

(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2010-20256

(P2010-20256A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(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 12/22 (2006.01)	C08F 12/22	
C08F 20/26 (2006.01)	C08F 20/26	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 80 頁)

(21) 出願番号 特願2008-183208 (P2008-183208)
 (22) 出願日 平成20年7月14日 (2008.7.14)

(71) 出願人 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子
 (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

最終頁に続く

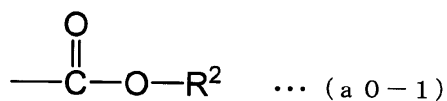
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】露光時に疎水性を有し、かつ、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性を有し、良好なレジストパターンを形成できるポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分(A)、および露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有し、前記基材成分(A)は、一般式(a0-1)で表される基を含む構成単位(a0)を有する樹脂成分(A1)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。一般式(a0-1)中、R²はメチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基であり；-O-R²はアルカリ現像液の作用により解離する基であり、-C(=O)-の炭素原子は前記樹脂成分(A1)の主鎖に直接結合していないものとする。

[化1]



【選択図】なし

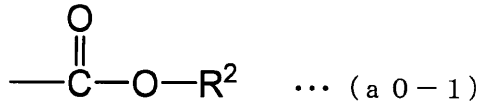
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

前記基材成分 (A) は、下記一般式 (a0-1) で表される基を含む構成単位 (a0) を有する樹脂成分 (A1) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



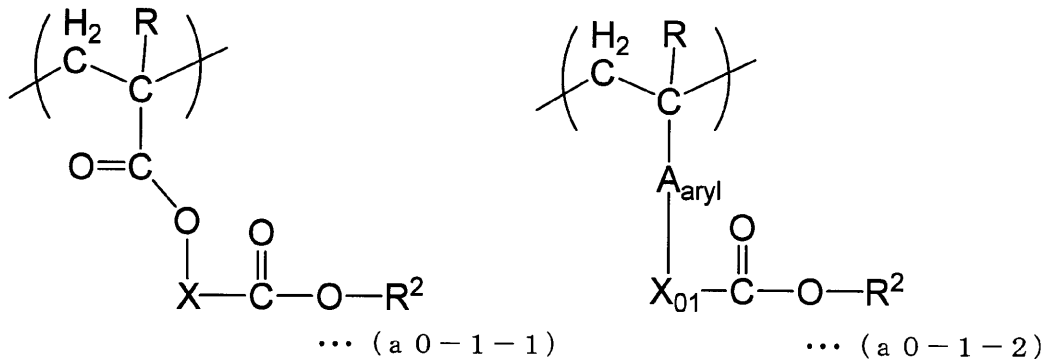
10

[式 (a0-1) 中、R² はメチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基であり；-O-R² はアルカリ現像液の作用により解離する基であり、-C(=O)- の炭素原子は前記樹脂成分 (A1) の主鎖に直接結合していないものとする。]

【請求項 2】

前記構成単位 (a0) が、下記一般式 (a0-1-1) 又は一般式 (a0-1-2) で表される構成単位である請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】



20

30

[式中、R はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 5 の低級アルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 5 のハロゲン化低級アルキル基であり；X は酸解離性部位を有さない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 は単結合又は二価の連結基であり；R² はそれぞれ独立してメチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基である。]

【請求項 3】

前記樹脂成分 (A1) 中の前記構成単位 (a0) の割合が、前記樹脂成分 (A1) を構成する全構成単位の合計に対して 1 ~ 40 モル% である請求項 1 又は 2 記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 4】

前記樹脂成分 (A1) が、さらに、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) を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

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 4 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

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 4 又は 5 記載のポジ型レジスト組成

50

物。

【請求項 7】

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

【請求項 8】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

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

20

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

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

【0003】

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィ特性が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化するベース樹脂と、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。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂と酸発生剤とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

30

これまで、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー (248 nm) に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレン (PHS) やその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂 (PHS系樹脂) が用いられてきた。しかし、PHS系樹脂は、ベンゼン環等の芳香環を有するため、248 nmよりも短波長、たとえば193 nmの光に対する透明性が充分ではない。そのため、PHS系樹脂をベース樹脂成分とする化学増幅型レジストは、たとえば193 nmの光を用いるプロセスでは解像性が低いなどの欠点がある。

40

そのため、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レジストのベース樹脂としては、193 nm付近における透明性に優れることから、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂 (アクリル系樹脂) が主に用いられている (たとえば、特許文献1参照)。

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

50

」とは、 位に水素原子が結合したアクリレートと、 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。

【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、かかる含フッ素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1参照)。

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を用いる方法が報告されている(たとえば、非特許文献2参照)。

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【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4690巻、第76-83頁(2002年)

【非特許文献2】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】

近年、レジストパターンの微細化はますます進み、レジスト材料には、高解像性への要望がさらに高まっており、リソグラフィ特性の向上もより一層求められるようになってきている。

しかしながら、従来のレジスト組成物においては、上述したような含フッ素化合物を用いると、レジスト膜は疎水化されるものの、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、含フッ素化合物の配合によりレジスト膜の疎水性が高まると、アルカリ現像後のレジスト膜に欠陥(ディフェクト)が発生しやすくなるという問題がある。特にポジ型レジスト組成物の場合、未露光部でディフェクトが発生しやすい。

「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。

前記欠陥(ディフェクト)が発生しやすくなるという問題に対して、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性を付与し得る材料であれば、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。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、露光時に疎水性を有し、かつ、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性を有し、良好なレジストパターンを形成できるポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

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。

【0008】

10

20

30

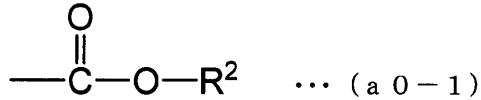
40

50

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（A）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記基材成分（A）は、下記一般式（a0-1）で表される基を含む構成単位（a0）を有する樹脂成分（A1）を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【0009】

【化1】



10

[式（a0-1）中、R²はメチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基であり；-O-R²はアルカリ現像液の作用により解離する基であり、-C(=O)-の炭素原子は前記樹脂成分（A1）の主鎖に直接結合していないものとする。]

【0010】

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

20

【0011】

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。

また、「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、炭素原子数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。

30

「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】

【0012】

本発明によれば、露光時に疎水性を有し、かつ、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性を有し、良好なレジストパターンを形成できるポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0013】

ポジ型レジスト組成物

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（A）（以下「（A）成分」という。）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下「（B）成分」という。）を含有する。

本発明のポジ型レジスト組成物において、（A）成分は、露光前はアルカリ現像液に対して不溶性であり、露光により前記（B）成分から発生した酸が作用すると、（A）成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成において、ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で

50

、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像によりレジストパターンを形成することができる。

【0014】

< (A) 成分 >

本発明のポジ型レジスト組成物において、(A)成分は、前記一般式(a0-1)で表される基を含む構成単位(a0)を有する樹脂成分(A1)(以下「(A1)成分」という。)を含有する。

さらに、(A)成分は、前記(A1)成分に加えて、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。)を含有していてもよい。

【0015】

[(A1)成分]

(A1)成分は、前記一般式(a0-1)で表される基を含む構成単位(a0)を有する樹脂成分である。

(A1)成分は、構成単位(a0)に加えて、さらに、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(a0)と構成単位(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(a0)と構成単位(a1)に加えて、又は構成単位(a0)と構成単位(a1)と構成単位(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、構成単位(a0)に加えて、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。

【0016】

ここで、本明細書及び本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である。

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、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。

【0017】

・構成単位(a0)について

構成単位(a0)は、下記一般式(a0-1)で表される基を含む構成単位である。

10

20

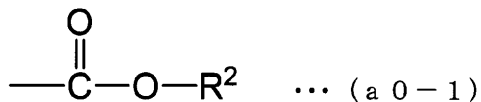
30

40

50

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



[式 (a 0 - 1) 中、 R ² はメチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基であり；
- O - R ² はアルカリ現像液の作用により解離する基であり、 - C (= O) - の炭素原子
は前記樹脂成分 (A 1) の主鎖に直接結合していないものとする。]

10

【 0 0 1 9 】

前記式 (a 0 - 1) 中、 R ² は、メチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基である。

「有機基」とは、少なくとも1つの炭素原子を含む基をいう。

R ² のフッ素原子を有する有機基において、 R ² 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。

R ² 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。

R ² において、有機基は、アルカリ現像液の作用でより解離しやすく、また、露光時のレジスト膜の疎水性も高まることから、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。

20

「フッ素化率」とは、当該有機基における（水素原子とフッ素原子との合計数）に対する（フッ素原子数）の割合（%）をいう。

【 0 0 2 0 】

上記のなかでも、 R ² は、メチル基、フッ素原子を有する有機基が好ましい。そのなかでも、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性に加えて、露光時のレジスト膜の疎水性が特に高いことから、フッ素原子を有する有機基がより好ましく、置換基を有していてもよいフッ素化炭化水素基が特に好ましい。

当該フッ素化炭化水素基において、炭化水素基（フッ素化されていないもの）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く、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

30

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、飽和又は不飽和のいずれでもよく、通常は飽和であることが好ましい。

すなわち、 R ² としては、フッ素化飽和炭化水素基又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（後述の置換基を有さないもの）の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。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。

40

【 0 0 2 1 】

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

50

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。

10

【0022】

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、たとえば炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

