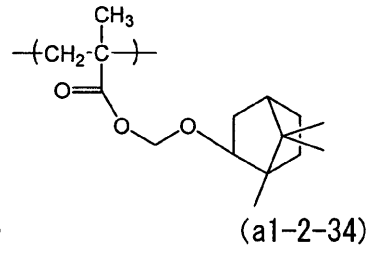
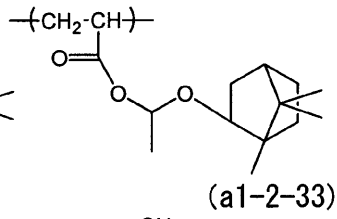
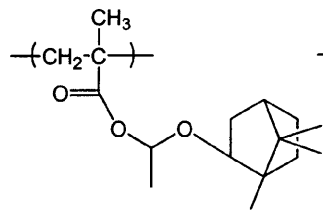
10

20

【 0 1 1 2】

30

【化 3 4】

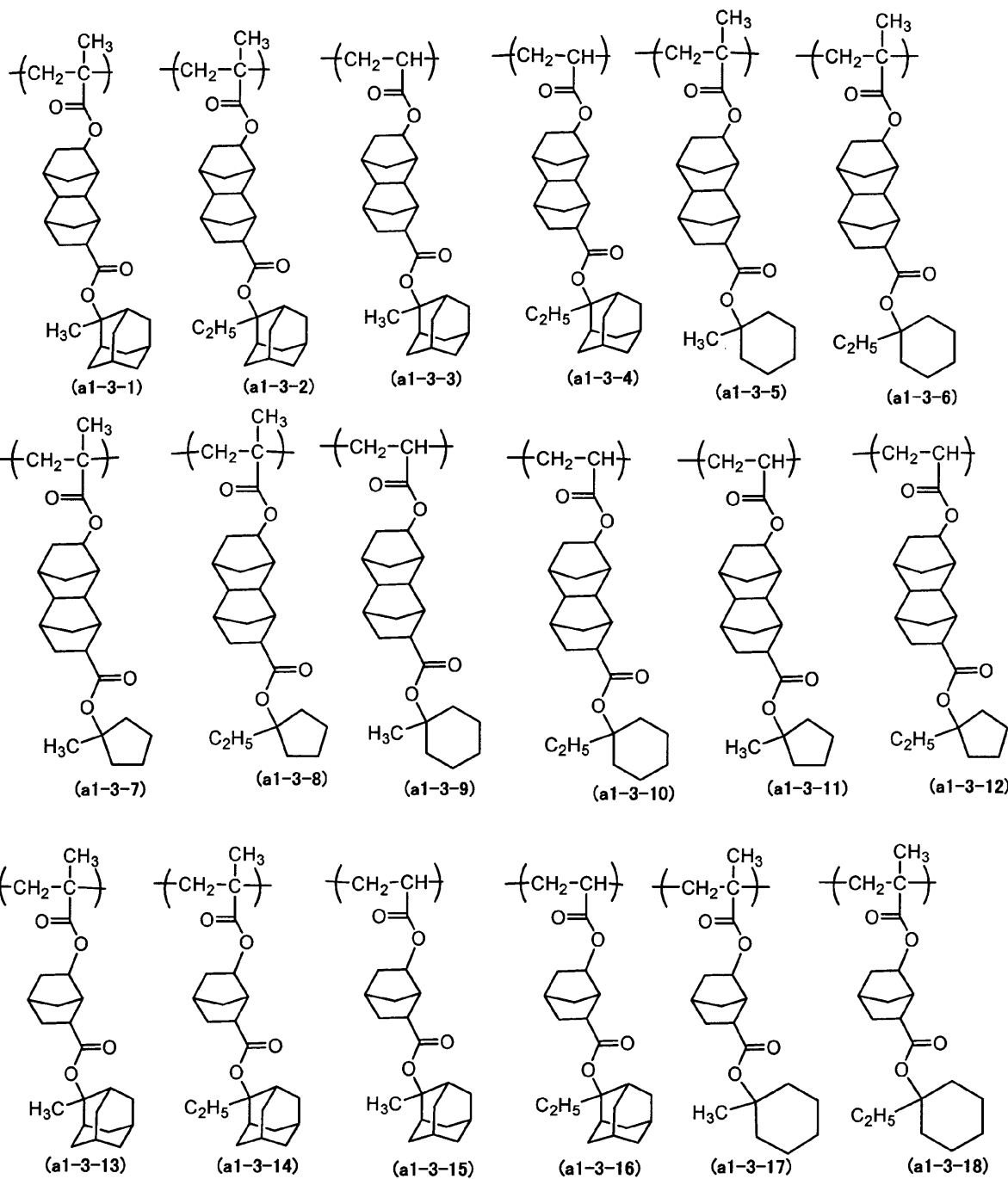


10

20

【 0 1 1 3 】

【化 3 5】



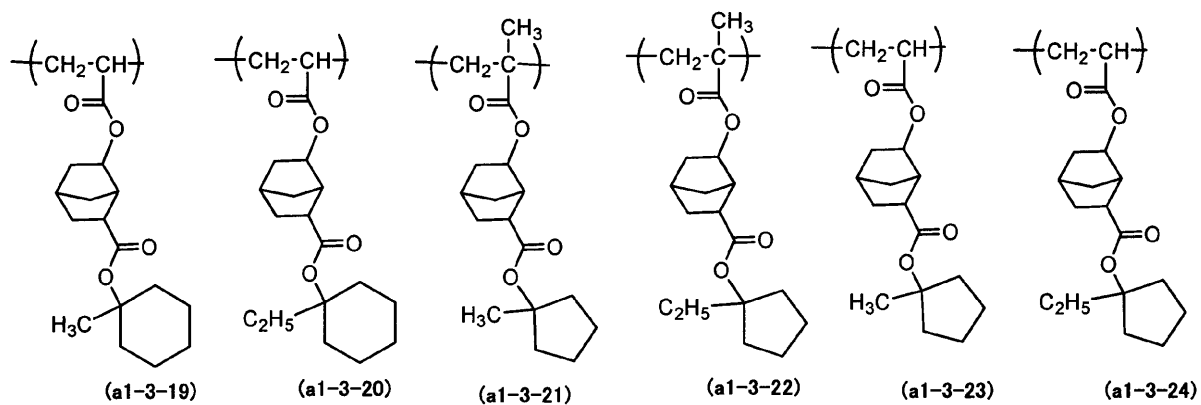
10

20

30

【 0 1 1 4 】

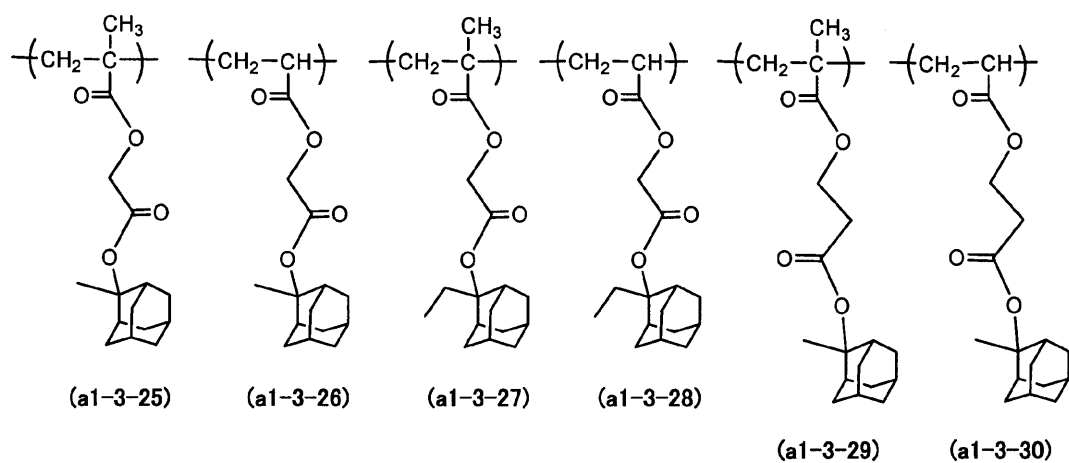
【化 3 6】



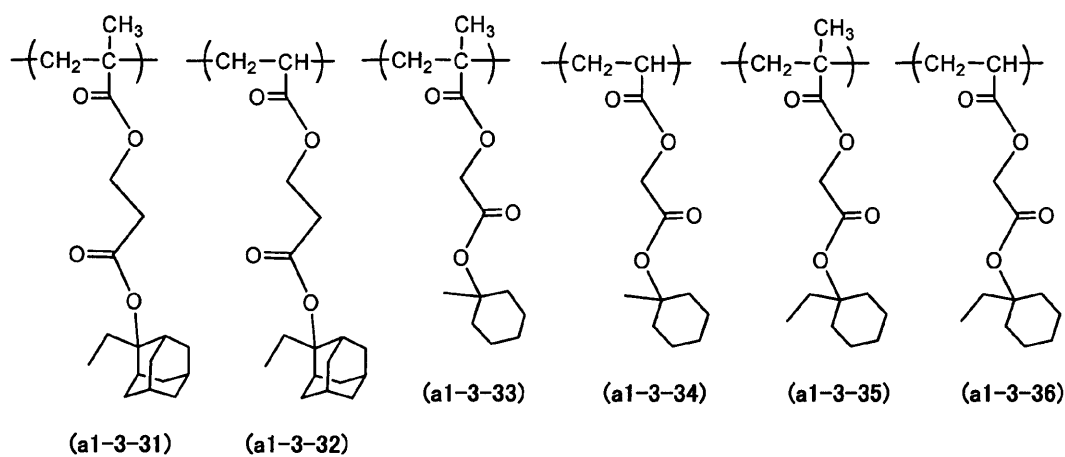
10

【 0 1 1 5】

【化 3 7】



20

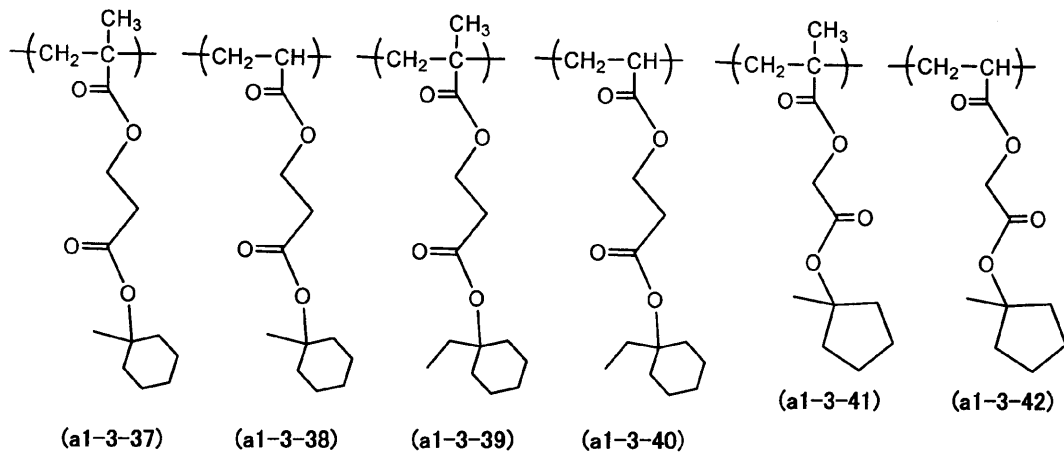


30

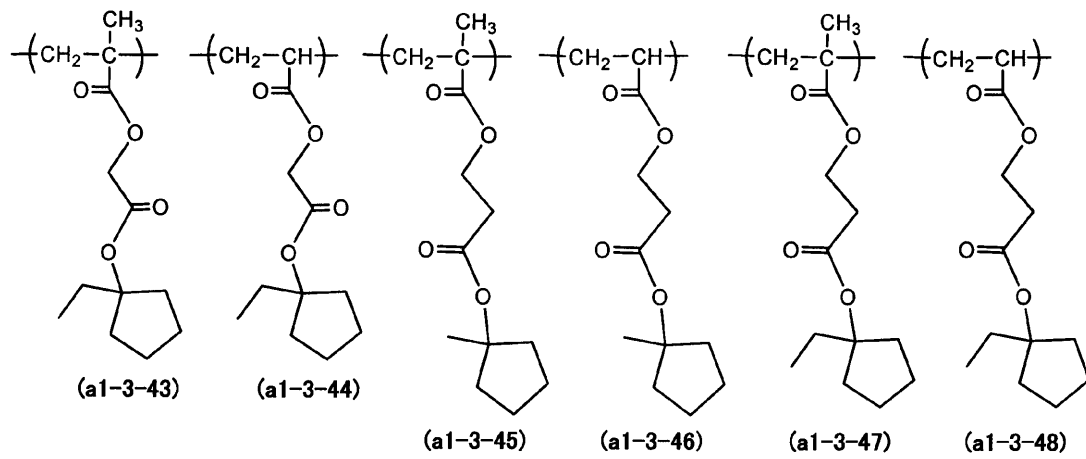
40

【 0 1 1 6】

【化 3 8】



10

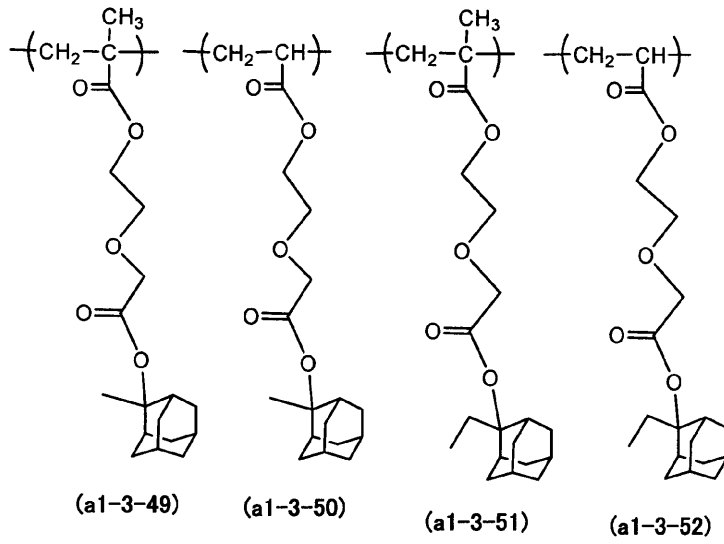


20

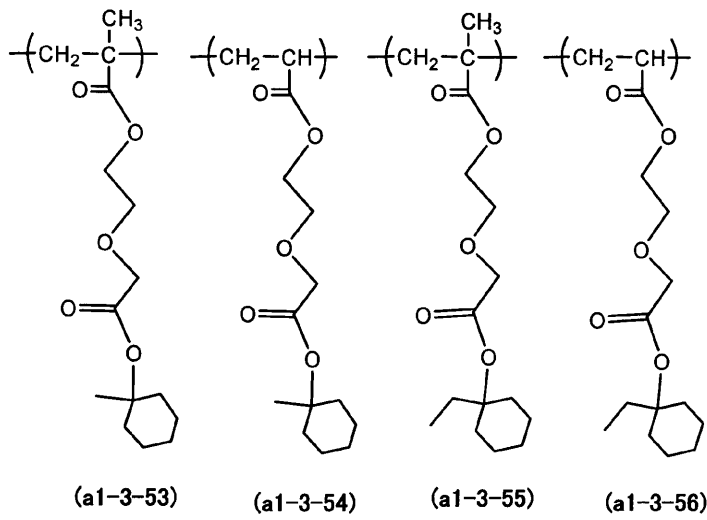
【 0 1 1 7】

30

【化 3 9】



10

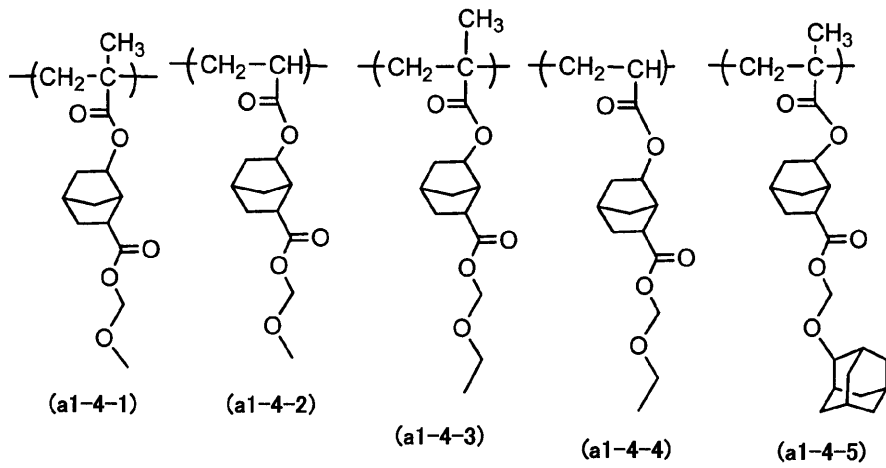


20

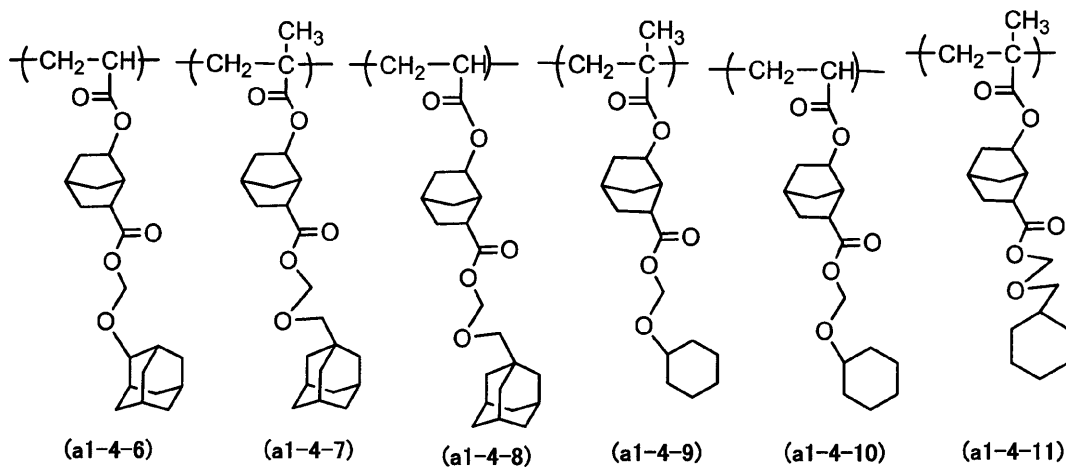
30

【 0 1 1 8 】

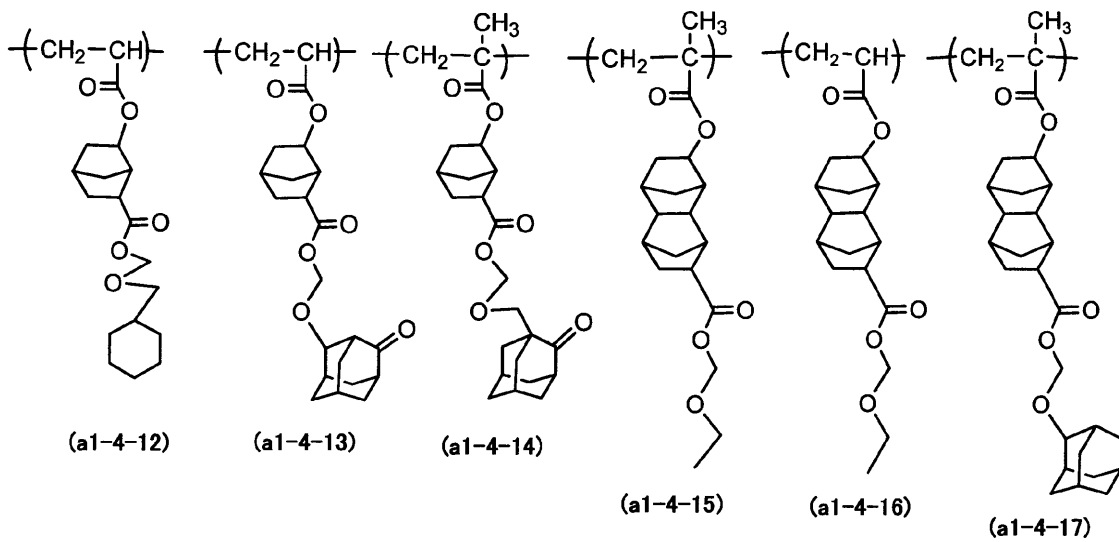
【化 4 0】



10



20

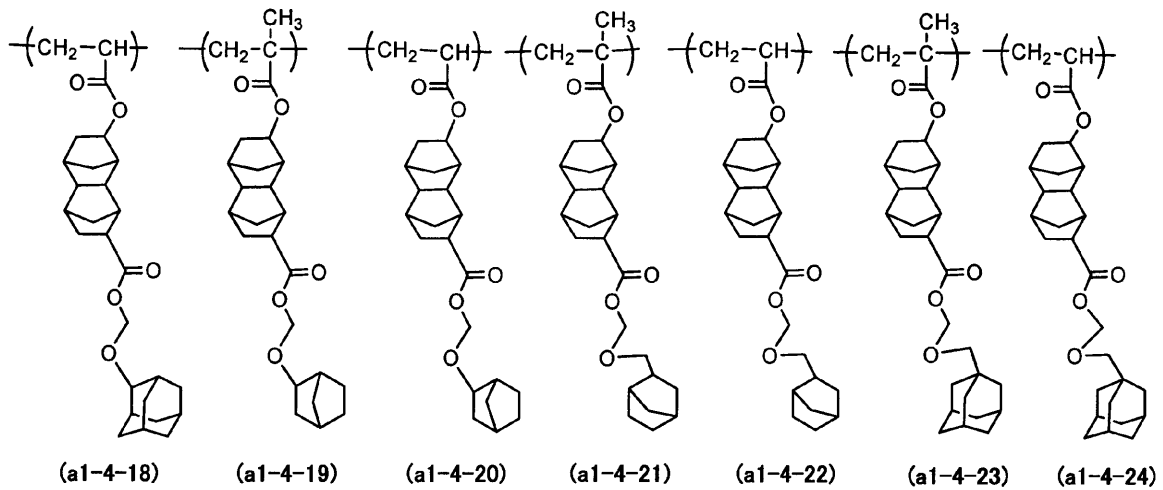


30

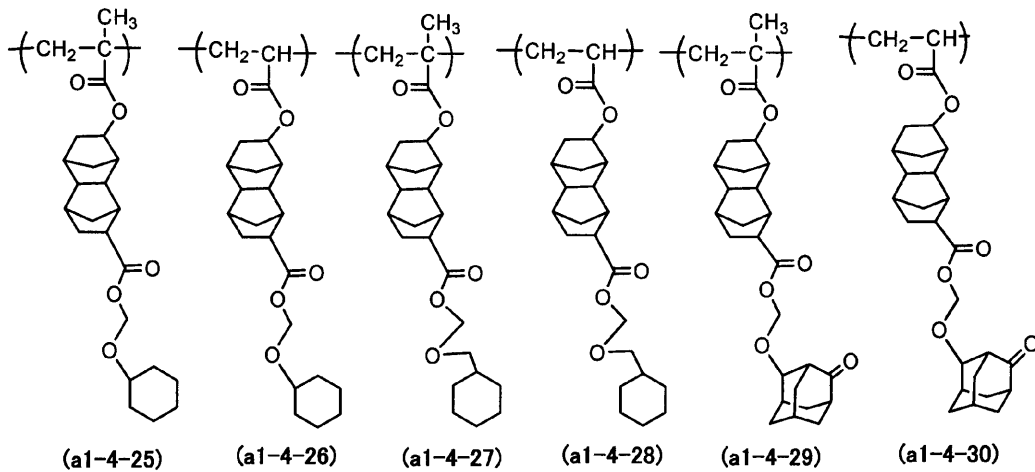
40

【 0 1 1 9 】

【化 4 1】



10



20

30

【 0 1 2 0 】

構成単位 (a 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。

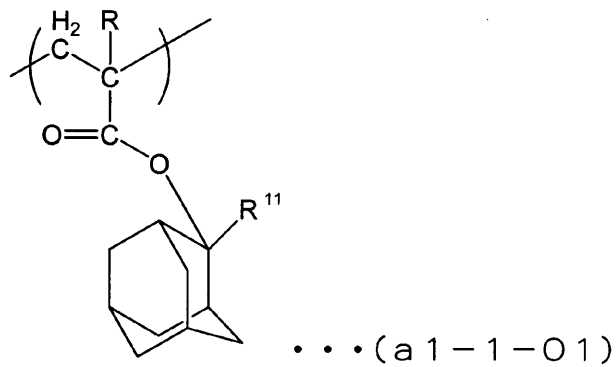
その中でも、一般式 (a 1 - 1) 又は (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 7)、(a 1 - 1 - 3 6) ~ (a 1 - 1 - 4 2) および (a 1 - 3 - 4 9) ~ (a 1 - 3 - 5 6) からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

さらに、構成単位 (a 1) としては、特に式 (a 1 - 1 - 1) ~ 式 (a 1 - 1 - 5) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 1) で表されるもの、式 (a 1 - 1 - 3 6) ~ (a 1 - 1 - 4 2) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 1 - 0 2) で表されるもの、式 (a 1 - 3 - 4 9) ~ (a 1 - 3 - 5 2) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 1) で表されるもの、又は式 (a 1 - 3 - 5 3) ~ (a 1 - 3 - 5 6) の構成単位を包括する下記一般式 (a 1 - 3 - 0 2) で表されるものも好ましい。

40

【 0 1 2 1 】

【化 4 2】

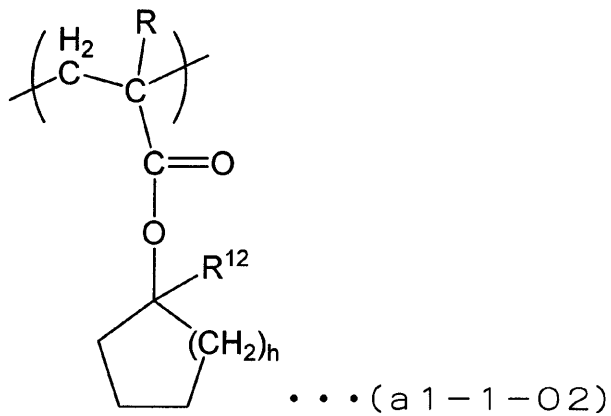


10

(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、 R^{11} は低級アルキル基を示す。)

【0122】

【化 4 3】



20

(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^{12} は低級アルキル基を示す。hは1~3の整数を表す)

【0123】

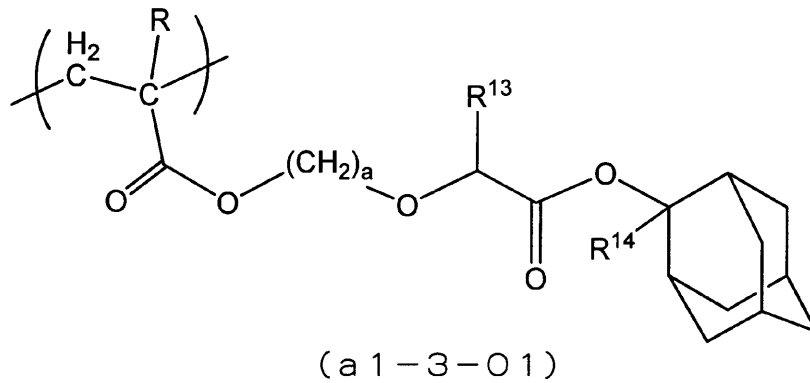
一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。 R^{11} の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。 R^{12} 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。

【0124】

40

【化 4 4】



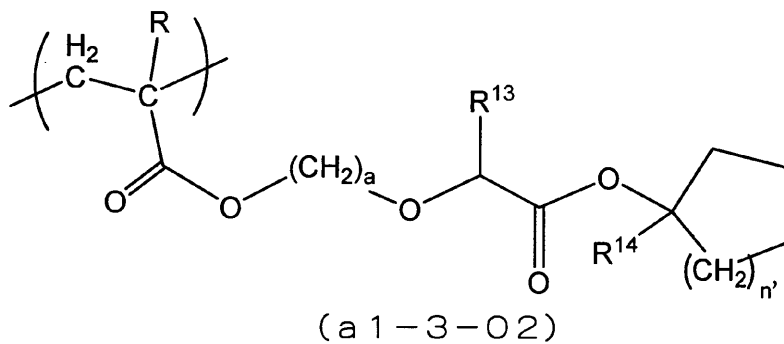
10

(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； R^{14} は低級アルキル基であり、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 a は1～10の整数である。)

【0125】

【化 4 5】

20



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； R^{14} は低級アルキル基であり、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、 a は1～10の整数であり、 n' は0～3の整数である。)

【0126】

前記一般式(a1-3-01)または(a1-3-02)において、Rについては上記と同様である。

R^{13} は、水素原子が好ましい。

R^{14} 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、メチル基またはエチル基が好ましい。

40

a は、1～8の整数が好ましく、2～5の整数が特に好ましく、2が最も好ましい。

【0127】

(A1)成分中、構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がより好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、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。

【0128】

・構成単位(a2)：

50

構成単位 (a 2) 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、ラクトン環のみの場合には単環式基、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 (a 2) のラクトン環式基は、共重合体 (A 1) 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、水を含む現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

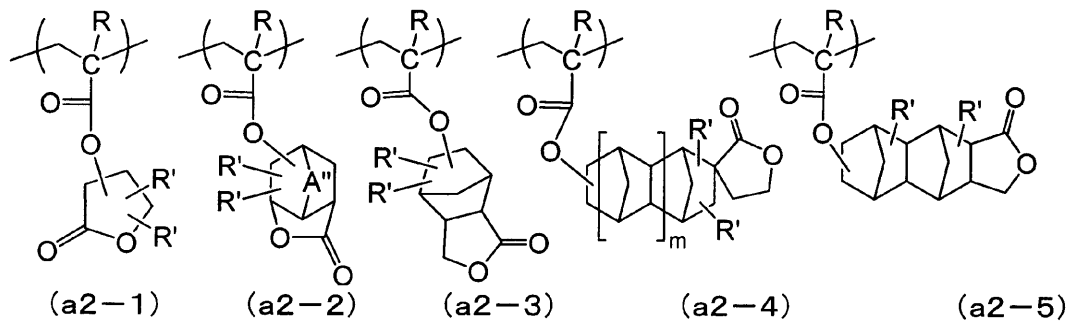
構成単位 (a 2) としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、 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ピシクロアルカン、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 1 つを除いた基が挙げられる。

構成単位 (a 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

【 化 4 6 】



[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。]

【 0 1 3 0 】

一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) における R は前記構成単位 (a 1) 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 (a 1) 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'' 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、ピシクロアルカン、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 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) 中、 R ' は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

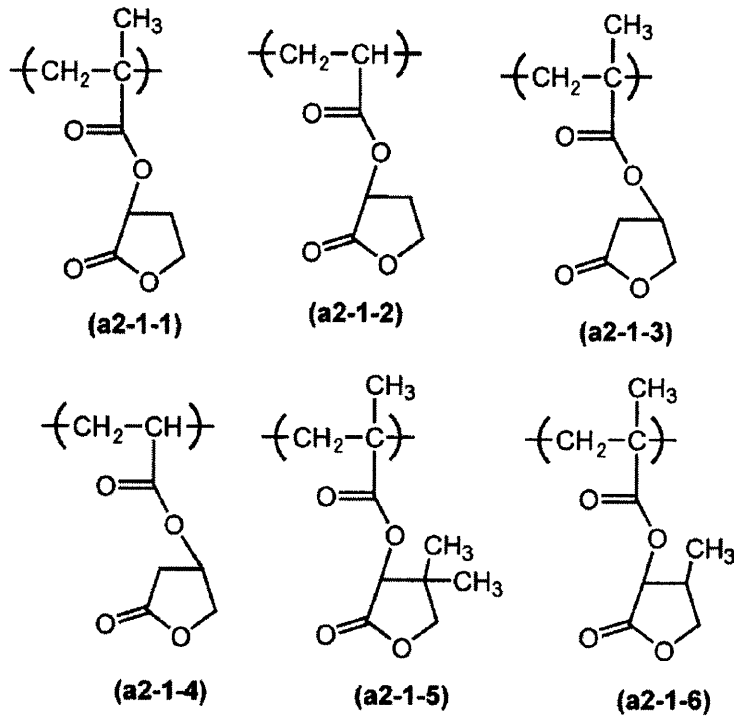
A " の酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、 n - プロピレン基、イソプロピレン基、 - O - CH₂ - 、 - CH₂ - O - CH₂ - 、 - S - CH₂ - 、 - CH₂ - S - CH₂ - 等が挙げられる。