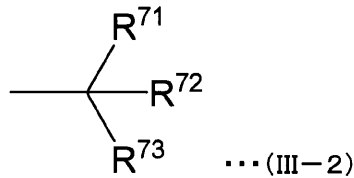
【0023】

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(III-1)または(III-2)で表される基が好ましく、中でも、式(III-1)で表される基が好ましい。

【0024】

【化3】

20



[式(III-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(III-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。]

30

【0025】

式(III-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、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

40

式(III-2)中、R⁷¹～R⁷³のアルキル基としては、それぞれ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。R⁷¹～R⁷³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あってもよい。

【0026】

前記式(a0-1)中、-O-R²は、アルカリ現像液の作用により解離する基である。

「-O-R²」は、アルカリ現像液の作用により加水分解が生じ、前記一般式(a0-1)で表される基から解離する。そのため、前記一般式(a0-1)で表される基におい

50

ては、「 $-O-R^2$ 」が解離すると同時に親水基 $[-C(=O)-OH]$ が形成される。そして、(A)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。これにより、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる。

【0027】

ただし、前記式(a0-1)中、 $-C(=O)-$ の炭素原子は、前記樹脂成分(A1)の主鎖に直接結合していないものとする。これにより、弱塩基性のアルカリ現像液の作用であっても「 $-O-R^2$ 」が十分に解離し得る。

「樹脂成分(A1)の主鎖」は、特に限定されず、たとえば、主鎖が環状型の構成単位(以下「主鎖環状型構成単位」という。)、アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好適なものとして挙げられる。これらの中では、アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

「主鎖環状型構成単位」とは、単環または多環式の環構造を有し、該環構造の環上の少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の炭素原子が主鎖を構成する構成単位をいう。

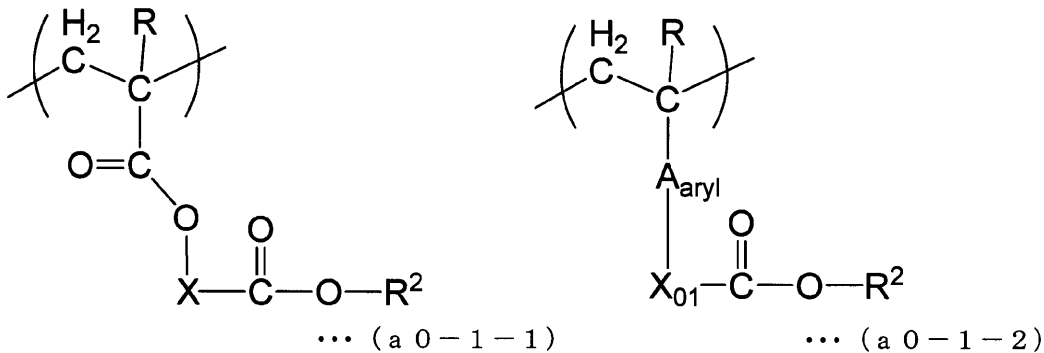
「樹脂成分(A1)の主鎖に直接結合する」とは、前記式(a0-1)における $-C(=O)-$ の炭素原子と、たとえば該環構造の環上の炭素原子であって主鎖を構成するもの又はアクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂する前に当該二重結合を形成していた炭素原子とが直接結合することを意味する。

【0028】

構成単位(a0)の好適なものとしては、たとえば、下記一般式(a0-1-1)又は一般式(a0-1-2)で表される構成単位が挙げられる。

【0029】

【化4】



[式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~5の低級アルキル基、又は炭素原子数1~5のハロゲン化低級アルキル基であり；Xは酸解離性部位を有さない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} は単結合又は二価の連結基であり； R^2 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基又はフッ素原子を有する有機基である。]

【0030】

式(a0-1-1)または(a0-1-2)中、 R^2 は前記と同じである。

式(a0-1-1)または(a0-1-2)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、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が特に好ましい。

【0031】

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。

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。

【0032】

一般式(a0-1-1)中、Xは、酸解離性部位を有さない二価の有機基である。

「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。

【0033】

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2個を除いた基)、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等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

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 3 4 】

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 ($-O-C(=O)-O-$)、 $-NH-$ 、 $-NR^{0,4}$ ($R^{0,4}$ 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。

10

【 0 0 3 5 】

一般式 (a 0 - 1 - 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 個以上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。

20

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。

30

【 0 0 3 6 】

一般式 (a 0 - 1 - 2) 中、 $X_{0,1}$ 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 ($-O-C(=O)-O-$)、 $-NH-C(=O)-$ 、又はこ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、 $-C(=O)-O-$ と炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基との組み合わせがより好ましい。

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。

40

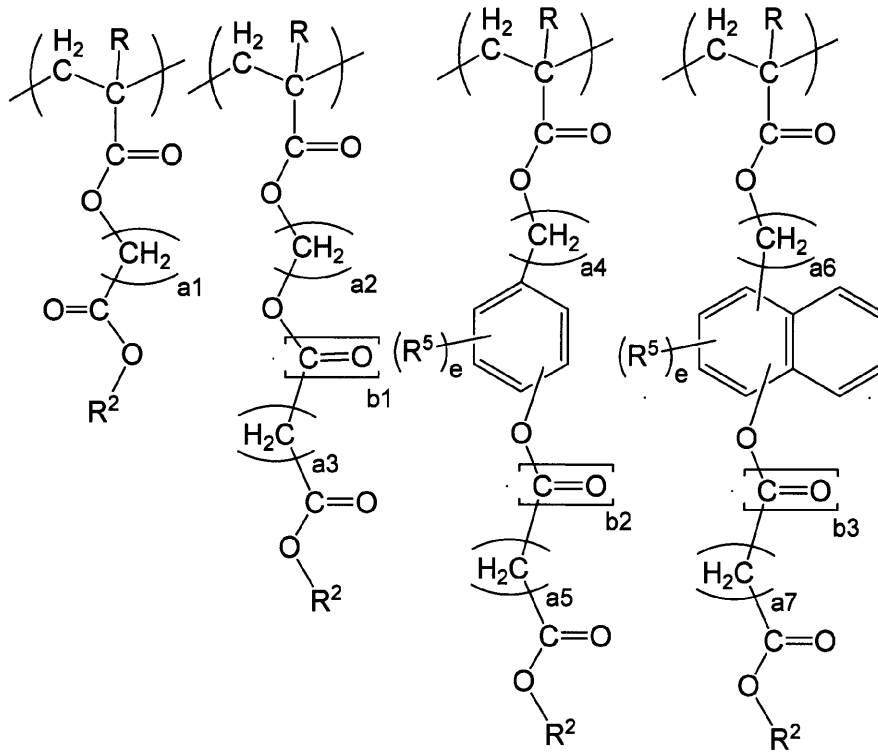
【 0 0 3 7 】

前記一般式 (a 0 - 1 - 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 (a 0 - 1 - 11) ~ (a 0 - 1 - 14) で表される構成単位が挙げられる。

また、前記一般式 (a 0 - 1 - 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 (a 0 - 1 - 21) ~ (a 0 - 1 - 27) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【化5】