以下に、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) の具体的な構成単位を例示する。

【 0 1 3 1 】

【 化 4 7 】

10

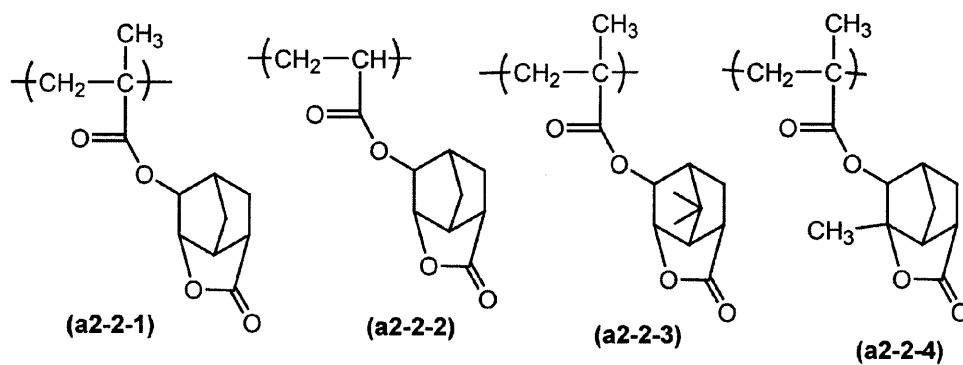


20

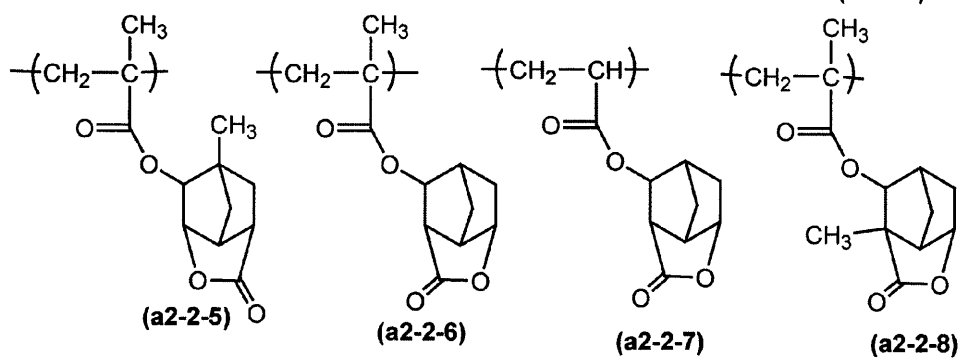
30

【 0 1 3 2 】

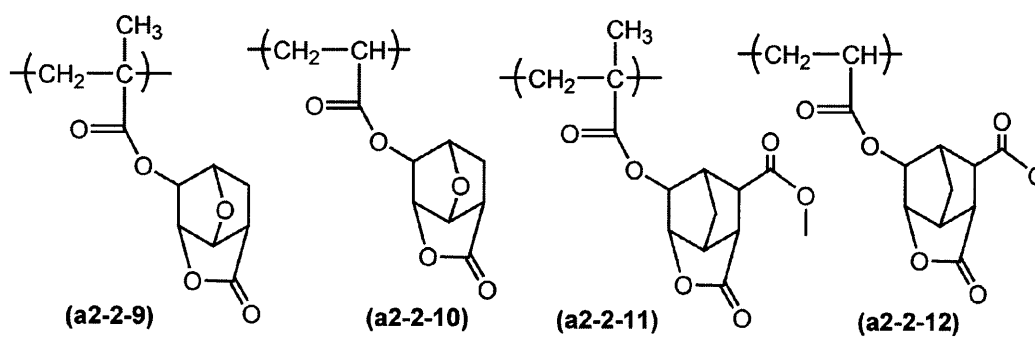
【化 4 8】



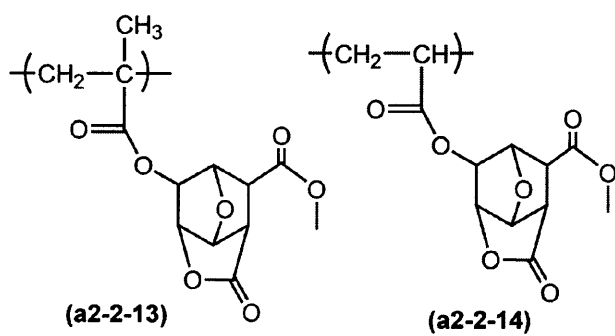
10



20



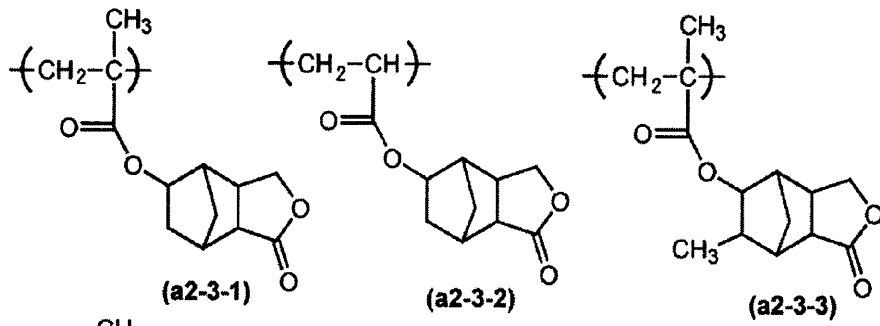
30



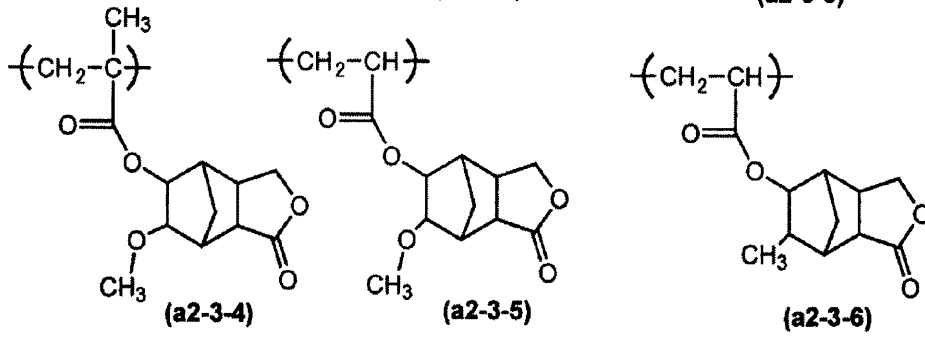
40

【 0 1 3 3 】

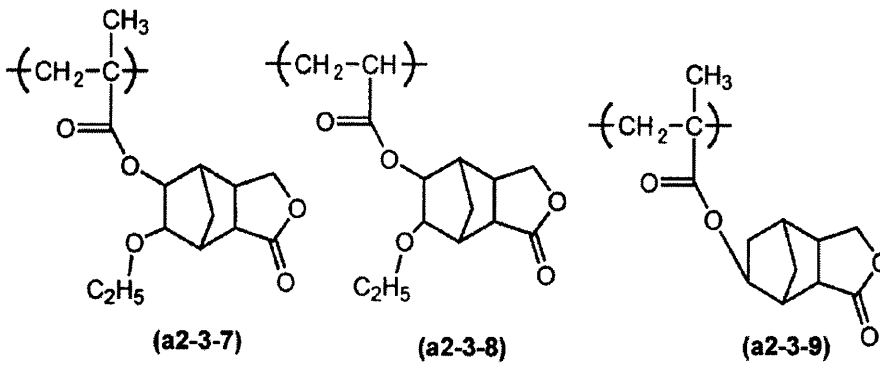
【化 4 9】



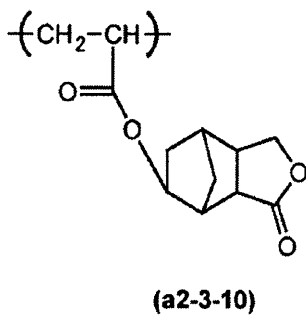
10



20



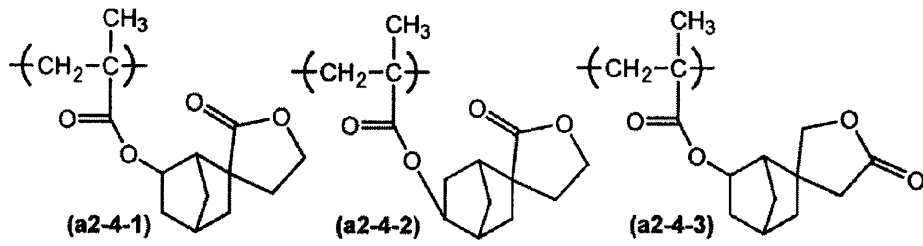
30



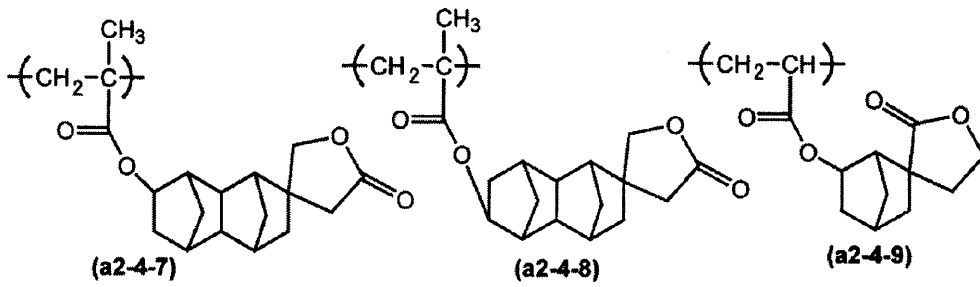
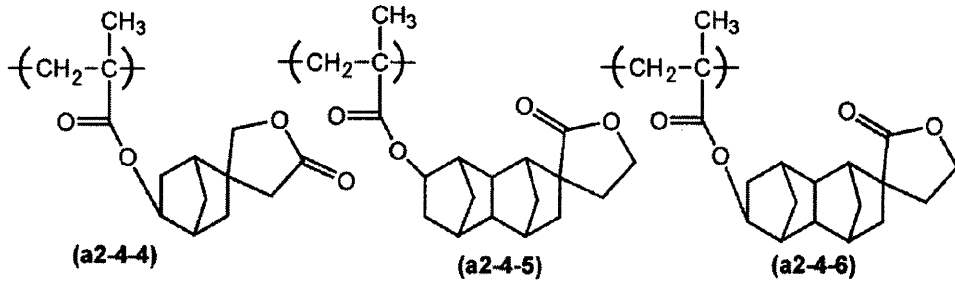
40

【 0 1 3 4 】

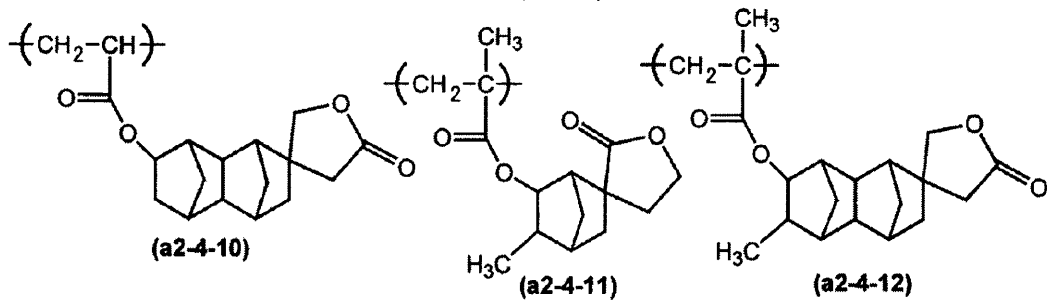
【化 5 0】



10



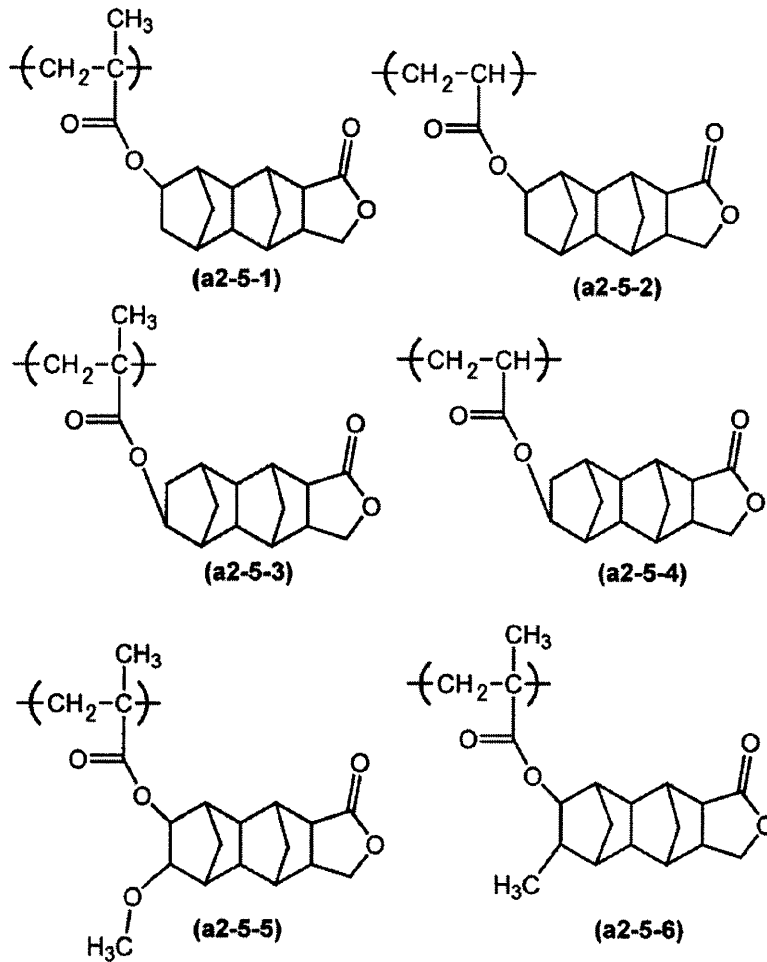
20



30

【 0 1 3 5 】

【化 5 1】



10

20

【0136】

30

(A1)成分において、構成単位(a2)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(a2)としては、前記一般式(a2-1)~(a2-5)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(a2-1)~(a2-3)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(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-2)、(a2-2-9)、(a2-2-10)、(a2-3-1)、(a2-3-2)、(a2-3-9)及び(a2-3-10)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0137】

40

(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、5~60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(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下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。

【0138】

・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、(A)成分の親水性が高まり、

50

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。

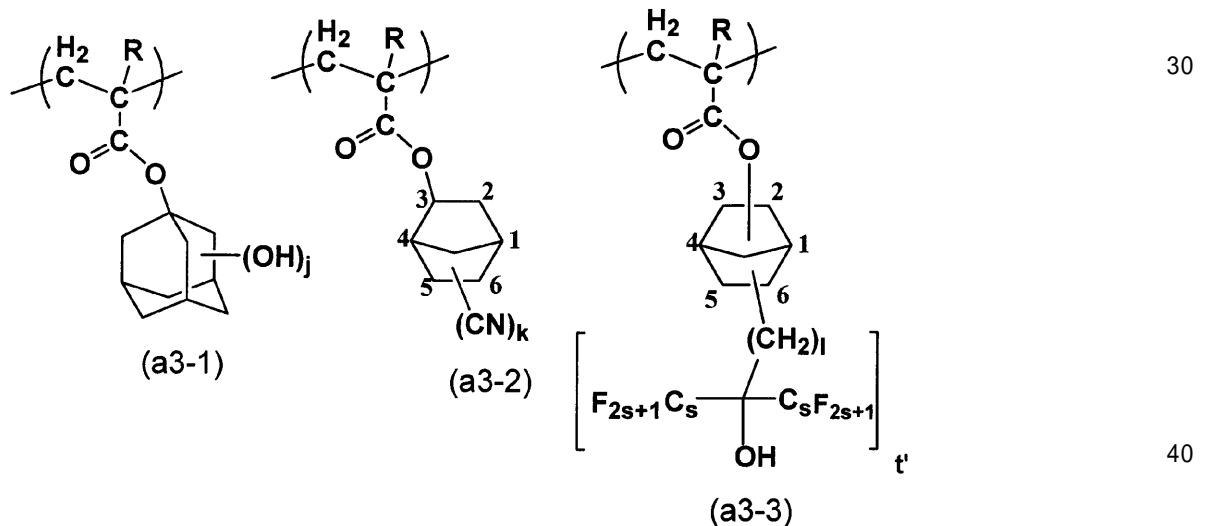
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含む脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから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

【0139】

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。

【0140】

【化52】



(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。)

【0141】

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。

【 0 1 4 2 】

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。

(A 1) 成分中、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 ~ 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。

【 0 1 4 3 】

・構成単位 (a 4) :

(A 1) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ~ (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (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 エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用 (好ましくは A r F エキシマレーザー用) 等のレジスト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。

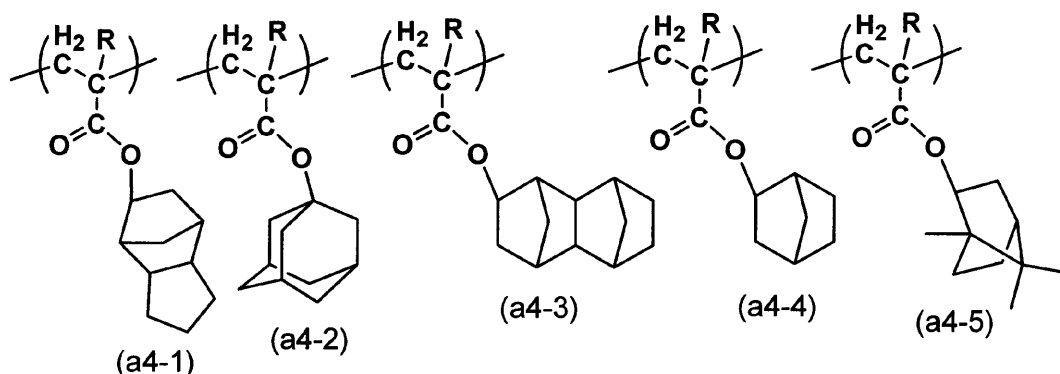
構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。

該脂肪族多環式基は、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 エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用 (好ましくは A r F エキシマレーザー用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。特にトリシクロデカニル基、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 1 4 4 】

【 化 5 3 】



(式中、R は前記と同じである。)

【 0 1 4 5 】

かかる構成単位 (a 4) を (A 1) 成分に含有させる際には、(A 1) 成分を構成する

10

20

30

40

50

全構成単位の合計に対して、構成単位 (a 4) を 1 ~ 3 0 モル % 含有させることが好ましく、1 0 ~ 2 0 モル % 含有させることがより好ましい。

【 0 1 4 6 】

(A 1) 成分は、構成単位 (a 1)、(a 2) および (a 3) 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 (a 1)、(a 2) および (a 3) からなる共重合体、上記構成単位 (a 1)、(a 2)、(a 3) および (a 4) からなる共重合体等が例示できる。

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

【 0 1 4 7 】

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

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

【 0 1 4 8 】

(A 1) 成分の質量平均分子量 (M w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー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、2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 がより好ましく、5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 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。

また分散度 (M w / M n) 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、M n は数平均分子量を示す。

【 0 1 4 9 】

[(A 2) 成分]

(A 2) 成分としては、分子量が 5 0 0 以上 2 0 0 0 以下であって、親水性基を有するとともに、上述の (A 1) 成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基 X または X ' を有する低分子化合物が好ましい。

具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部を、上記酸解離性溶解抑制基 X または X ' で置換したものが挙げられる。

(A 2) 成分は、例えば、非化学増幅型の g 線や i 線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

【 0 1 5 0 】

かかる低分子量フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル) メタン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4 ' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル) - 2 - (2 ' , 3 ' , 4 ' - トリヒドロキシフェニル) プロパン、トリス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 3 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルフェニル) - 3 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェ

10

20

30

40

50

ニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2、3、4核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

なお、酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【0151】

<(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

10

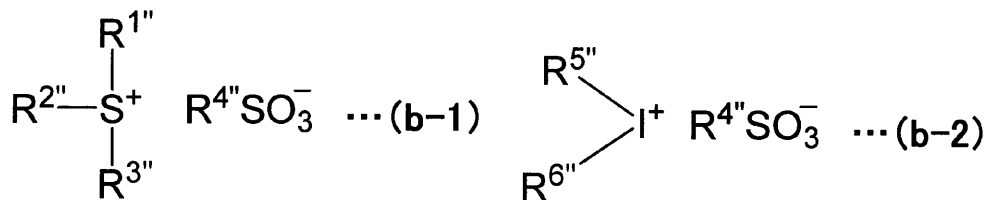
【0152】

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。

【0153】

【化54】

20



[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ 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 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 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； $R^{4''}$ 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； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

30

【0154】

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

40

$R^{1''} \sim R^{3''}$ 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-ブ

50

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良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。

R¹''~R³''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。

10

これらの中で、R¹''~R³''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。

【0155】

式(b-1)におけるR¹''~R³''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R¹''~R³''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R¹''~R³''のアリール基と同様のものが挙げられる。

20

【0156】

R⁴''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R¹''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。

30

R⁴''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。

【0157】

式(b-2)中、R⁵''~R⁶''はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵''~R⁶''のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R⁵''~R⁶''のすべてがアリール基であることが好ましい。

40

R⁵''~R⁶''のアリール基としては、R¹''~R³''のアリール基と同様のものが挙げられる。

R⁵''~R⁶''のアルキル基としては、R¹''~R³''のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、R⁵''~R⁶''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R⁴''としては上記式(b-1)のR⁴''と同様のものが挙げられる。

。

【0158】

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

50

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。

【0159】

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

10

20

30

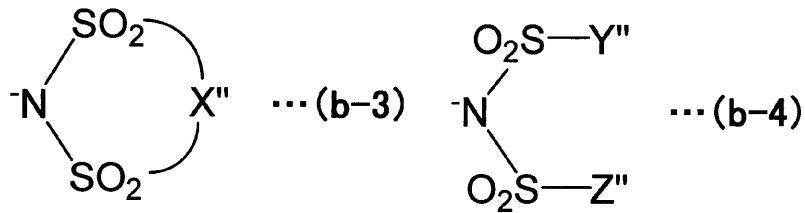
40

50

とができる（カチオン部は（b - 1）又は（b - 2）と同様）。

【0160】

【化55】



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。〕

【0161】

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。

20

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

また、X''のアルキレン基またはY''、Z''のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また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。

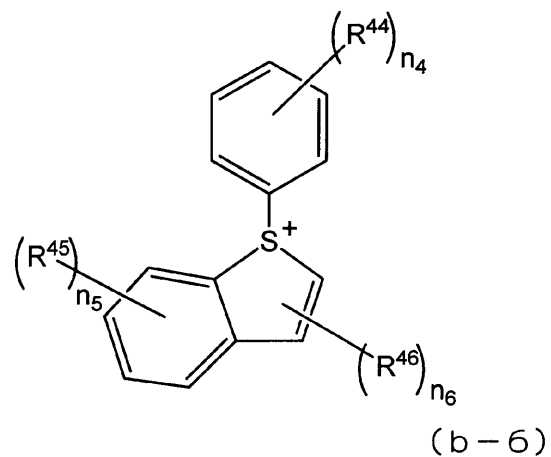
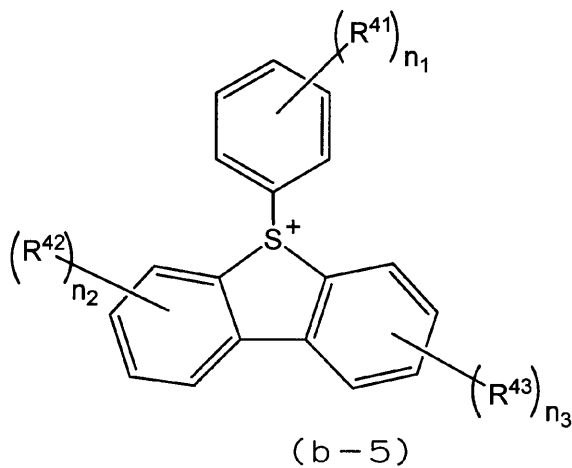
30

【0162】

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。

【0163】

【化 5 6】



10

20

30

40

50

[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。]

【0164】

$R^{41} \sim R^{46}$ 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。

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。

【0165】

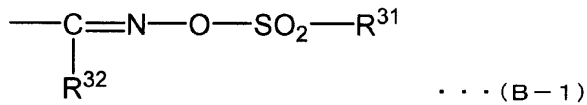
式 (b-5) または (b-6) で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式 (b-1) または (b-2) で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部 ($R^4 \text{SO}_3^-$) 等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオン部等が挙げられる。これらの中でも、フッ素化アルキルスルホン酸イオンが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルスルホン酸イオンがより好ましく、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

【0166】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式（B - 1）で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射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。

【0167】

【化57】



10

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

【0168】

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アル基が好ましい。これらのアルキル基、アリア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ア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

アリアル基は、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。アリアル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリアル基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリアル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリアル基を意味し、完全にハロゲン化されたアリアル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリアル基を意味する。

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。

【0169】

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、アリアル基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリアル基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリアル基と同様のものが挙げられる。

40

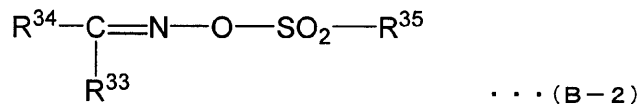
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0170】

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。

【0171】

【化 5 8】

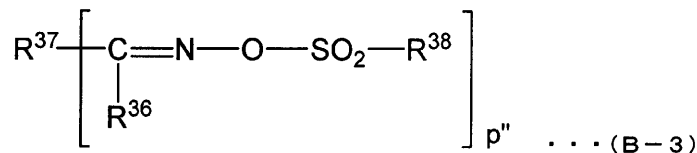


[式 (B - 2) 中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【0172】

10

【化 5 9】



[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。]

20

【0173】

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。

30

【0174】

R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル (biphenyl) 基、フルオレニル (fluorenyl) 基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基、フェナントリル基等の、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。

40

【0175】

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。

50

【 0 1 7 6 】

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 個の芳香族炭化水素基としては、上記 $R^{3 4}$ のアリアル基からさらに 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 7 7 】

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

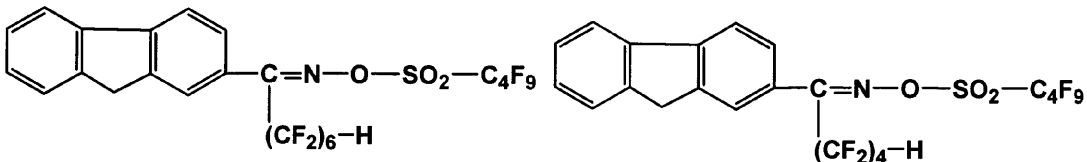
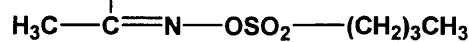
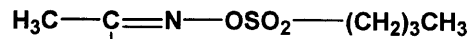
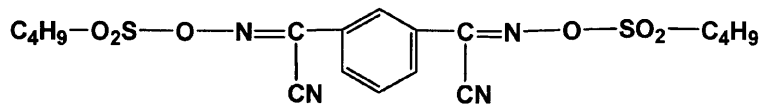
50

4242A2(65~85頁目のExample1~40)に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0178】

【化60】



10

20

【0179】

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。

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

【0180】

(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。

40

本発明においては、中でも(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を用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物中の(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、好ましくは0.5~30質量部、より好ましくは1~15質量部である。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。

【0181】

<任意成分>

本発明のレジスト組成物は、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上等の

50

向上の目的で、任意の成分として、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、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NH₃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ル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)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。

【0182】

本発明のレジスト組成物は、感度劣化の防止、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)を含有してもよい。

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) 成分としては、有機カルボン酸が好ましく、特にサリチル酸が好ましい。

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

【 0 1 8 3 】

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

【 0 1 8 4 】

20

< 有機溶剤 >

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

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

例えば、 - ブチロラクトン等のラクトン類；

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

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

30

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

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

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、ジメチルスルホキシド (D M S O) 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 (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、E L が好ましい。

50

また、PGMEAまたはPGMEと極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAまたはPGME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であり、より好ましくは2：8～8：2の範囲である。

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

また、(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。

また更に、PGMEとジメチルスルホキシド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9：1～1：9であり、より好ましくは8：2～2：8であり、最も好ましくは7：3～5：5である。

(S)成分の使用量は特に限定しないが、支持体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2～20質量%、好ましくは3～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0185】

材料の(S)成分への溶解としては、たとえば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでも行うことができ、また、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0186】

上記本発明の液浸露光用レジスト組成物は、液浸露光に用いられるレジスト組成物に求められる特性である、良好なリソグラフィ特性と、液浸露光用として好適な特性（親疎水性）とを有することから、液浸露光用として好適である。

本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、(F)成分を含有することにより、浸漬露光時には疎水性が高く、浸漬露光後の各種処理（PEB処理、アルカリ現像等）により親水性が増大する性質を有する。

すなわち、まず、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、露光前は、(F)成分がフッ素原子を有することから、(F)成分を含まない場合に比べて、高い疎水性を有する。かかるレジスト膜は、非特許文献1に記載されているような、スキャン式の液浸露光機を用いて浸漬露光を行う場合等に求められる水追随性に非常に優れている。

浸漬露光後、PEB処理を行うと、当該レジスト膜の露光部においては(B)成分から酸が発生し、該酸の作用により(A)成分の、ひいては当該レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する。このとき、該酸の作用により、(F)成分の親水性が増大する。すなわち、構成単位(f2)において、式(w-1)で表される基、式(w-2)で表される基、式(w-2)中のR²⁷、式(w-4)で表される基は、いずれも、(B)成分から発生する酸の作用により解離しうる性質（酸解離性）と、(F)成分のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する性質（溶解抑制性）とを有する酸解離性溶解抑制基である。これらの酸解離性溶解抑制基は、いずれも、カルボニルオキシ基の酸素原子(-O-)に結合しているため、露光、PEB処理を行うと、(B)成分から発生した酸の作用により該酸解離性溶解抑制基が解離し、カルボキシ基が形成され、アルカリ現像液に対する溶解性、ひいては親水性が高まる。

また、アルカリ現像を行うと、ポジ型の場合は露光部、ネガ型の場合は未露光部のレジスト膜が溶解除去され、レジストパターンが形成される。このとき、アルカリ現像液との接触により(F)成分の親水性が増大し、これにより、形成されるレジストパターン（ポジ型の場合は未露光部、ネガ型の場合は露光部）の表面の親水性が向上する。すなわち、(F)成分において、構成単位(f1)中の塩基解離性基は、アルカリ現像液の作用によ

10

20

30

40

50

り加水分解が生じることにより解離する。そのため、該塩基解離性基が解離すると同時に親水基が形成され、親水性が高まる。たとえば前記一般式 (f 1 - 1) または (f 1 - 2) で表される構成単位の場合、その構造中のエステル結合 [- C (= O) - O -] がアルカリ現像液の作用により分解 (加水分解) し、親水基 [- C (= O) - O H] が形成される。特に、塩基解離性基がフッ素原子を有する場合、フッ素原子を含む塩基解離性基 (フッ素原子を含む疎水性の高い部分) が解離するため、親水性の向上効果が高い。

したがって、従来技術においては、レジスト膜の疎水性が高いと、現像後のレジストパターン表面にディフェクト (たとえば水等の浸漬媒体やアルカリ現像液の影響によるウォーターマークディフェクトや、その他、ブリッジディフェクト、開口不良ディフェクト等) が生じやすい問題があるが、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、浸漬露光後に親水性が高まることから、該ディフェクトの発生を低減できる。上記問題は、特に、未露光部のレジスト膜が除去されずに残るポジ型レジスト組成物の場合に顕著であることから、本発明は、特に、ポジ型の場合に有効である。