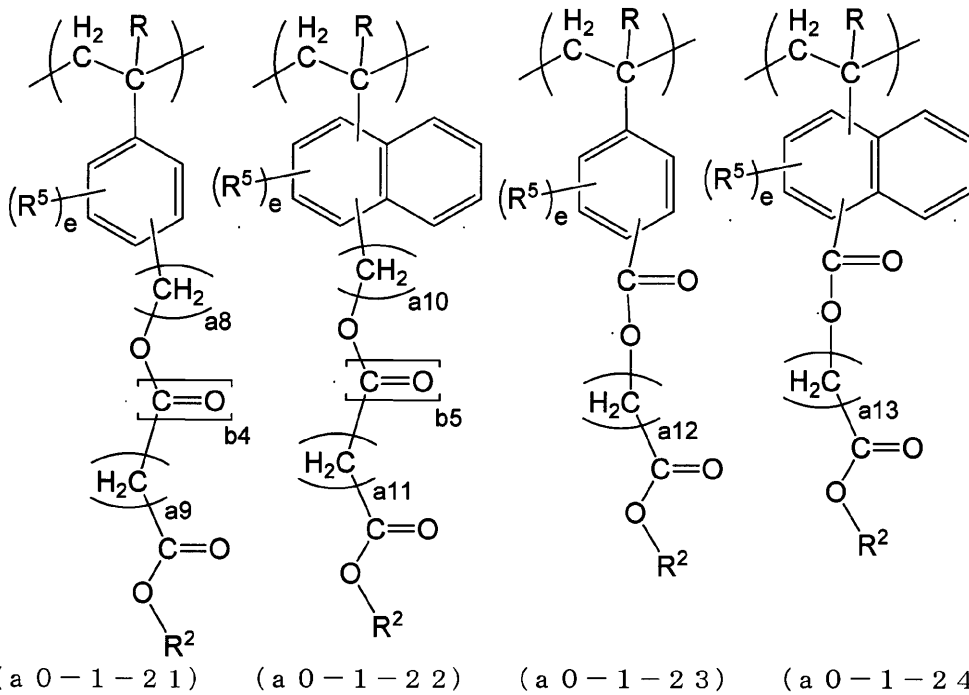


10

20

【0039】

【化6】

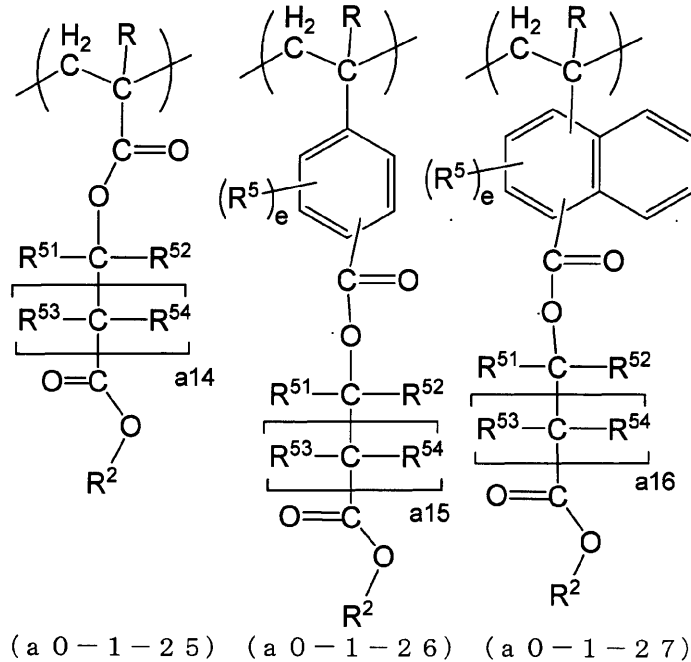


30

40

【0040】

【化 7】



10

【0041】

20

前記一般式 (a 0 - 1 - 1 1) ~ (a 0 - 1 - 1 4)、(a 0 - 1 - 2 1) ~ (a 0 - 1 - 2 4)、(a 0 - 1 - 2 5) ~ (a 0 - 1 - 2 7) 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；a 1、a 2、a 3、a 5、a 7、a 9、および a 11 ~ a 13 はそれぞれ独立して 1 ~ 5 の整数であり；a 4、a 6、a 8、および a 10 はそれぞれ独立して 0 ~ 5 の整数であり；a 14 ~ a 16 は 0 ~ 5 の整数であり；b 1 ~ b 5 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。

【0042】

30

式 (a 0 - 1 - 1 1) ~ (a 0 - 1 - 1 4)、(a 0 - 1 - 2 1) ~ (a 0 - 1 - 2 4)、(a 0 - 1 - 2 5) ~ (a 0 - 1 - 2 7) 中、R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

【0043】

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

式 (a 0 - 1 - 1 2) 中、a 2、a 3 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。

b 1 は、0 であることが好ましい。

【0044】

40

式 (a 0 - 1 - 1 3) 中、a 4 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。

a 5 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。

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。

b 2 は、0 であることが好ましい。

式 (a 0 - 1 - 1 4) 中、a 6 は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ま

50

しく、0または1が最も好ましい。

a 7は、1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

b 3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。

【0045】

式(a 0 - 1 - 2 1)中、a 8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。

a 9は、1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

b 4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。

10

式(a 0 - 1 - 2 2)中、a 10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。

a 11は、1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

b 5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(a 0 - 1 - 2 3)中、a 12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(a 0 - 1 - 2 4)中、a 13は、1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

20

R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

【0046】

式(a 0 - 1 - 2 5)～(a 0 - 1 - 2 7)中、a 14、a 15、a 16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、分岐鎖状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 - ペンチル基、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、テトラシクロド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。

30

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(a 0 - 1 - 2 6)～(a 0 - 1 - 2 7)中、R⁵ および e は、それぞれ前記と同様である。

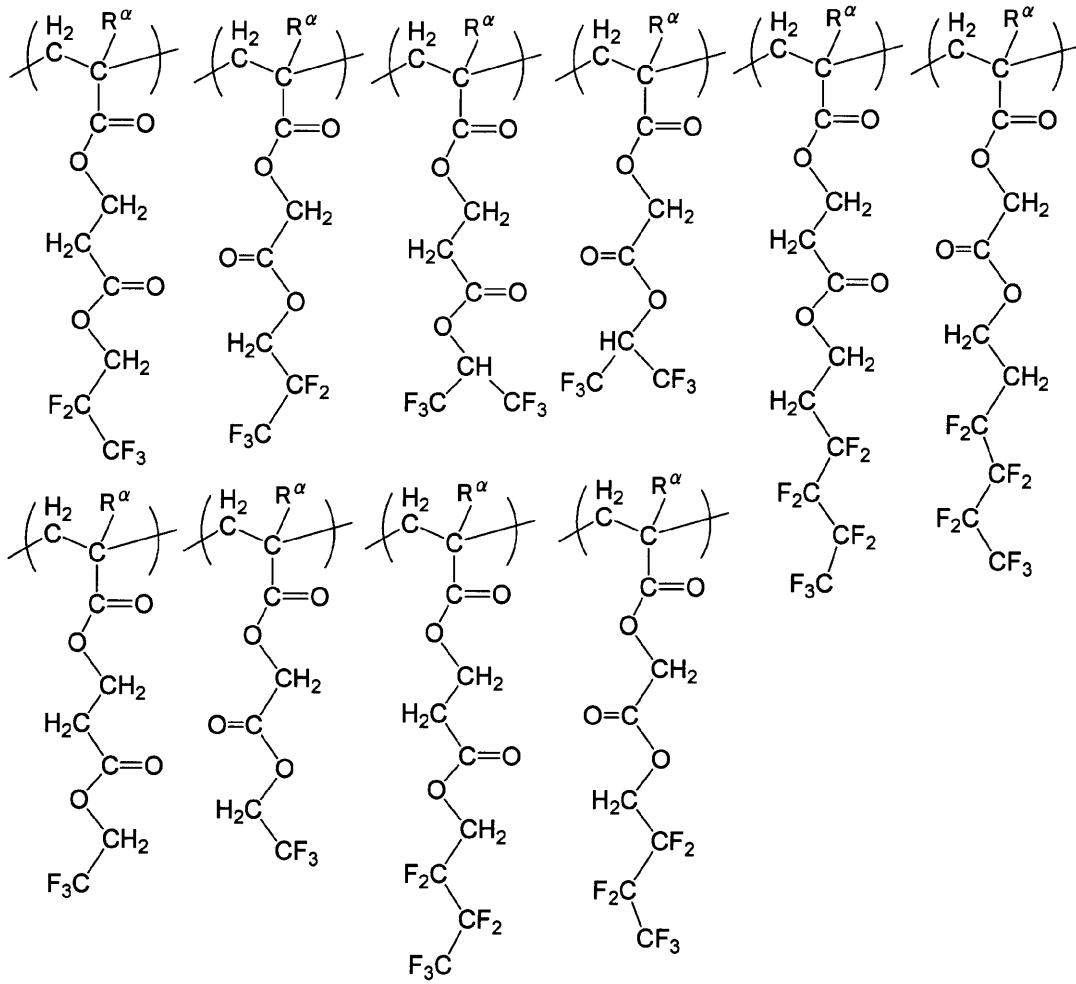
【0047】

以下に、上記一般式(a 0 - 1 - 1 1)～(a 0 - 1 - 1 4)、一般式(a 0 - 1 - 2 1)～(a 0 - 1 - 2 7)で表される構成単位的具体例を示す。

【0048】

40

【化 8】



10

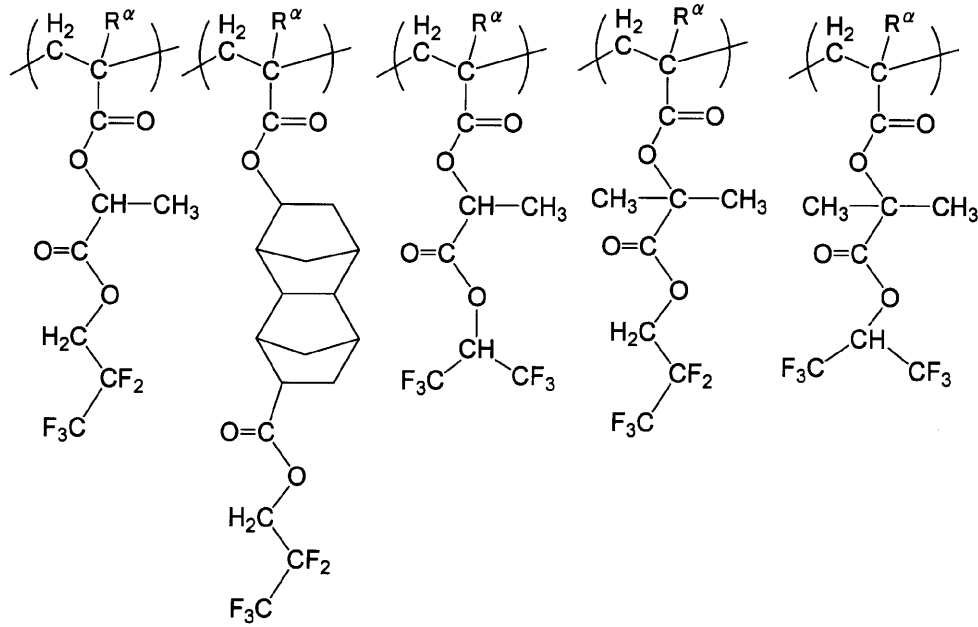
20

[式中、R は水素原子またはメチル基を表す。]