【 0 1 8 7 】

レジスト膜の疎水性は、水に対する接触角、たとえば静的接触角 (水平状態のレジスト膜上の水滴表面とレジスト膜表面とのなす角度)、動的接触角 (レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落し始めたときの接触角 (転落角)、水滴の転落方向前方の端点における接触角 (前進角)、転落方向後方の端点における接触角 (後退角)、とがある。) 等を測定することにより評価できる。たとえばレジスト膜の疎水性が高いほど、静的接触角、前進角、および後退角は大きくなり、一方、転落角は小さくなる。

ここで、前進角は、図 1 に示すように、その上に液滴 1 が置かれた平面 2 を次第に傾けていった際に、当該液滴 1 が平面 2 上を移動 (落下) し始めるときの当該液滴 1 の下端 1 a における液滴表面と、平面 2 とがなす角度 θ_1 である。また、このとき (当該液滴 1 が平面 2 上を移動 (落下) し始めるときの)、当該液滴 1 の上端 1 b における液滴表面と、平面 2 とがなす角度 θ_2 が後退角であり、当該平面 2 の傾斜角度 θ_3 が転落角である。

本明細書において、前進角、後退角および転落角は以下の様にして測定される。

まず、シリコン基板上に、レジスト組成物溶液をスピンコートした後、110 の温度条件で60秒間加熱してレジスト膜を形成する。次に、上記レジスト膜に対して、DRO P M A S T E R - 7 0 0 (製品名、協和界面科学社製)、A U T O S L I D I N G A N G L E : S A - 3 0 D M (製品名、協和界面科学社製)、A U T O D I S P E N S E R : A D - 3 1 (製品名、協和界面科学社製) 等の市販の測定装置を用いて測定することができる。

【 0 1 8 8 】

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の静的接触角の測定値が70度以上であることが好ましく、70 ~ 100度であることがより好ましく、75 ~ 100度であることが特に好ましい。該静的接触角が下限値度以上であると、浸漬露光時の物質溶出抑制効果が向上する。その理由は明らかではないが、主な要因の1つとして、レジスト膜の疎水性との関連が考えられる。つまり、液浸媒体は水等の水性のものが用いられているため、疎水性が高いことにより、浸漬露光を行った後、液浸媒体を除去した際に速やかにレジスト膜表面から液浸媒体を除去できることが影響していると推測される。また、後退角が上限値以下であると、リソグラフィ特性等が良好である。

同様の理由により、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の後退角の測定値が50度以上であることが好ましく、50 ~ 150度であることがより好ましく、50 ~ 130度であることが特に好ましく、53 ~ 100度であることが最も好ましい。

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、当該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜における露光および現像を行う前の転落角の測定値が30度以下であることが好ましく、5 ~ 30度であることがより好ましく、5 ~ 25度であることが特に好ましく、5 ~ 23度であることが最も好ましい。転落角が上限値以下であると、浸漬露光時の物質

溶出抑効果が向上する。また、転落角が下限値以上であると、リソグラフィー特性等が良好である。

上述の各種角度（動的接触角（前進角、後退角、転落角等）、静的接触角）の大きさは、液浸露光用レジスト組成物の組成、たとえば（F）成分の種類や配合量、（A）成分の種類等を調整することにより調整できる。たとえば（F）成分の含有量が多いほど、得られるレジスト組成物の疎水性が高まり、前進角、後退角、静的接触角が大きくなり、転落角が小さくなる。

【0189】

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いることにより、浸漬露光時のレジスト膜中からの物質溶出を抑制することができる。

すなわち、液浸露光は、詳しくは後述するが、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光（浸漬露光）を行う工程を有する方法である。液浸露光においては、レジスト膜と液浸溶媒とが接触すると、レジスト膜中の物質（（B）成分、（D）成分等）の液浸溶媒中への溶出（物質溶出）が生じる。物質溶出はレジスト層の変質、液浸溶媒の屈折率の変化等の現象を生じさせ、リソグラフィー特性を悪化させる。この物質溶出の量はレジスト膜表面の特性（たとえば親水性・疎水性等）の影響を受ける。たとえばレジスト膜表面の疎水性が高まることによって、物質溶出が低減されると推測される。

本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、フッ素原子を有する（F）成分を含むことから、該（F）成分を含まない場合に比べて、露光および現像を行う前の疎水性が高い。したがって、本発明の液浸露光用レジスト組成物によれば、浸漬露光時の物質溶出を抑制できる。

物質溶出を抑制できることから、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いることにより、液浸露光において、レジスト膜の変質や、液浸溶媒の屈折率の変化を抑制することができる。液浸溶媒の屈折率の変動が抑制されること等により、形状等が良好なレジストパターンを形成することができる。また、露光装置のレンズの汚染を低減でき、そのため、これらに対する保護対策を行わなくてもよく、プロセスや露光装置の簡便化に貢献することができる。

【0190】

また、本発明の液浸露光用レジスト組成物により形成されたレジスト膜は、水により膨潤しにくい。そのため、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

さらに、本発明の液浸露光用レジスト組成物は、感度、解像性、エッチング耐性等のリソグラフィー特性も良好であり、液浸露光においてレジストとして使用した際に、実用上問題なくレジストパターンを形成できる。例えば、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いることにより、たとえば寸法120nm以下の微細なレジストパターンを形成できる。

リソグラフィー特性の向上効果は、特に、本発明の液浸露光用レジスト組成物がポジ型の場合に顕著である。その理由は、定かではないが、上述した構成単位（f2）における酸解離性溶解抑制基（式（w-1）で表される基、式（w-2）で表される基、式（w-2）中のR²⁷、式（w-4）で表される基）が、比較的解離しやすい基であるためではないかと推測される。すなわち、本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜に対して露光を行うと、露光部においては、（A）成分と同様、（F）成分もアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、未露光域と露光域とのアルカリ現像液に対する溶解性の差（溶解コントラスト）の向上に寄与する。構成単位（f2）における酸解離性溶解抑制基は、従来の化学増幅型ポジ型レジストの基材成分に一般的に用いられている酸解離性溶解抑制基（たとえば分岐鎖状の第3級アルキル基、エチルシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等）に比べて容易に解離する。そのため、PEBを従来よりも低温（たとえば70~90）で行っても、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が十分に増大する。また、PEBを従来よりも低温で

10

20

30

40

50

行うことにより、露光部で発生した酸の未露光部への拡散が抑制され、その結果、未露光域と露光域とのアルカリ現像液に対する溶解性の差（溶解コントラスト）が向上するためではないかと推測される。

【0191】

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、上記本発明の第一の態様の液浸露光用レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を浸漬露光する工程、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。

本発明のレジストパターンの形成方法の好ましい一例を下記に示す。

まず、支持体上に、本発明の液浸露光用レジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレバーク（ポストアプライバーク（PAB）処理）を行うことにより、レジスト膜を形成する。

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、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を用いてもよい。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。

レジスト膜の形成後、レジスト膜上にさらに有機系の反射防止膜を設けて、支持体と、レジスト膜と、反射防止膜とからなる3層積層体とすることもできる。レジスト膜上に設ける反射防止膜はアルカリ現像液に可溶であるものが好ましい。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用する液浸露光用レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

【0192】

次いで、上記で得られたレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に液浸露光（Liquid Immersion Lithography）を行う。このとき、予めレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で露光（浸漬露光）を行う。

露光に用いる波長は、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レーザーなどの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、KrFまたはArFエキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。

【0193】

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ上記本発明の液浸露光用レジスト組成物を用いて形成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

10

20

30

40

50

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。

本発明の液浸露光用レジスト組成物は、特に水による悪影響を受けにくく、感度、レジストパターン形状等のリソグラフィ特性にも優れることから、本発明においては、液浸媒体として、水が好ましく用いられる。また、水は、コスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からも好ましい。

【0194】

次いで、浸漬露光工程を終えた後、露光後加熱(ポストエクスポージャーバーク(PEB))を行う。PEBは、通常、80～150の温度条件下、40～120秒間、好ましくは60～90秒間施される。

続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いて現像処理する。

現像後、好ましくは純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、支持体を回転させながら、該支持体表面に水を滴下または噴霧して、支持体上の現像液および該現像液によって溶解した液浸露光用レジスト組成物を洗い流すことにより実施できる。

次いで乾燥を行うことにより、レジスト膜(液浸露光用レジスト組成物の塗膜)がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされたレジストパターンが得られる。

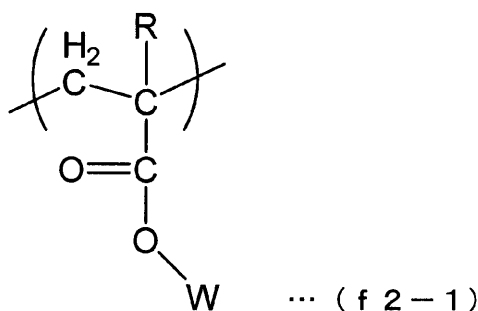
【0195】

含フッ素高分子化合物

本発明の含フッ素高分子化合物は、塩基解離性基を有する構成単位(f1)および下記一般式(f2-1)で表される構成単位(f2)を有するものであり、前記本発明の第一の態様の液浸露光用レジスト組成物についての説明における(F)成分と同じものである。

【0196】

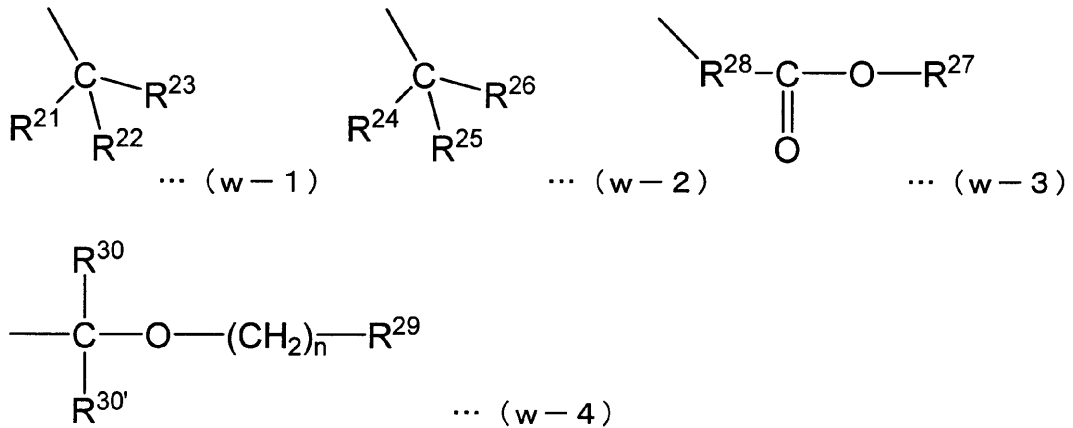
【化61】



[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；Wは下記一般式(w-1)～(w-4)のいずれかにより表される基である。]

【 0 1 9 7 】

【 化 6 2 】



10

[式 (w - 1) 中、 R^{21} は炭素数 2 以上のアルキル基であり、 R^{22} および R^{23} は相互に結合して炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。式 (w - 2) 中、 R^{24} は炭素数 3 以上の分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{25} および R^{26} は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。式 (w - 3) 中、 R^{27} は酸解離性溶解抑制基であり、 R^{28} は 2 価の連結基である。式 (w - 4) 中、 R^{29} は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基であり、 n は 0 ~ 3 の整数であり、 R^{30} および $R^{30'}$ 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、 R^{29} および R^{30} が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。]

20

【 0 1 9 8 】

上記含フッ素高分子化合物は、従来知られていない新規なものである。

また、含フッ素高分子化合物は、レジスト組成物の添加剤として有用であり、当該含フッ素高分子化合物が添加されたレジスト組成物は、液浸露光用として好適である。

該含フッ素高分子化合物が添加されるレジスト組成物としては、液浸露光用として用いられるものであればよく、特に限定されないが、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分、および露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有する化学増幅型のレジスト組成物が好適である。

30

本発明の含フッ素高分子化合物は、特に、本発明の液浸露光用レジスト組成物に用いる添加剤として有用である。

【 実施例 】

【 0 1 9 9 】

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

< 合成例 1 : [化合物 5] の合成 >

40

窒素雰囲気下 0 で、メタクリル酸 30 g (348 mmol) の THF 溶液 300 ml に、トリエチルアミン 61 g (600 mmol)、プロモ酢酸メチル 64 g (418 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を減圧下溶媒留去した。得られた反応物に水を加え、酢酸エチルで 3 回抽出した。有機層を水で 2 回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して、化合物 (2) - 1 を無色液体として 47 g 得た (収率 85%)。

次に、窒素雰囲気下 0 で、化合物 (5 - 1) 30 g (190 mmol) の THF 溶液 700 ml に、2.38 質量% TMAH 水溶液 700 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、減圧下で THF 溶媒を留去した。得られた反応水溶液に 0 下 10 N 塩酸 50 ml を加え、酸性に調整した後、

50

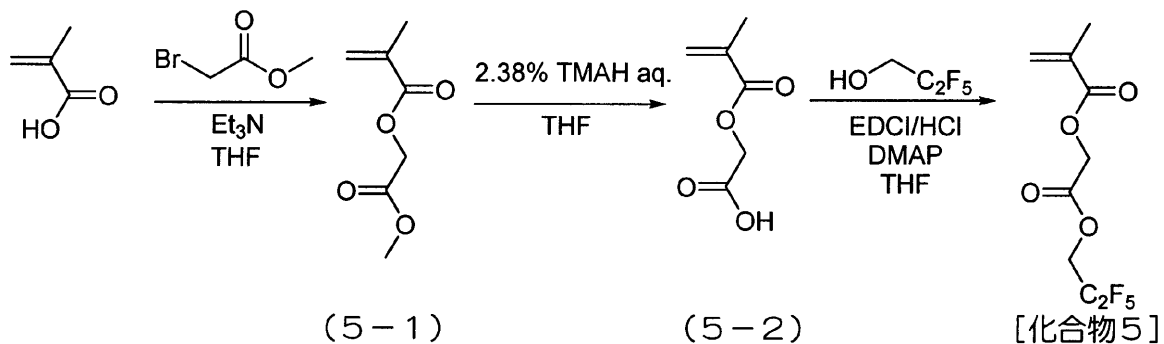
酢酸エチルで3回抽出した。得られた有機層を水で2回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して化合物(5-2)を無色液体として26g得た(収率95%)。

次に、窒素雰囲気下0℃で、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール27g(177mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド(EDCI)塩酸塩37g(195mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)0.6g(5mmol)のTHF溶液100mlに化合物(5-2)17g(118mmol)を加え、室温まで戻し、3時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、反応液を0℃に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで3回抽出し得られた有機層を水で2回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗生成物をシリカゲルろ過(酢酸エチル)により精製し、[化合物5]を無色液体として19g得た(収率58%)

10

【0200】

【化63】



20

【0201】

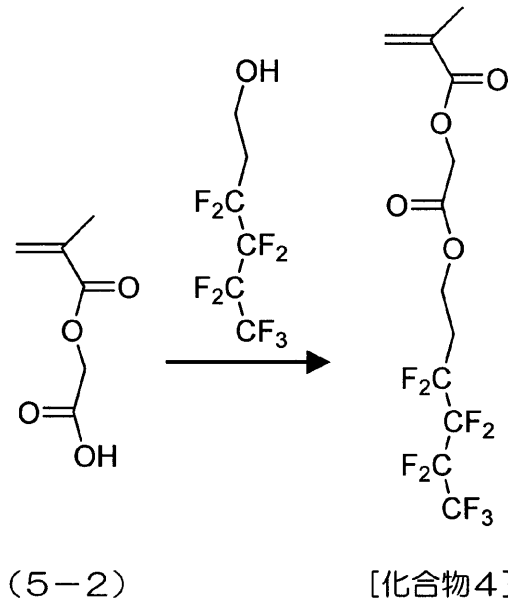
<合成例2：[化合物4]の合成>

窒素雰囲気下0℃で、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキサノール95.0g(360.8mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩(EDCI)79.8g(416.0mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)1.7g(13.8mmol)のTHF溶液350mlに前記化合物(5-2)40g(277.5mmol)を加え、室温まで戻し、3時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、反応液を0℃に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで3回抽出し得られた有機層を水で2回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過(酢酸エチル)により精製し、[化合物4]を無色液体として99.6g得た。

30

【0202】

【化 6 4】



10

【0203】

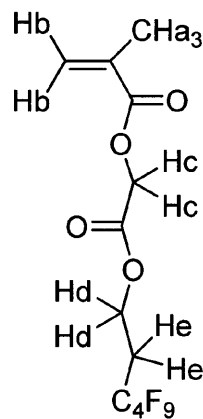
得られた [化合物 4] について、 ^1H -NMR を測定した。その結果を以下に示す。

^1H NMR (CDCl_3) [ppm]: 6.22 (s, 1H, Hb), 5.69 (s, 1H, Hb), 4.70 (s, 2H, Hc), 4.50 (t, 2H, Hd)、2.56 - 2.44 (m, 2H, He), 2.00 (s, 3H, Ha)

20

【0204】

【化 6 5】



30

【0205】

< 合成例 3 : [化合物 7] の合成 >

窒素雰囲気下 0°C で、2-ビニルナフトール 46 g (269 mmol) のアセトン溶液 450 ml に、炭酸カリウム 45 g (333 mmol) と、プロモ酢酸メチル 45 g (296 mmol) とを加え、室温まで戻し、3時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液をろ過し、得られたろ液を減圧下で溶媒を留去した。その後、水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。得られた有機層を水で2回洗浄し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗製生物を再結晶 (n -ヘプタン-酢酸エチル) にて精製し、化合物 (7-1) を無色固体として 54 g 得た (収率 83%)。

40

次に、窒素雰囲気下 0°C で、化合物 (7-1) 54 g (222 mmol) の THF 溶

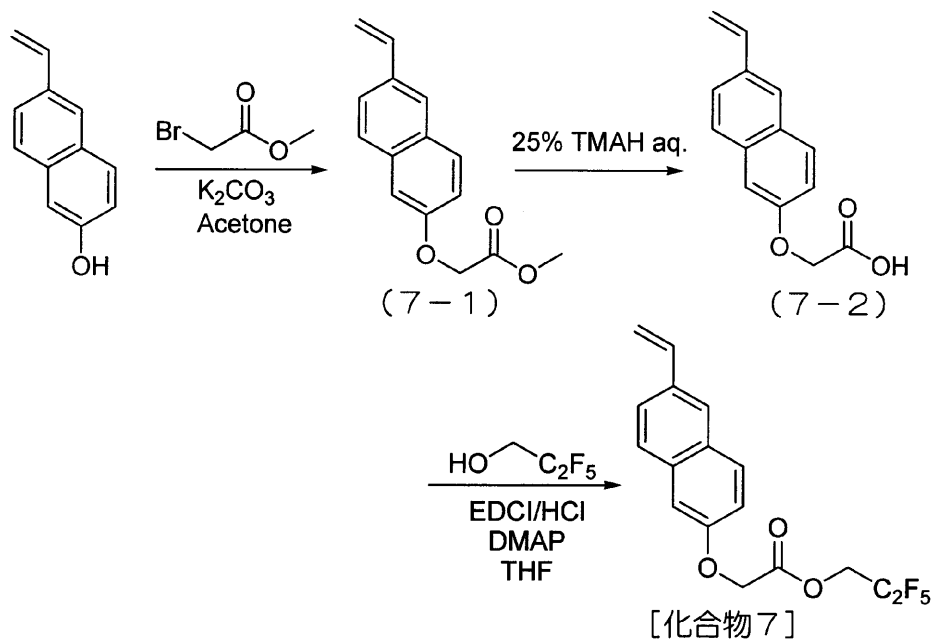
50

液 450 ml に、25 質量% TMAH 水溶液 200 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、減圧下で THF 溶媒を留去した。0 で、得られた反応水溶液に 10 N 塩酸 55 ml を加え、酸性に調整した後、酢酸エチルで 3 回抽出した。有機層を水で 2 回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して化合物 (7-2) を無色固体として 50 g 得た (収率 98%)。

次に、窒素雰囲気下 0 で、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 1 - プロパノール 33 g (222 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド (EDCI) 塩酸塩 51 g (266 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 1 g (11 mmol) の THF 溶液 400 ml に、化合物 (7-1) 50 g (222 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を 0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。その後、酢酸エチルで 3 回抽出し、有機層を水で 2 回洗浄した。減圧下で溶媒を留去して得られた粗生成物を再結晶 (ヘプタン - 酢酸エチル) にて精製し、[化合物 7] を無色固体として 59 g 得た (収率 74%)。

【0206】

【化66】



【0207】

< 合成例 4 : [化合物 8] の合成 >

窒素雰囲気下 0 で、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロプロタノール 33.3 g (167 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩 (EDCI) 38.3 g (200 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.85 g の THF 溶液 200 ml に前記化合物 (5-2) 20 g (139 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を 0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで 3 回抽出し得られた有機層を水で 2 回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過 (酢酸エチル) により精製し、[化合物 8] を無色液体として 23 g 得た。

【0208】

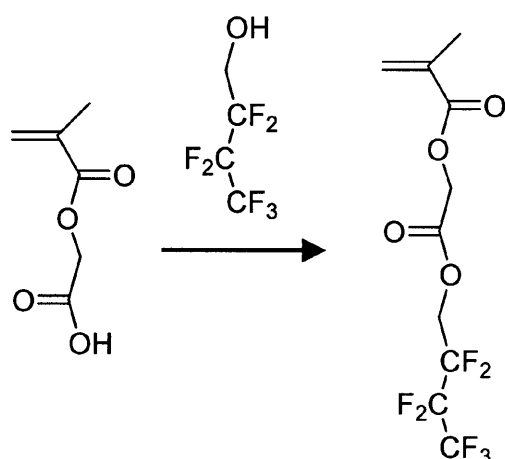
10

20

30

40

【化67】



(5-2)

[化合物8]

10

【0209】

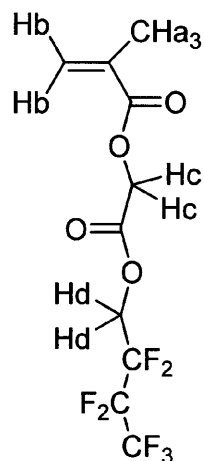
得られた化合物8について、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。その結果を以下に示す。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 6.24 (s, 1H, Hb), 5.70 (s, 1H, Hb), 4.79 (s, 2H, Hc), 4.60 - 4.66 (t, 2H, Hd), 1.99 (s, 3H, Ha)

【0210】

【化68】



30

【0211】

40

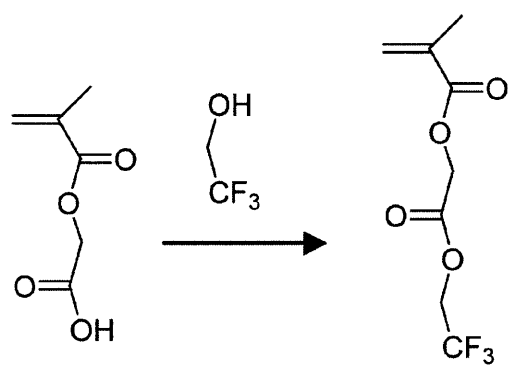
<合成例5: [化合物9]の合成>

窒素雰囲気下0 で、2, 2, 2-トリフルオロエタノール23.48 g (234.5 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩(EDCI)51.9 g (270.6 mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)0.11 g (0.9 mmol)のTHF溶液200 mlに)前記化合物(5-2)26 g (180.39 mmol)を加え、室温まで戻し、3時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、反応液を0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで3回抽出し得られた有機層を水で2回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過(酢酸エチル)により精製し、[化合物9]を無色液体として25 g得た。

【0212】

50

【化 6 9】



(5-2)

[化合物9]

10

【 0 2 1 3】

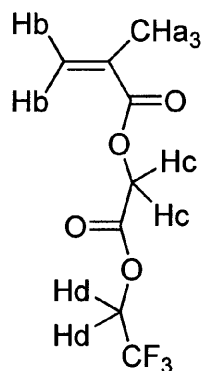
得られた化合物 9 について、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。その結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm] : 6.24 (s, 1H, Hb), 5.70 (s, 1H, Hb), 4.80 (s, 2H, Hc), 4.60-4.51 (m, 2H, Hd), 1.99 (s, 3H, Ha)

20

【 0 2 1 4】

【化 7 0】



30

【 0 2 1 5】

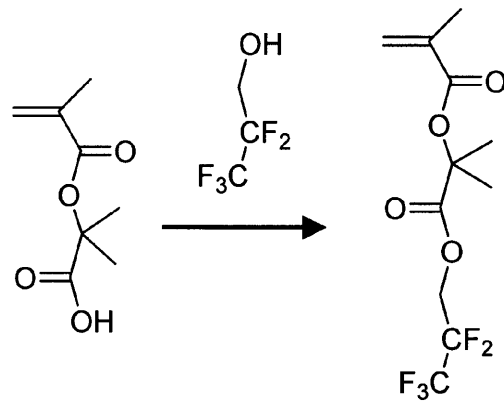
< 合成例 6 : [化合物 10] の合成 >

窒素雰囲気下で、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパノール 30.1 g (200 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩 (EDCI) 47.9 g (250 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 1.0 g の THF 溶液 200 ml に化合物 (10-1) 25 g (125 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を 0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで 3 回抽出し得られた有機層を水で 2 回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過 (酢酸エチル) により精製し、[化合物 10] を無色液体として 22 g 得た。

40

【 0 2 1 6】

【化 7 1】



(10-1)

[化合物 10]

10

【0217】

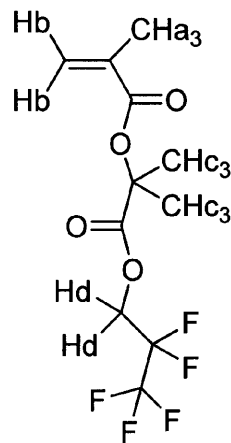
得られた化合物 10 について、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。その結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 6.16 (s, 1H, Hb), 5.50 (s, 1H, Hb), 4.57 (t, 2H, Hd), 1.92 (s, 3H, Ha), 1.65 (s, 6H, Hc)

20

【0218】

【化 7 2】



30

【0219】

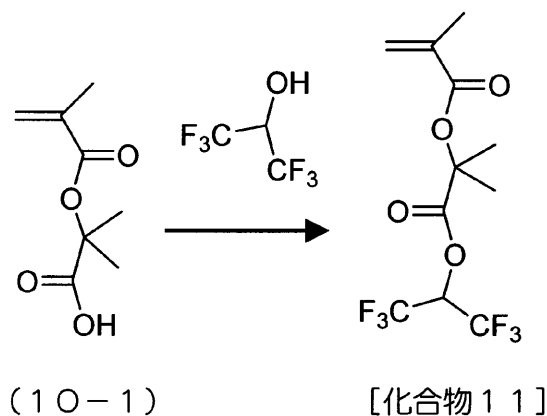
<合成例 7: [化合物 11] の合成>

窒素雰囲気下 0 で、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール 36.0 g (215.0 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩 (EDCI) 47.4 g (250.0 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.10 g (0.8 mmol) の THF 溶液 230 ml に化合物 (10-1) 25 g (145.2 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を 0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで 3 回抽出し得られた有機層を水で 2 回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過 (酢酸エチル) により精製し、[化合物 11] を無色液体として 10 g 得た。

40

【0220】

【化 7 3】



10

【0221】

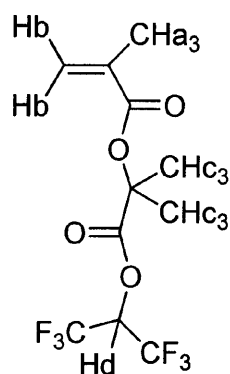
得られた化合物 11 について、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。その結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 6.16 (s, 1H, Hb), 5.78 - 5.71 (m, 1H, Hd), 5.65 (s, 1H, Hb), 1.97 (s, 3H, Ha), 1.69 (s, 6H, Hc)

【0222】

【化 7 4】

20



30

【0223】

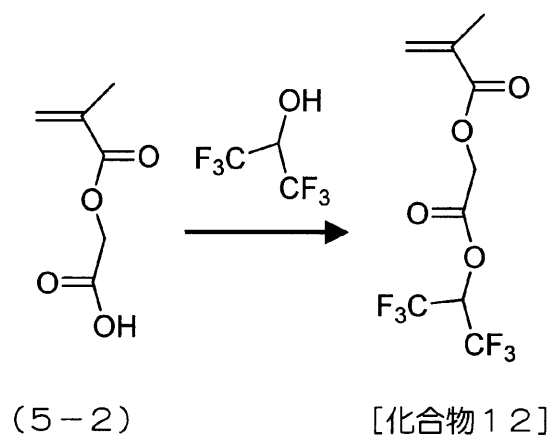
< 合成例 8 : [化合物 12] の合成 >

窒素雰囲気下 0 で、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール 30.3 g (180.4 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド塩酸塩 (EDCI) 39.9 g (208.1 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.08 g (0.7 mmol) の THF 溶液 200 ml に化合物 (5-2) 20 g (138.8 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を 0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで 3 回抽出し得られた有機層を水で 2 回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過 (酢酸エチル) により精製し、[化合物 12] を無色液体として 25 g 得た。

40

【0224】

【化 7 5】



10

【 0 2 2 5】

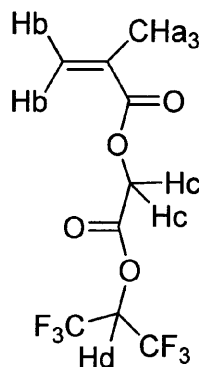
得られた化合物 1 2 について、 ^1H -NMR を測定した。その結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl₃) [ppm] : 6.21 (s, 1H, Hb), 5.83 - 5.76 (m, 1H, Hd), 5.70 (s, 1H, Hb), 4.89 (s, 2H, Hc), 2.00 (s, 3H, Ha)

20

【 0 2 2 6】

【化 7 6】



30

【 0 2 2 7】

< 合成例 9 : 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、71.80 g (259.99 mmol) の [化合物 5]、19.41 g (86.66 mmol) の [化合物 6] を 136.82 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 20.80 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3 時間かけて、67 に加熱したテトラヒドロフラン 76.00 g に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 1 を 32 g 得た。

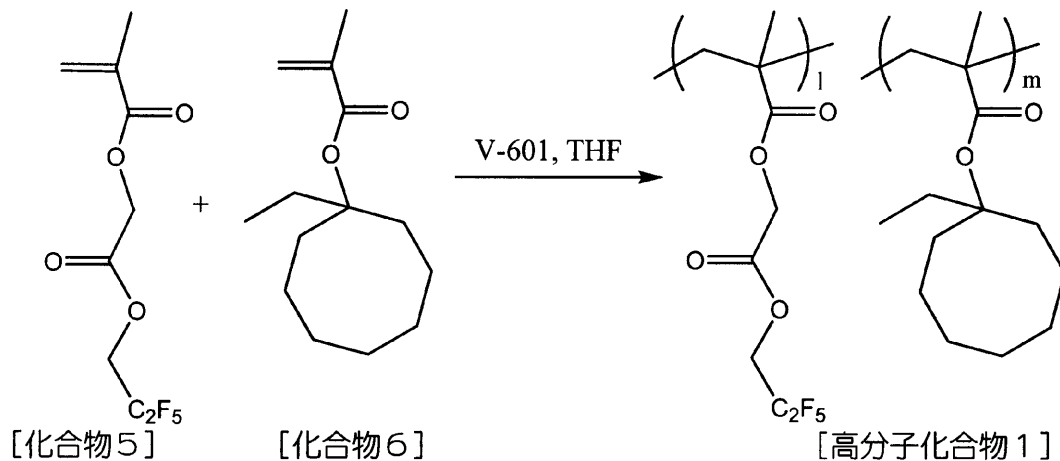
40

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 (Mw) は 25,500 であり、分散度 (Mw/Mn) は 1.56 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz ^13C -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m = 77.3/22.7 であった。

50

【 0 2 2 8 】

【 化 7 7 】



10

【 0 2 2 9 】

20

< 合成例 10 : 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、70.00 g (253.48 mmol)の[化合物5]、22.08 g (98.58 mmol)の[化合物6]を38.12 gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を70.41 mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン76.73 gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物2を53 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13,100であり、分散度(Mw/Mn)は1.31であった。また、高分子化合物2の構造は、共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))以外は前記高分子化合物1と同様であり、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は、 $l/m = 76.6/23.4$ であった。