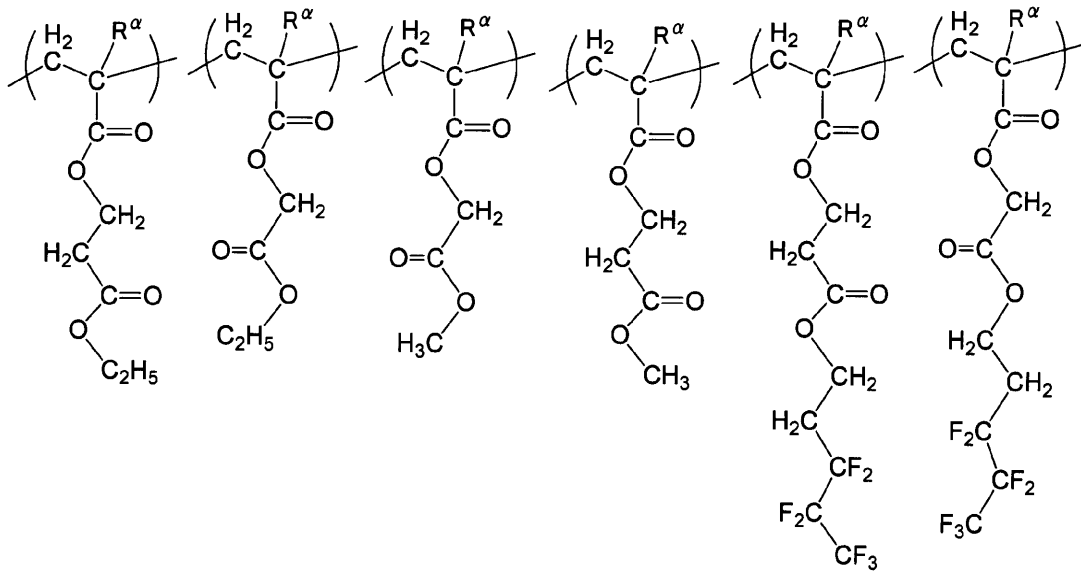
30

【 0 0 4 9 】

【化9】



10



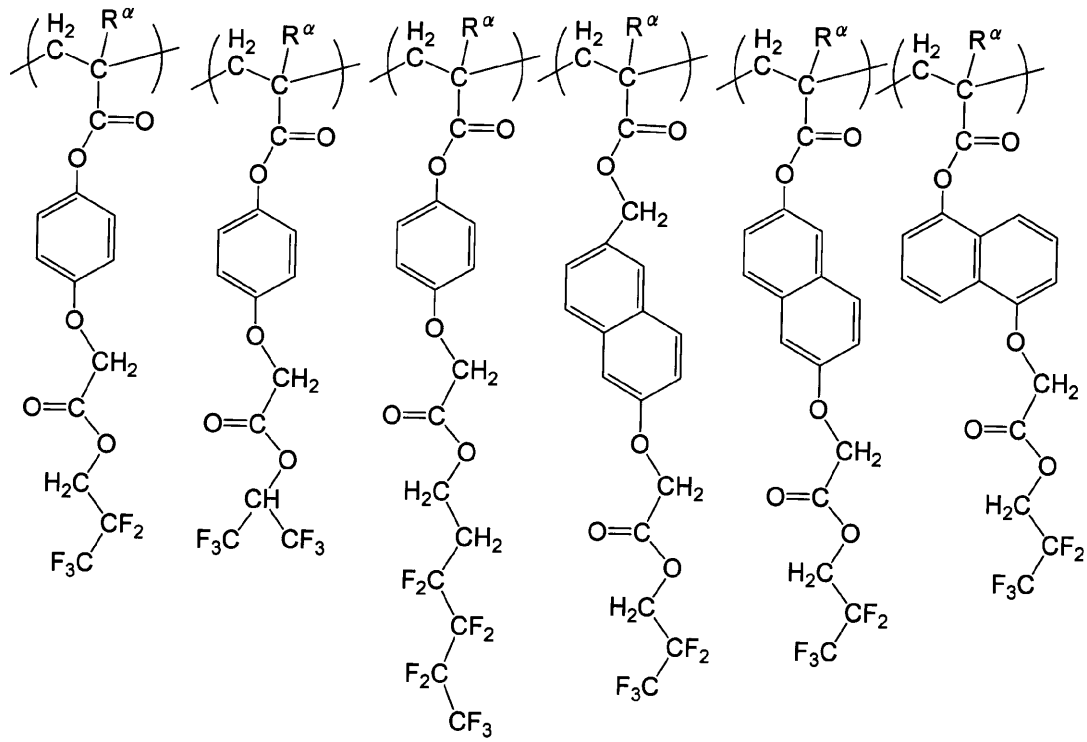
20

30

[式中、R は水素原子またはメチル基を表す。]

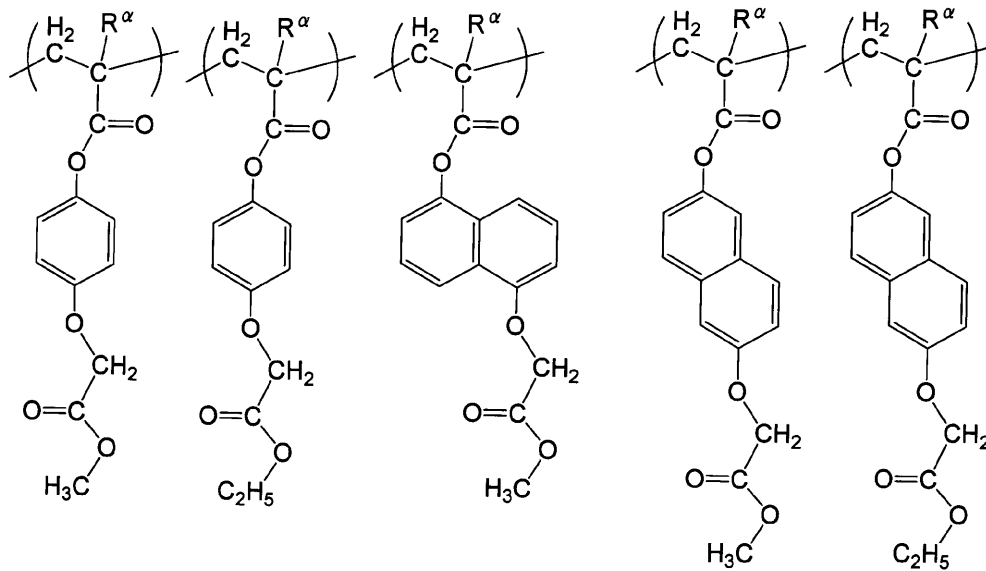
【 0 0 5 0 】

【化 1 1】



10

20



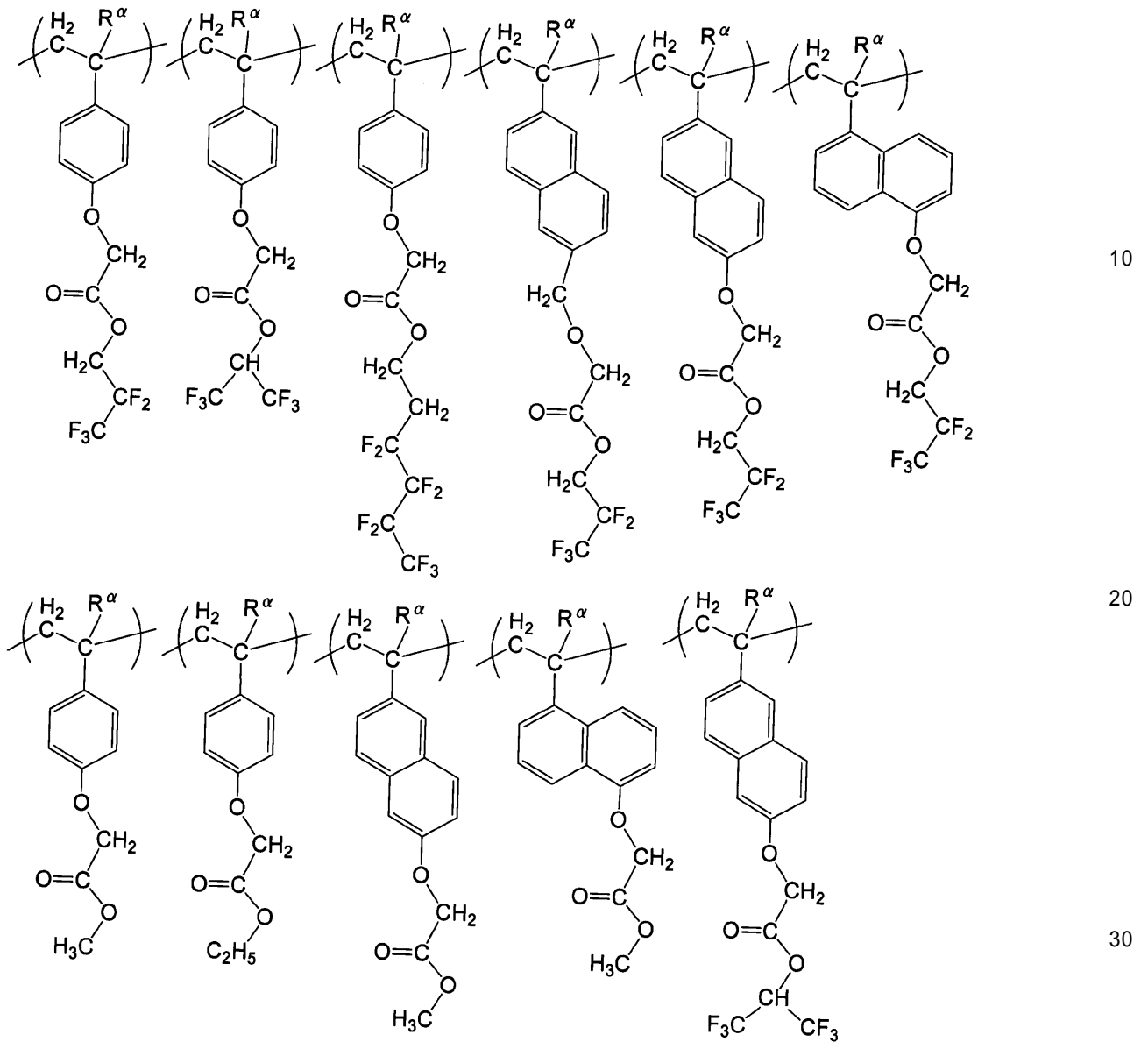
30

[式中、R は水素原子またはメチル基を表す。]

【 0 0 5 2 】

40

【化 1 2】



[式中、R は水素原子またはメチル基を表す。]

【 0 0 5 3 】

構成単位 (a 0) としては、前記一般式 (a 0 - 1 - 1 1) ~ (a 0 - 1 - 1 4) および (a 0 - 1 - 2 1) ~ (a 0 - 1 - 2 7) 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 (a 0 - 1 - 1 1) ~ (a 0 - 1 - 1 3)、(a 0 - 1 - 2 1) および (a 0 - 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 (a 0 - 1 - 1 1) および (a 0 - 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種が特に好ましく、前記一般式 (a 0 - 1 - 1 1) で表される構成単位が最も好ましい。

【 0 0 5 4 】

(A 1) 成分中、構成単位 (a 0) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1 ~ 4 0 モル % が好ましく、1 ~ 3 0 モル % がより好ましく、1 ~ 2 0 モル % がさらに好ましく、1 ~ 1 5 モル % が最も好ましい。

構成単位 (a 0) の割合が前記範囲の下限値以上であることにより、レジストパターン

の形成において、露光時に疎水性を有し、かつ、アルカリ現像の際にレジスト膜表面の親水性がより高くなる特性がより向上する。また、レジスト膜における再付着系のディフェクトがより低減され、さらに良好なレジストパターンを形成できる。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が良好となる。

【0055】

・構成単位(a1)について

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；アルコキシアシ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、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。

「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。

【0056】

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、 $-C(R^{74})(R^{75})(R^{76})$ で表される基が挙げられる。式中、 $R^{74} \sim R^{76}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基である。 $-C(R^{74})(R^{75})(R^{76})$ 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。

【0057】

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

脂肪族環式基を含有する酸解離性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。

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。

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。これらの中でも、アダマンタン、ノルボルナン、テトラシクロドデカンから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。

10

【0058】

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；(ii) 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。

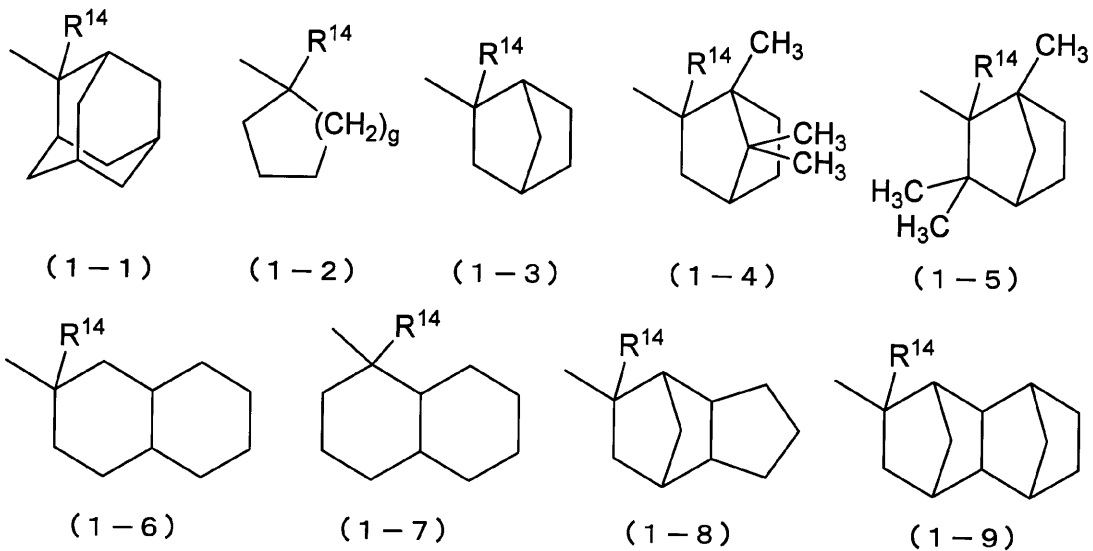
(i) の具体例としては、たとえば、下記一般式(1-1)～(1-9)で表される基等が挙げられる。

(ii) 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。

20

【0059】

【化13】



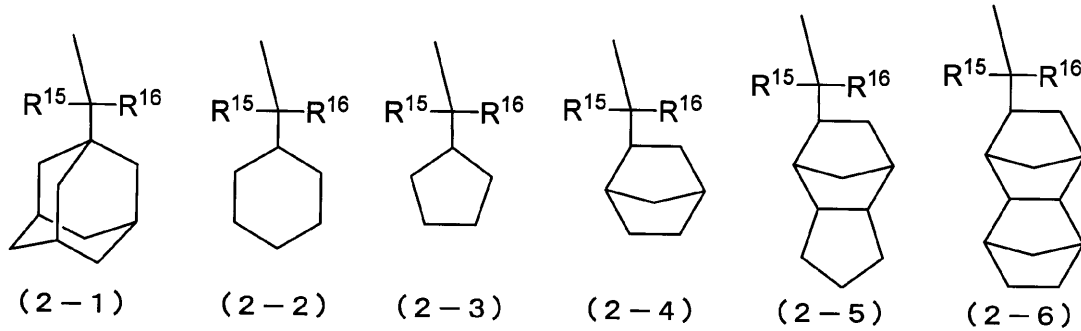
30

[式中、R¹⁴はアルキル基であり、gは0～8の整数である。]

40

【0060】

【化 1 4】



10

【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。】

【0061】

$R^{14} \sim R^{16}$ 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。

【0062】

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。

20

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。

【0063】

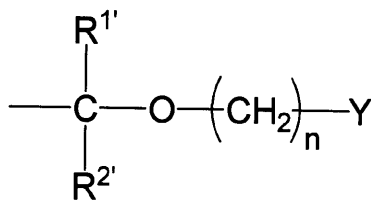
30

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

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

【0064】

【化 1 5】



40

【式中、 $R^{1'}$, $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表し、*n* は 0 ~ 3 の整数を表し、*Y* は低級アルキル基または脂肪族環式基を表す。】

【0065】

上記式中、*n* は、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、0

50

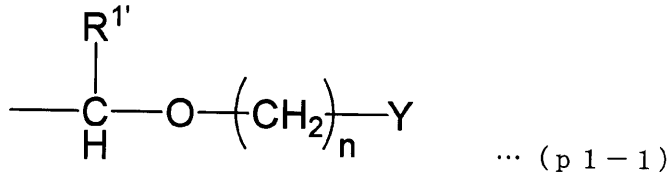
が最も好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ の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、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 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(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

【0066】

【化16】



10

[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同様である。]

【0067】

Y の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る。

Y の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

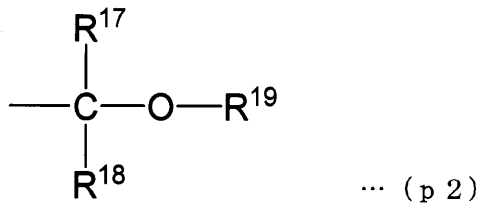
20

【0068】

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

【0069】

【化17】



30

[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、 R^{19} は直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。または、 R^{17} および R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であって、 R^{17} の末端と R^{19} の末端とが結合して環を形成していてもよい。]

【0070】

40

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

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

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

R^{19} が環状の場合は炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、

50

ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから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。

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

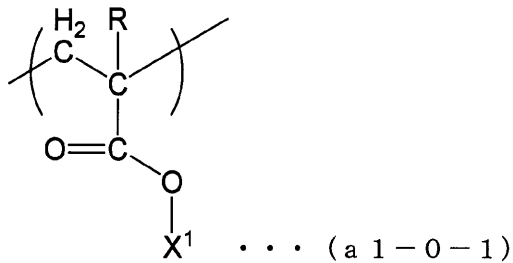
この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0071】

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

【0072】

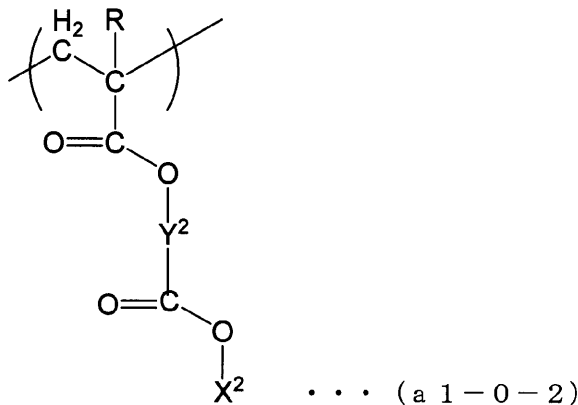
【化18】



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

【0073】

【化19】



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

【0074】

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

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。

X^1 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。

【0075】

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

X^2 は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X^1 と同様である。

【0076】

Y^2 の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が挙げられる。 10

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「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。