【 0 2 3 0 】

< 合成例 11 : 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、20.00 g (72.42 mmol)の[化合物5]、24.33 g (108.63 mmol)の[化合物6]を66.50 gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を36.21 mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン36.94 gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物3を22 g得た。

40

この高分子化合物3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11,900であり、分散度(Mw/Mn)は1.44であった。また、高分子化合物3の構造は、共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))

50

以外は前記高分子化合物 1 と同様であり、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は、 $l/m = 41.3/58.7$ であった。

【0231】

< 合成例 12 : 高分子化合物 4 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ 3 つ口フラスコに、15.00 g (54.32 mmol) の [化合物 5]、4.06 g (18.11 mmol) の [化合物 6] を 28.59 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 1.09 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3 時間かけて、67 °C に加熱したテトラヒドロフラン 15.88 g に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 4 を 3 g 得た。

この高分子化合物 4 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 87,100 であり、分散度 (Mw/Mn) は 1.62 であった。また、高分子化合物 4 の構造は、共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) 以外は前記高分子化合物 1 と同様であり、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は、 $l/m = 76.3/23.7$ であった。

【0232】

< 合成例 13 : 高分子化合物 5 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ 3 つ口フラスコに、12.35 g (44.72 mmol) の [化合物 5]、6.68 g (29.81 mmol) の [化合物 6] を 28.55 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 5.22 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3 時間かけて、67 °C に加熱したテトラヒドロフラン 15.85 g に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 5 を 6 g 得た。

この高分子化合物 5 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 28,300 であり、分散度 (Mw/Mn) は 1.41 であった。また、高分子化合物 5 の構造は、共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) 以外は前記高分子化合物 1 と同様であり、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は、 $l/m = 59.5/40.5$ であった。

【0233】

< 合成例 14 : 高分子化合物 6 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ 3 つ口フラスコに、15.00 g (54.32 mmol) の [化合物 5]、5.21 g (23.28 mmol) の [化合物 6] を 114.52 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 4.66 mmol 添加し溶解させた。この反応液を、窒素雰囲気下にて 80 °C 6 時間過熱攪拌を行った後、室温まで冷却した。得られた反応重合液を減圧濃縮後、大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 6 を 5.57 g 得た。

この高分子化合物 6 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 15,000 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.37 であった。また、高分子化合物 6 の構造は、共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) 以外は前記高分子化合物 1 と同様であり、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は、 $l/m = 74.5/25.5$ であった。

【0234】

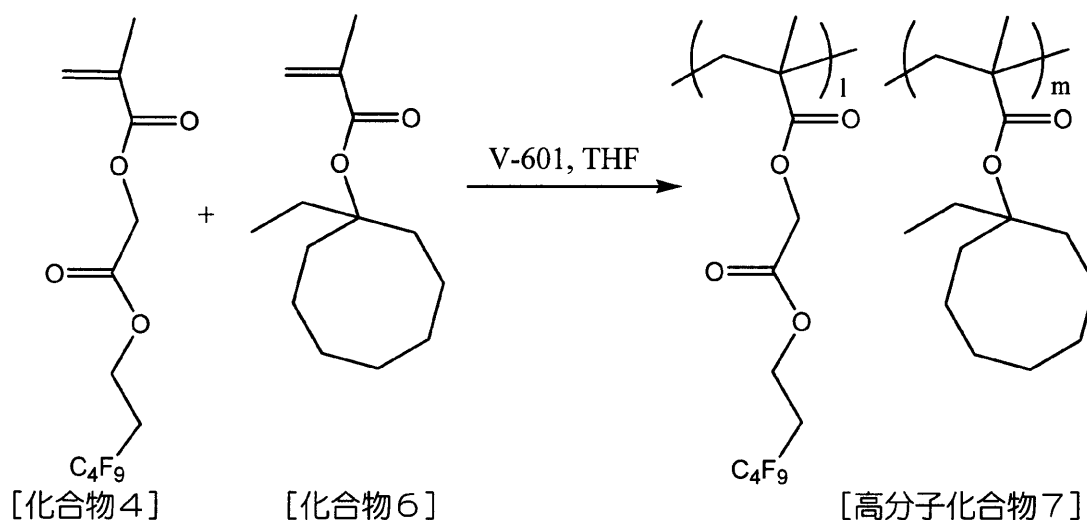
< 合成例 15 : 含フッ素高分子化合物 7 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、15.00 g (38.44 mmol) の [化合物 4]、3.69 g (16.47 mmol) の [化合物 6] を 105.91 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 3.30 mmol 添加し溶解させた。この反応液を、窒素雰囲気下にて 80 ℃ 6 時間過熱撹拌を行った後、室温まで冷却した。得られた反応重合液を減圧濃縮後、大量の n-ヘプタンもしくは n-ヘプタン、イソプロパノール混合溶液に滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 7 を 4.26 g 得た。

この高分子化合物 7 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 16,000 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.38 であった。また、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 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m = 77.2/22.8 であった。

【0235】

【化 78】



【0236】

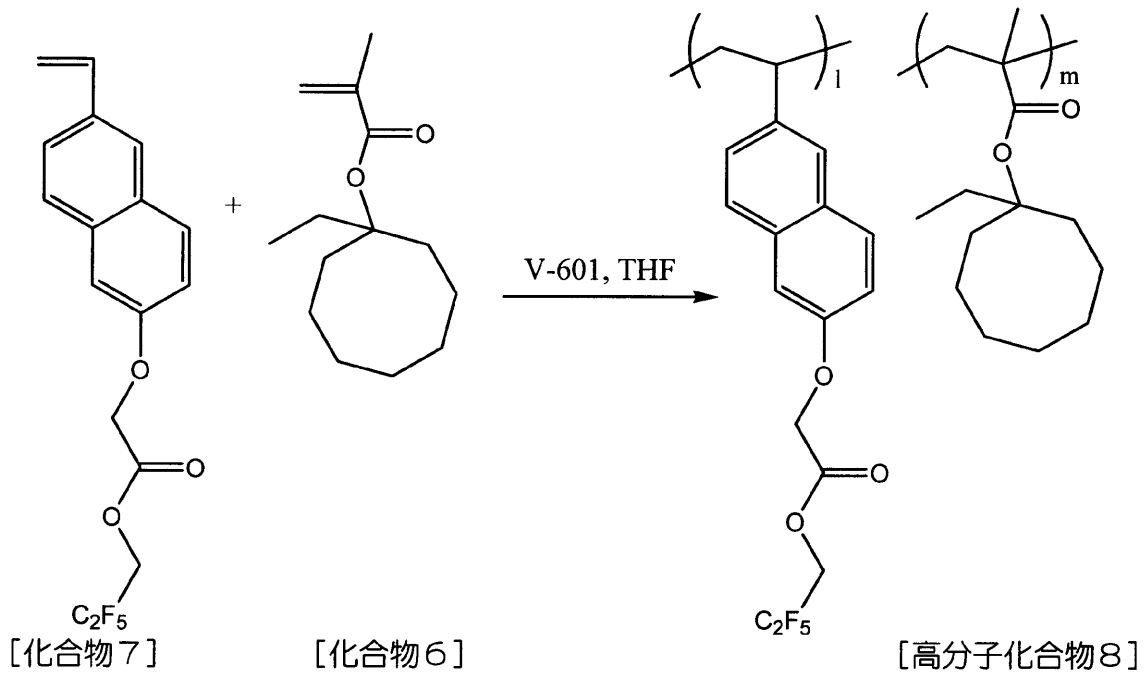
< 合成例 16 : 含フッ素高分子化合物 8 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、14.82 g (41.13 mmol) の [化合物 7]、4.96 g (22.15 mmol) の [化合物 6] を 112.69 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 3.16 mmol 添加し溶解させた。この反応液を、窒素雰囲気下にて 80 ℃ 6 時間過熱撹拌を行った後、室温まで冷却した。得られた反応重合液を減圧濃縮後、大量の n-ヘプタンもしくは n-ヘプタン、イソプロパノール混合溶液に滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 8 を 3.75 g 得た。

この高分子化合物 8 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 15,100 であり、分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.27 であった。また、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 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、1/m = 75.0/25.0 であった。

【 0 2 3 7 】

【 化 7 9 】



10

20

【 0 2 3 8 】

< 合成例 17 : 含フッ素高分子化合物 9 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ 3 つ口フラスコに、20.00 g (88.44 mmol) の [化合物 9]、6.60 g (29.48 mmol) の [化合物 6] を 39.90 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 23.58 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3 時間かけて、67 に加熱したテトラヒドロフラン 22.17 g に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 9 を 13 g 得た。

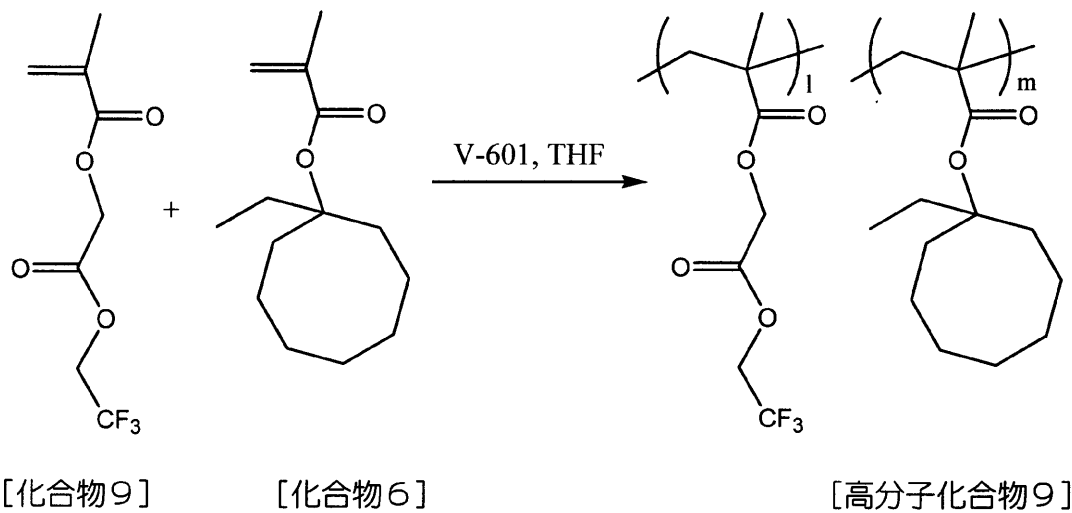
30

この高分子化合物 9 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 13,800 であり、分散度 (Mw/Mn) は 1.50 であった。また、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 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $1/m = 77.6/22.4$ であった。

【 0 2 3 9 】

40

【化 8 0】



10

【 0 2 4 0】

20

< 合成例 18 : 高分子化合物 10 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、13.65 g (60.36 mmol) の [化合物 9]、10.20 g (45.53 mmol) の [化合物 6] を 35.78 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 21.18 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67 に加熱したテトラヒドロフラン 19.87 g に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 10 を 14 g 得た。

30

この高分子化合物 10 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 14,100 であり、分散度 (Mw/Mn) は 1.39 であった。また、高分子化合物 10 の構造は、共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) 以外は前記高分子化合物 9 と同様であり、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は、 $l/m = 60.3/39.7$ であった。

【 0 2 4 1】

< 合成例 19 : 高分子化合物 11 の合成 >

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、20.00 g (61.32 mmol) の [化合物 8]、5.34 g (23.85 mmol) の [化合物 6] を 38.01 g のテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 17.03 mmol 添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67 に加熱したテトラヒドロフラン 21.17 g に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 11 を 14 g 得た。

40

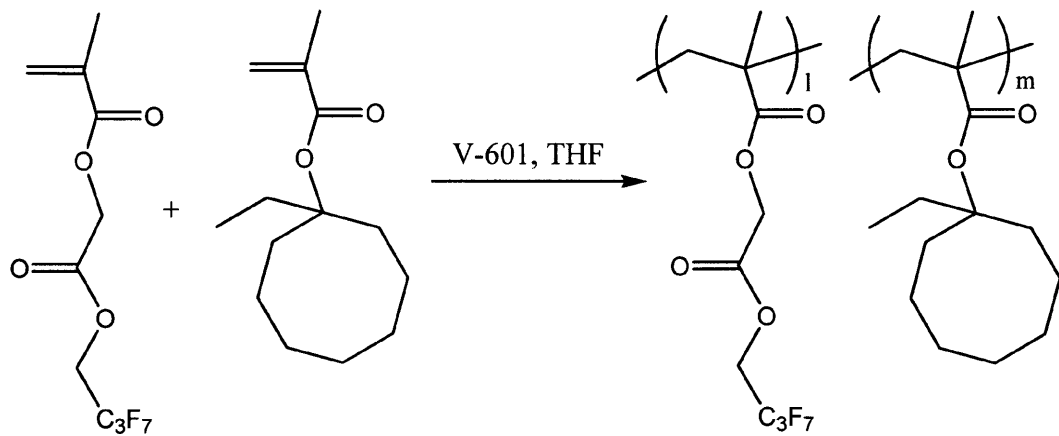
この高分子化合物 11 について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は 17,100 であり、分散度 (Mw/Mn) は 1.35 であった。また、カーボン 13 核磁気共鳴スペクトル (600 MHz ^{13}C -NMR) により求められた共重合組成比 (構造式中の各構成単位の割合 (モル比)) は、 $l/m = 75.5/24.5$

50

24.5であった。

【0242】

【化81】



[化合物8]

[化合物6]

[高分子化合物11]

10

20

【0243】

<合成例20：高分子化合物12の合成>

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、10.45 g (32.04 mmol)の[化合物8]、5.41 g (24.17 mmol)の[化合物6]を23.79 gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を11.24 mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン13.22 gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物12を3 g得た。

30

この高分子化合物12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23,700であり、分散度(M_w/M_n)は1.51であった。また、高分子化合物12の構造は、共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))以外は前記高分子化合物11と同様であり、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz ¹³C-NMR)により求められた共重合組成比は、1/m = 60.5/39.5であった。

【0244】

<合成例21：高分子化合物13の合成>

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、12.40 g (40.76 mmol)の[化合物10]、3.04 g (13.59 mmol)の[化合物6]を23.16 gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を10.87 mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン12.87 gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物13を3 g得た。

40

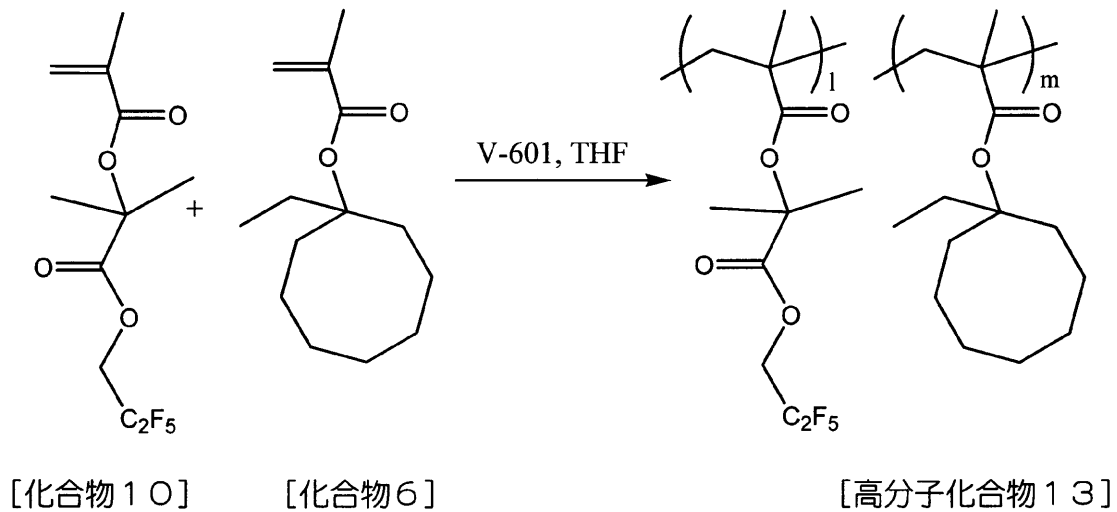
この高分子化合物13について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)は21,100であり、分散度(M_w/M_n)は1.23であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz ¹³C-NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m = 77.6/