Y^2 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。

Y^2 が2価の脂肪族環式基である場合、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が2個以上除かれた基であることが特に好ましい。

Y^2 がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-A-O$ (酸素原子) $-B-$ (ただし、AおよびBはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。) 等が挙げられる。 20

【0077】

Y^2 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。

Y^2 が「 $A-O-B$ 」である場合、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 30

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。

【0078】

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。

【0079】

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。 40

【0080】

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

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH$ 50

CH_2CH_3 -、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ - 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$ -、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ -、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - 等のアルキルエチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - 等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ - 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

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。

10

【0081】

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。

20

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。

【0082】

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

30

【0083】

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

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

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

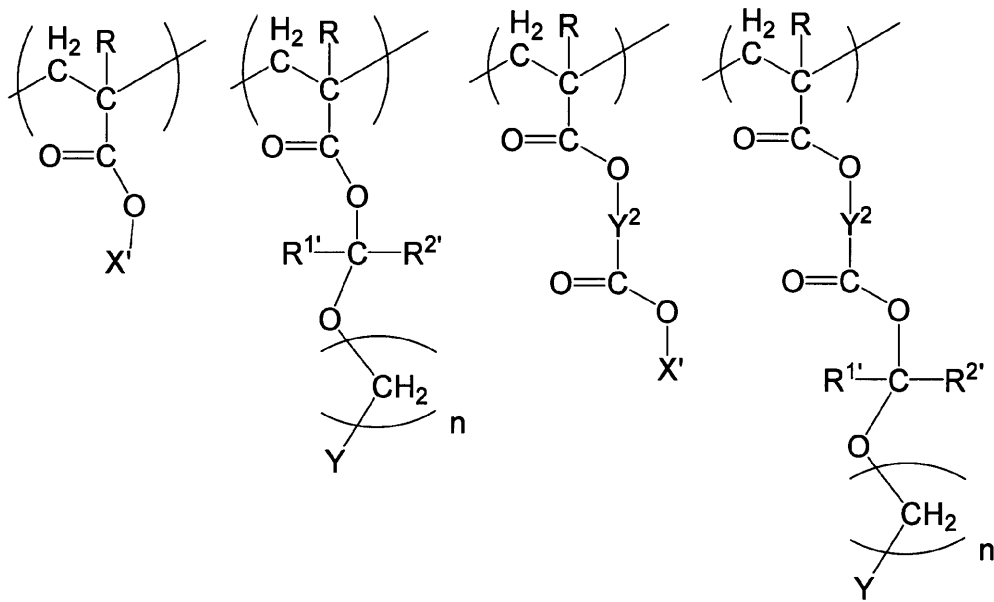
【0084】

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

40

【0085】

【化 2 0】



(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；Y² は 2 価の連結基を表し；R は前記と同じであり、R^{1'}、R^{2'} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基を表す。]

【 0 0 8 6 】

前記式中、X' は、前記 X¹ 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。

Y² としては、上述の一般式 (a 1 - 0 - 2) における Y² と同様のものが挙げられる。

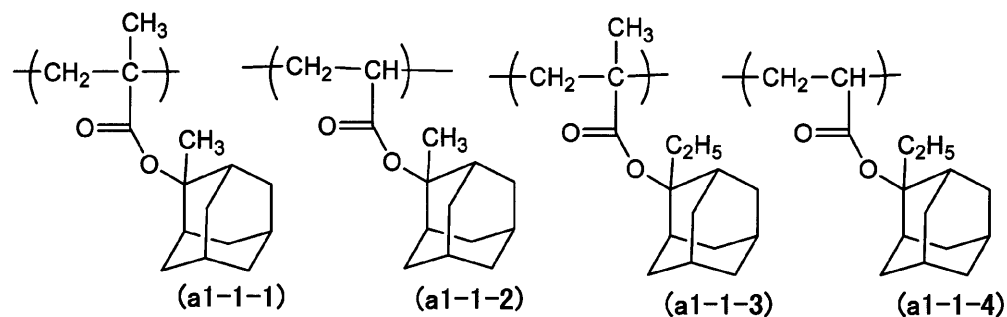
。

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。

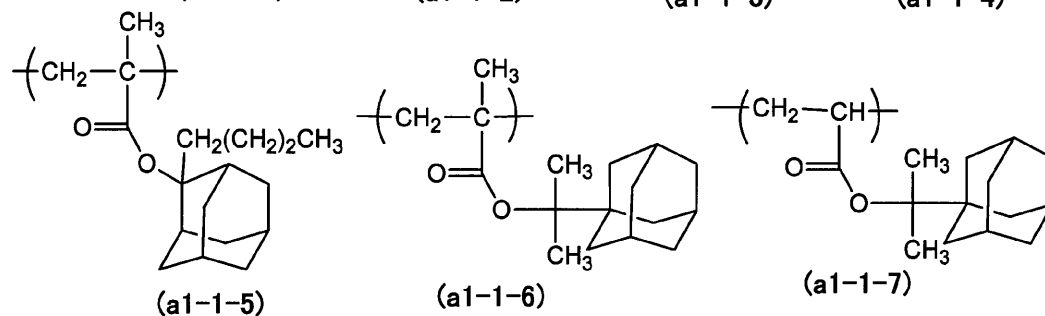
【 0 0 8 7 】

30

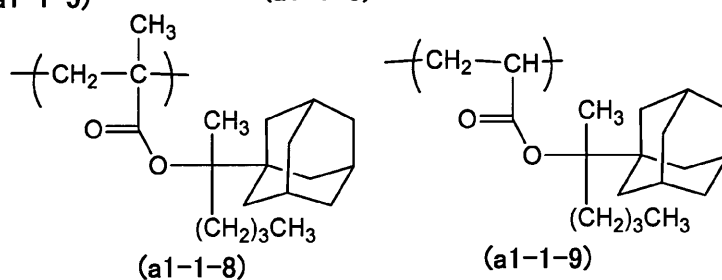
【化 2 1】



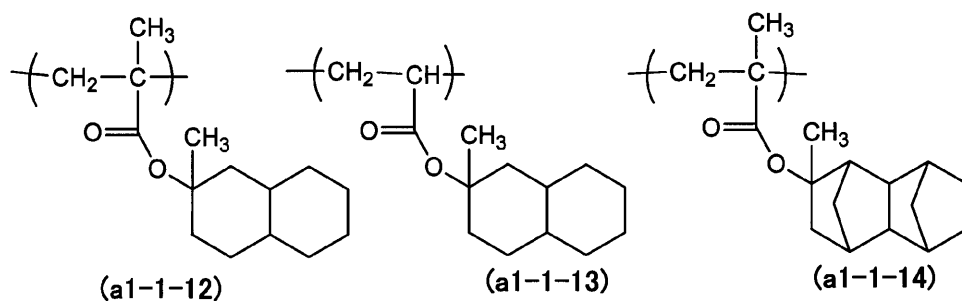
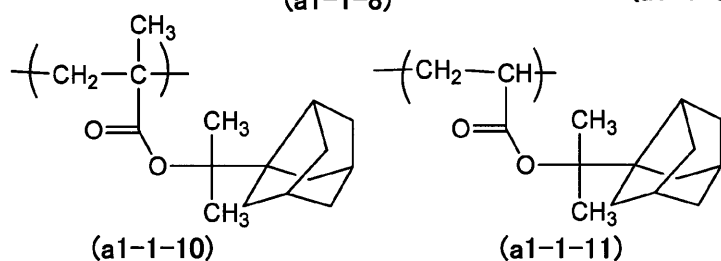
10



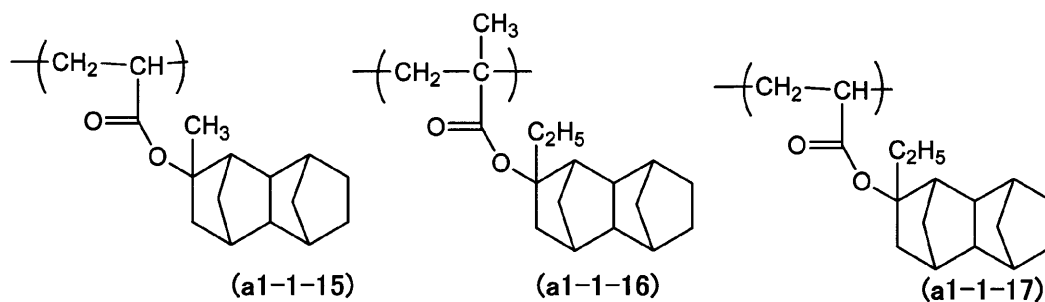
20



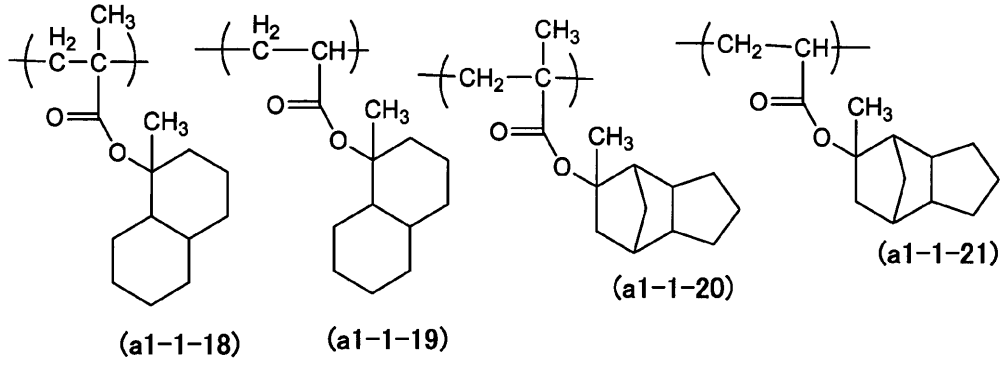
30



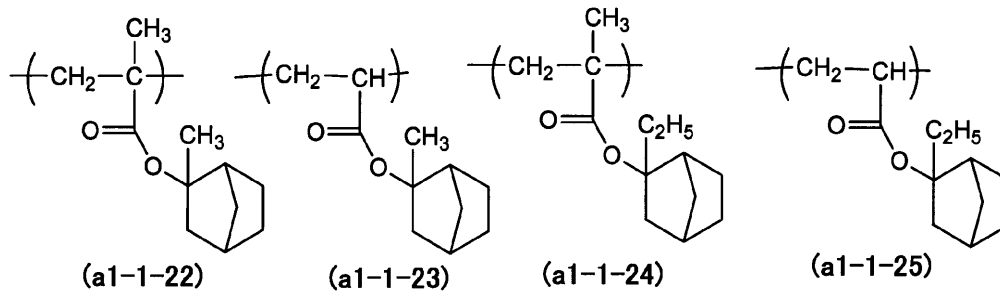
40



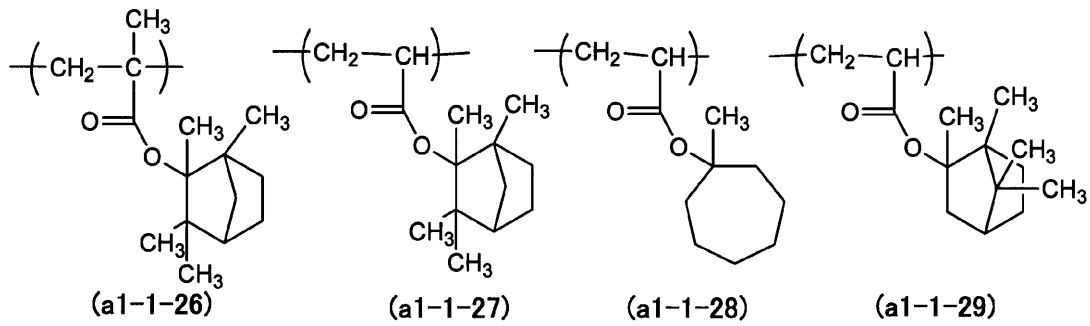
【化 2 2】



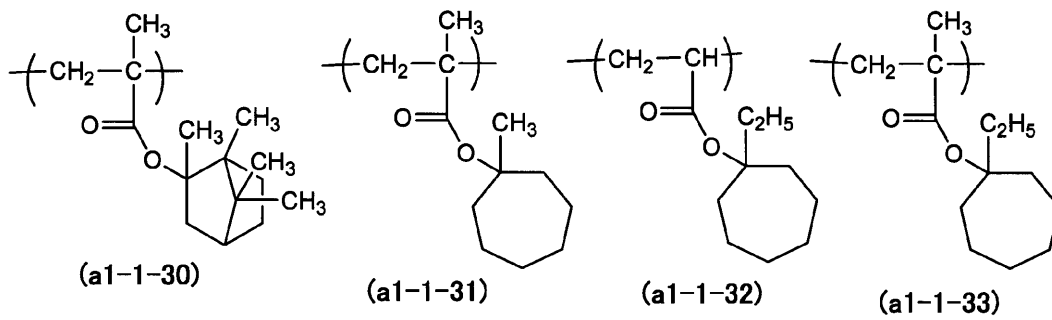
10



20



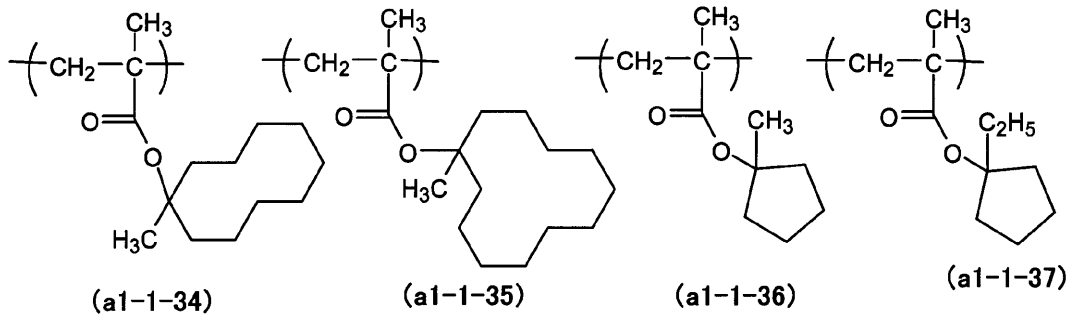
30



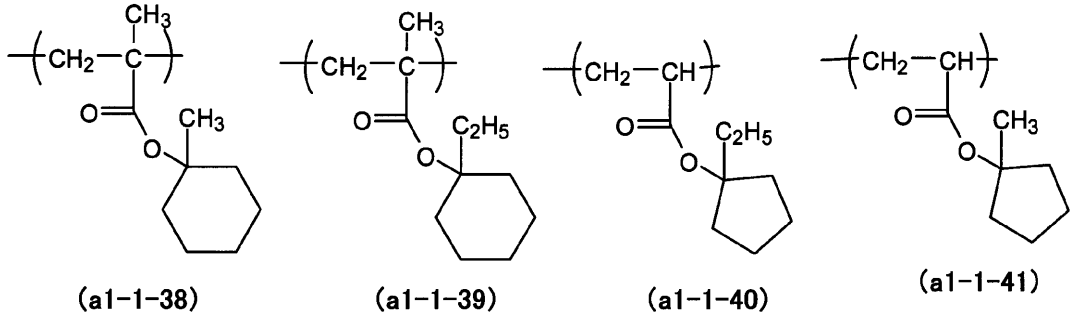
40

【 0 0 8 9 】

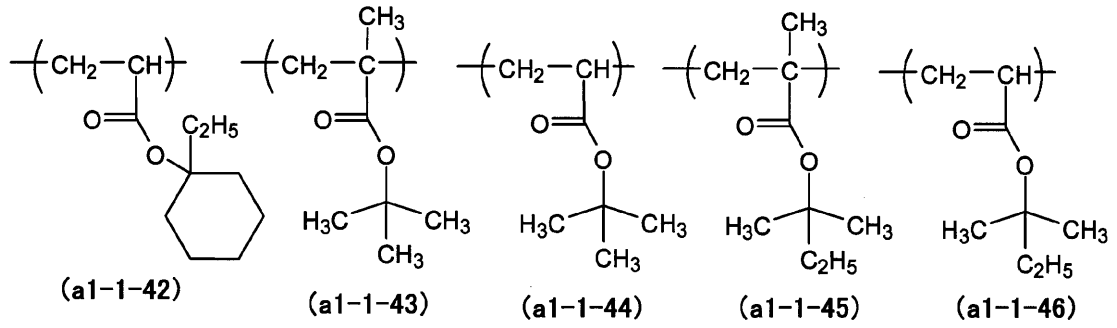
【化 2 3】



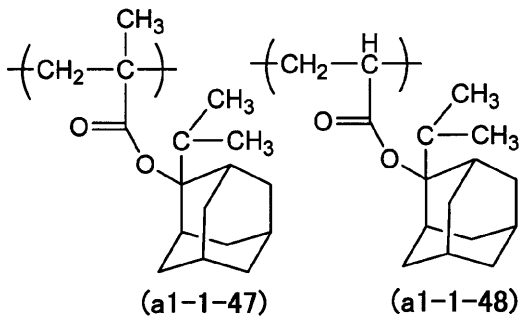
10



20



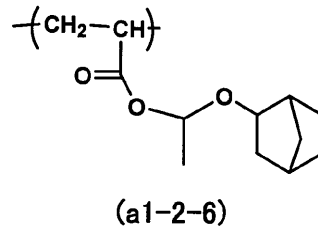
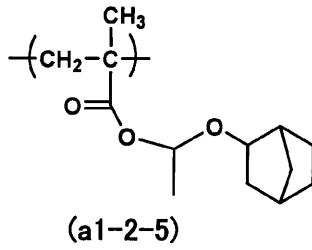
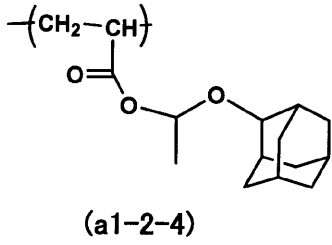
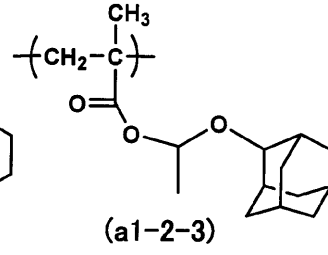
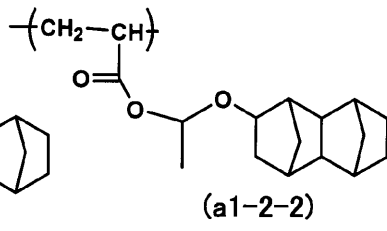
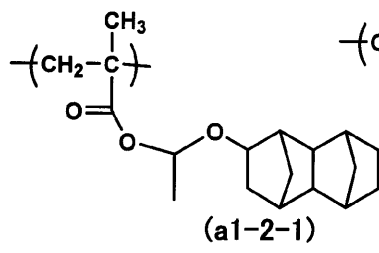
30