50

22.4であった。

【0245】

【化82】



10

20

【0246】

<合成例22：高分子化合物14の合成>

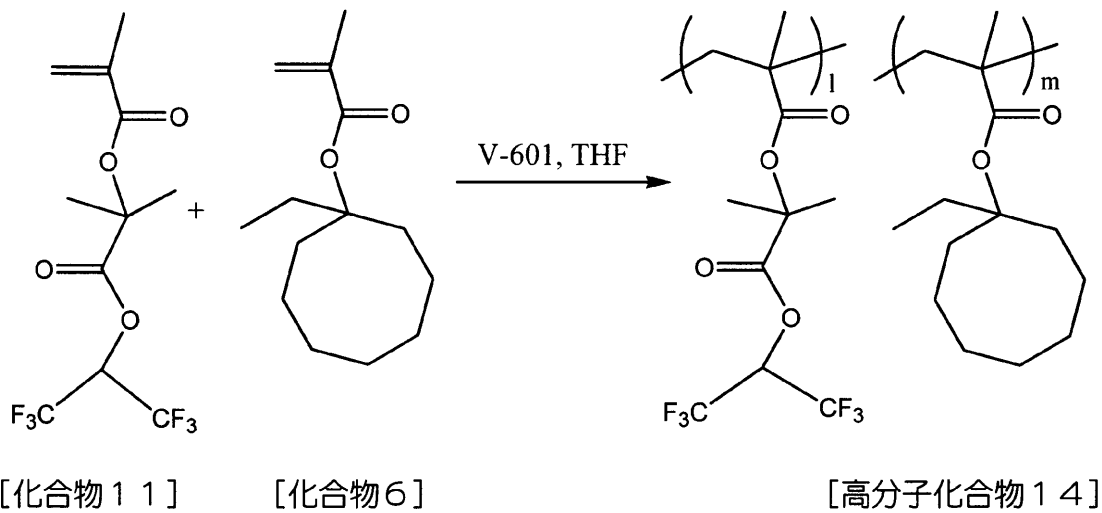
温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、10.11g (31.38mmol)の[化合物11]、2.34g (10.46mmol)の[化合物6]を18.68gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を8.37mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン10.37gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物14を2g得た。

30

この高分子化合物14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29,800であり、分散度(Mw/Mn)は1.17であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ^{13}C -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、 $1/m = 75.7/24.3$ であった。

【0247】

【化 8 3】



10

【 0 2 4 8】

< 合成例 23 : 高分子化合物 1 5 の合成 >

20

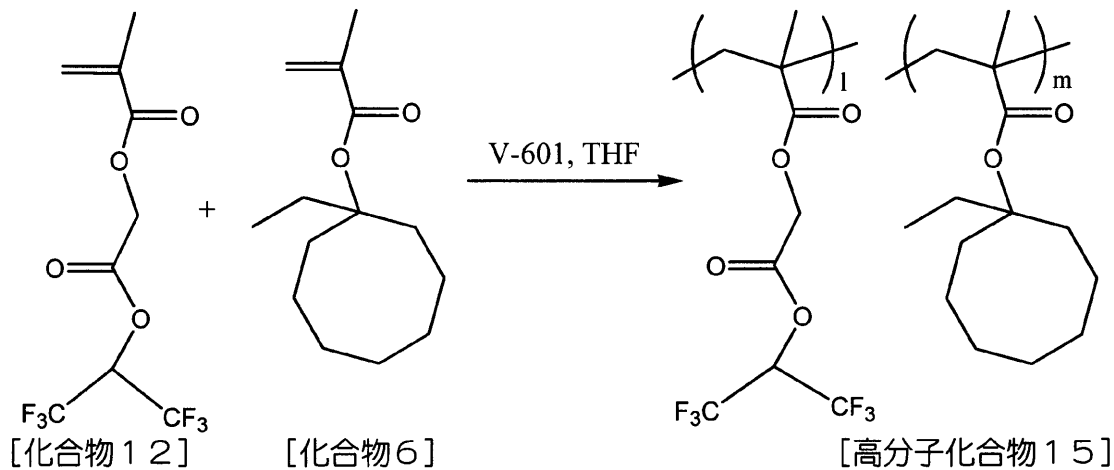
温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、15.00g (50.99mmol)の[化合物12]、3.81g (17.00mmol)の[化合物6]を28.22gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を13.60mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン15.67gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物15を10g得た。

この高分子化合物15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19,500であり、分散度(Mw/Mn)は1.45であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ^{13}C -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、 $1/m = 76.9/23.1$ であった。

30

【 0 2 4 9】

【化 8 4】



10

【0250】

< 合成例 24 : 高分子化合物 16 の合成 >

20

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、10.30g (35.02mmol)の[化合物12]、5.92g (26.42mmol)の[化合物6]を24.33gのテトラヒドロフランを加えて溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を12.29mmol添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、3時間かけて、67℃に加熱したテトラヒドロフラン13.52gに滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、反応液を4時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下し、重合体を析出させる操作を行い、沈殿した高分子化合物をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物16を1g得た。

この高分子化合物16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38,600であり、分散度(Mw/Mn)は1.57であった。また、高分子化合物16の構造は、共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))以外は前記高分子化合物15と同様であり、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ^{13}C -NMR)により求められた共重合組成比は、 $l/m = 61.7/38.3$ であった。

30

【0251】

< 実施例 1 ~ 16、比較例 1 ~ 2 >

下記の表1~2に示す各成分を混合し、溶解して、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【0252】

【表 1】

	(A)成分	(B)成分	(F)成分	(D)成分	(S)成分	接触角(°)		ダイフエクト		溶出量	解像性	露光量
						現像前	現像後	未露光部	露光部			
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-1 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	97.7	72	○	○	○	60nm	13.5
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-2 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	96	70.7	○	○	○	60nm	13.3
実施例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-9 [5.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	88.9	69.6	○	○	○	60nm	12.6
実施例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-11 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	101	76.3	○	○	○	60nm	13.3
実施例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-3 [3.3]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	93.5	77.4	○	○	○	60nm	12.9
実施例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-13 [1.9]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	87.6	81.2	△	○	○	60nm	13.5
実施例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-14 [1.7]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	96.2	85.4	△	○	○	60nm	13.4
実施例 8	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-15 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	98.6	54.4	○	○	○	60nm	13.0
実施例 9	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-10 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	89	70	○	○	○	60nm	12.9

10

20

30

40

【表 2】

	(A) 成分	(B) 成分	(F) 成分	(D) 成分	(S) 成分	接触角(°)		デフォェクト		溶出量	解像性	露光量
						現像 前	現像 後	未露 光部	露光 部			
実施例 10	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-12 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	101.7	74	○	○	○	60nm	13.4
実施例 11	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-16 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	98.3	58.2	○	○	○	60nm	13.1
実施例 12	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-4 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	97.2	71.4	○	○	○	60nm	13.0
実施例 13	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-5 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	95	75	○	○	○	60nm	12.9
実施例 14	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-6 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	91.3	72.0	○	○	○	60nm	13.1
実施例 15	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-7 [5.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	113.8	76.6	○	○	○	60nm	13.1
実施例 16	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-8 [3.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	88.0	64.2	○	○	○	60nm	13.0
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	-	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	68.2	59.4	-	-	×	-	-
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(F)-17 [1.0]	(D)-1 [1]	(S)-1 [2500]	89.8	86.2	×	○	○	60nm	13.5

10

20

30

40

【 0 2 5 4 】

表 1 中、各略号はそれぞれ以下のものを示し、[]内の数値は配合量(質量部)であ

50

る。

(A) - 1 : 下記化学式 (A) - 1 で表される、 $M_w 7000$ 、 $M_w / M_n 1.8$ の共重合体。式中、() の右下の数値は各構成単位の割合 (モル%) を示す。

(B) - 1 : (4 - メチルフェニル) ジ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。

(F) - 1 : 前記 [高分子化合物 1] 。

(F) - 2 : 前記 [高分子化合物 2] 。

(F) - 3 : 前記 [高分子化合物 3] 。

(F) - 4 : 前記 [高分子化合物 4] 。

(F) - 5 : 前記 [高分子化合物 5] 。

10

(F) - 6 : 前記 [高分子化合物 6] 。

(F) - 7 : 前記 [高分子化合物 7] 。

(F) - 8 : 前記 [高分子化合物 8] 。

(F) - 9 : 前記 [高分子化合物 9] 。

(F) - 10 : 前記 [高分子化合物 10] 。

(F) - 11 : 前記 [高分子化合物 11] 。

(F) - 12 : 前記 [高分子化合物 12] 。

(F) - 13 : 前記 [高分子化合物 13] 。

(F) - 14 : 前記 [高分子化合物 14] 。

(F) - 15 : 前記 [高分子化合物 15] 。

20

(F) - 16 : 前記 [高分子化合物 16] 。

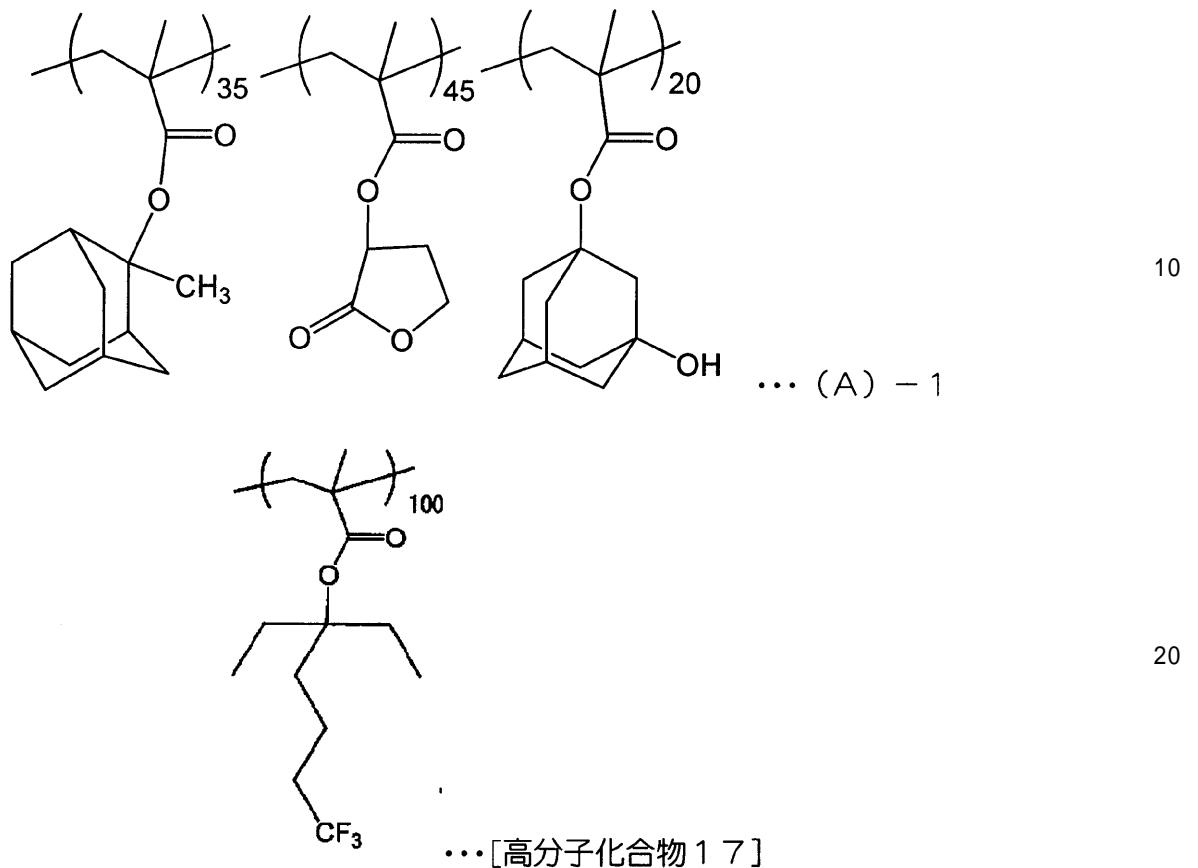
(F) - 17 : 特開 2008 - 114203 号公報の段落 [0163] の [化 46] 記載の下記 [高分子化合物 17] 。

(D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

(S) - 1 : P G M E A / P G M E = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

【 0 2 5 5 】

【化 8 5】



【0256】

[レジスト膜における接触角の測定]

次に、実施例 1 ~ 16 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ザン (HMDS) 処理を施した 8 インチシリコンウェーハ上に、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 110 °C、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、接触角 (静的接触角) の測定を行った (接触角の測定: 水 2 μL)。この測定値を「現像前の接触角 (°)」とした。

接触角測定後の各ウェーハに対し、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で 60 秒間のアルカリ現像処理を行い、その後 15 秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥させた後、上記と同様にして接触角を測定した。それぞれの測定値を「現像後の接触角 (°)」とした。

これらの結果を表 1 ~ 2 に併記した。

【0257】

表 1 ~ 2 の結果から、本発明に係る含フッ素高分子化合物を含有する実施例 1 ~ 16 のレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、当該含フッ素高分子化合物を含有しない比較例 1 ~ 2 のレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜と比べて、現像前の接触角が高いことが確認できた。このことから、当該含フッ素化合物を含有することにより、レジスト膜の疎水性が高まることが分かる。これにより、液浸スキャン露光時のスキャン追従性および溶出低減の効果がいずれも向上することが期待される。

【0258】

[溶出物の測定]

10

20

30

40

50

8インチのシリコンウェーハ上に、実施例1～16、比較例1～2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110℃、60秒間プレベーク（PAB）して、乾燥させることにより、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

次に、VRC310S（商品名、エス・イー・エス株式会社製）を用いて、純水1滴（150μl）を室温下で、ウェーハの中心から円を描くように等線速で液滴を移動させた（液滴が接触したレジスト膜の総接触面積221.56cm²）。

その後、その液滴を採取して、分析装置Agilent-HP1100 LC-MSD（商品名、Agilent Technologies社製）により分析して、露光前の（B）成分のカチオン部（PAG⁺）とアニオン部（PAG⁻）、および（D）成分の合計の溶出量（ $\times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ）を求めた。

10

上記溶出量について、溶出量が $1.6 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 以下のものを、 $1.6 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ より大きいものをxとした。その結果を表1～2に併記した。

【0259】

[レジストパターンの形成]

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）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。

そして、該反射防止膜上に、実施例1～16および比較例2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110℃、60秒間の条件でプレベーク（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。

20

次に、ArF液浸露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07, 0.97）により、マスクパターンを介して、前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。そして、110℃で60秒間のPEB処理を行い、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で30秒間の現像処理を行い、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。

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60nm、ピッチ110nmのラインアンドスペースパターンが形成された。また、その際の露光量（mJ/cm²）を表1、2に併記した。

30

なお、比較例1のレジスト組成物は、溶出量が多く、レンズを汚染してしまうため、液浸露光基で評価することが出来なかった。

【0260】

[ディフェクト]

次に、KLAテンコール社製の表面欠陥観察装置KLA2371（製品名）を用いて上記レジストパターン表面を観察し、基板内の、スペース部（露光部）表面のディフェクト数と、レジスト部（未露光部）のディフェクト数とをそれぞれ求めた。上記ディフェクト数について、個数が3000個以下のものを、3001～10000個のものを、10001個以上のものをxとした。その結果を表1～2に併記した。

40

【0261】

上記の結果より、本発明に係る含フッ素高分子化合物は、液浸露光用のレジスト組成物に用いる添加剤として有用であることが確認できた。また、該含フッ素高分子化合物を含有するレジスト組成物は、液浸露光用として好適であることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0262】

【図1】前進角（ θ_1 ）、後退角（ θ_2 ）および転落角（ θ_3 ）を説明する図である。

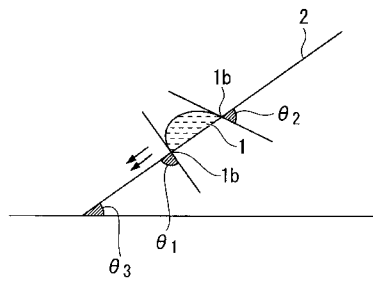
【符号の説明】

【0263】

50

1 ... 液滴、1 a ... 下端、1 b ... 上端、2 ... 平面、
1 ... 前進角、2 ... 後退角、3 ...
転落角

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 平野 智之
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 古谷 早苗
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 太宰 尚宏
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 清水 宏明
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 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
- (72)発明者 仁藤 豪人
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 中村 剛
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) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BG00
CC20 FA01 FA10 FA12 FA17
4J100 AL08P AL08Q BA15P BB18P BC02Q CA04 DA28 JA38