40

【 0 0 9 0 】

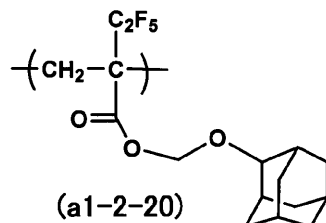
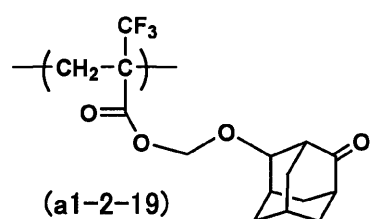
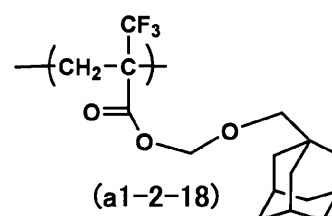
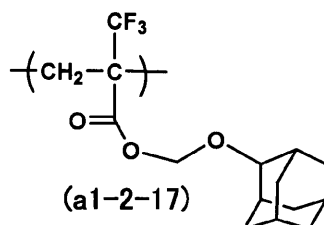
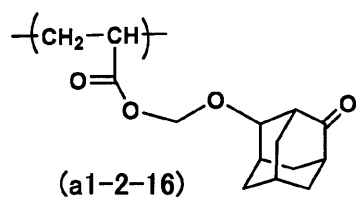
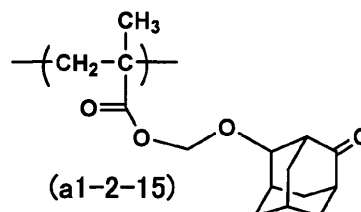
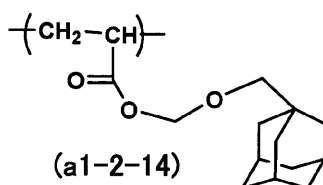
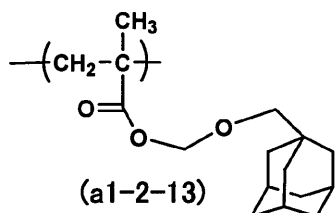
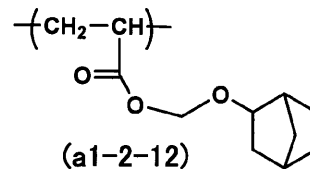
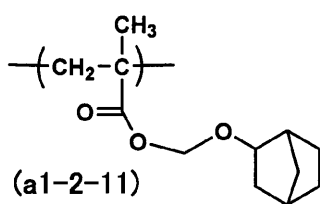
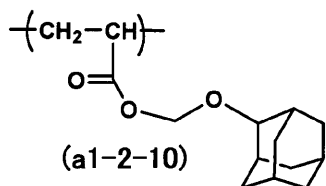
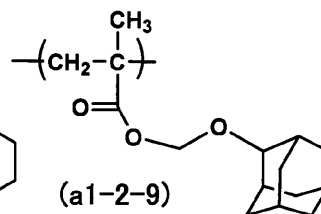
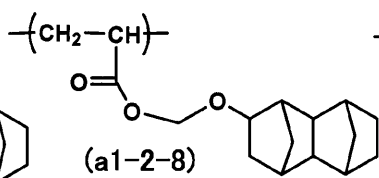
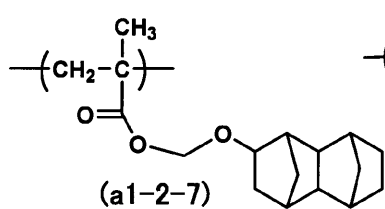
【化 2 4】



10

【 0 0 9 1 】

【化 2 5】



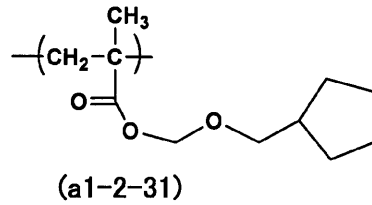
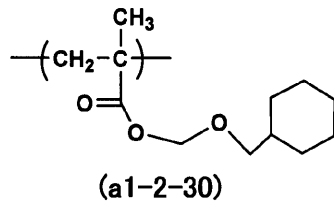
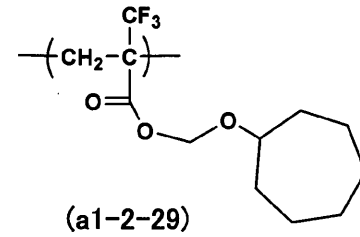
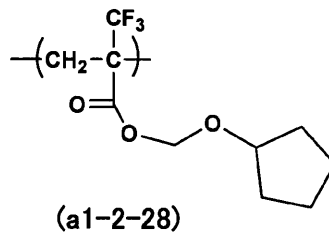
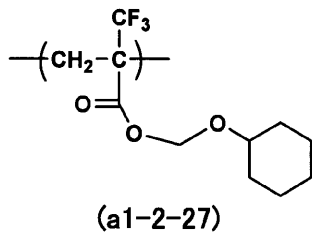
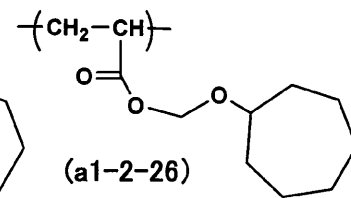
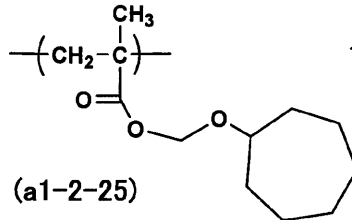
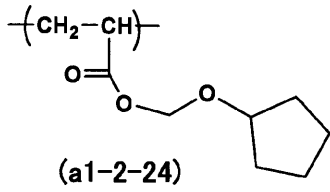
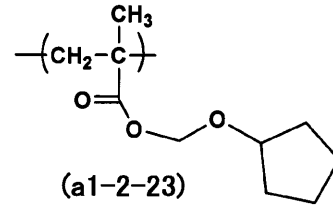
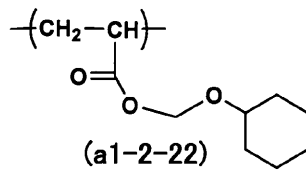
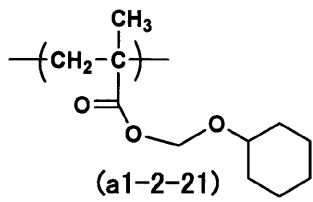
10

20

30

【 0 0 9 2 】

【化 2 6】

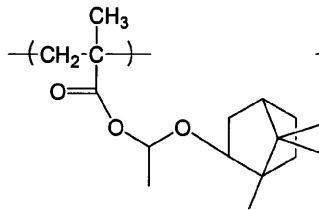


10

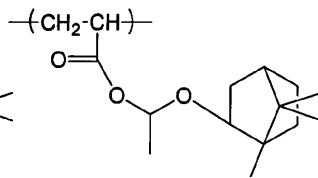
20

【 0 0 9 3 】

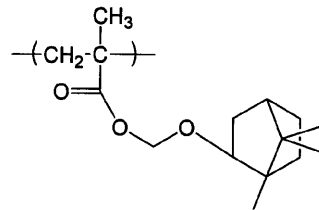
【化 2 7】



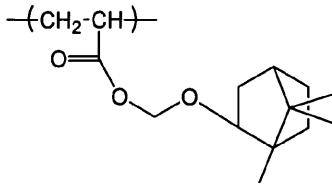
(a1-2-32)



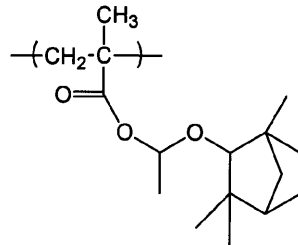
(a1-2-33)



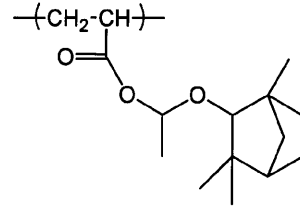
(a1-2-34)



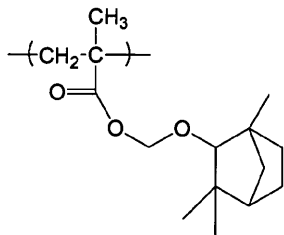
(a1-2-35)



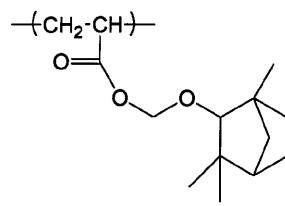
(a1-2-36)



(a1-2-37)



(a1-2-38)



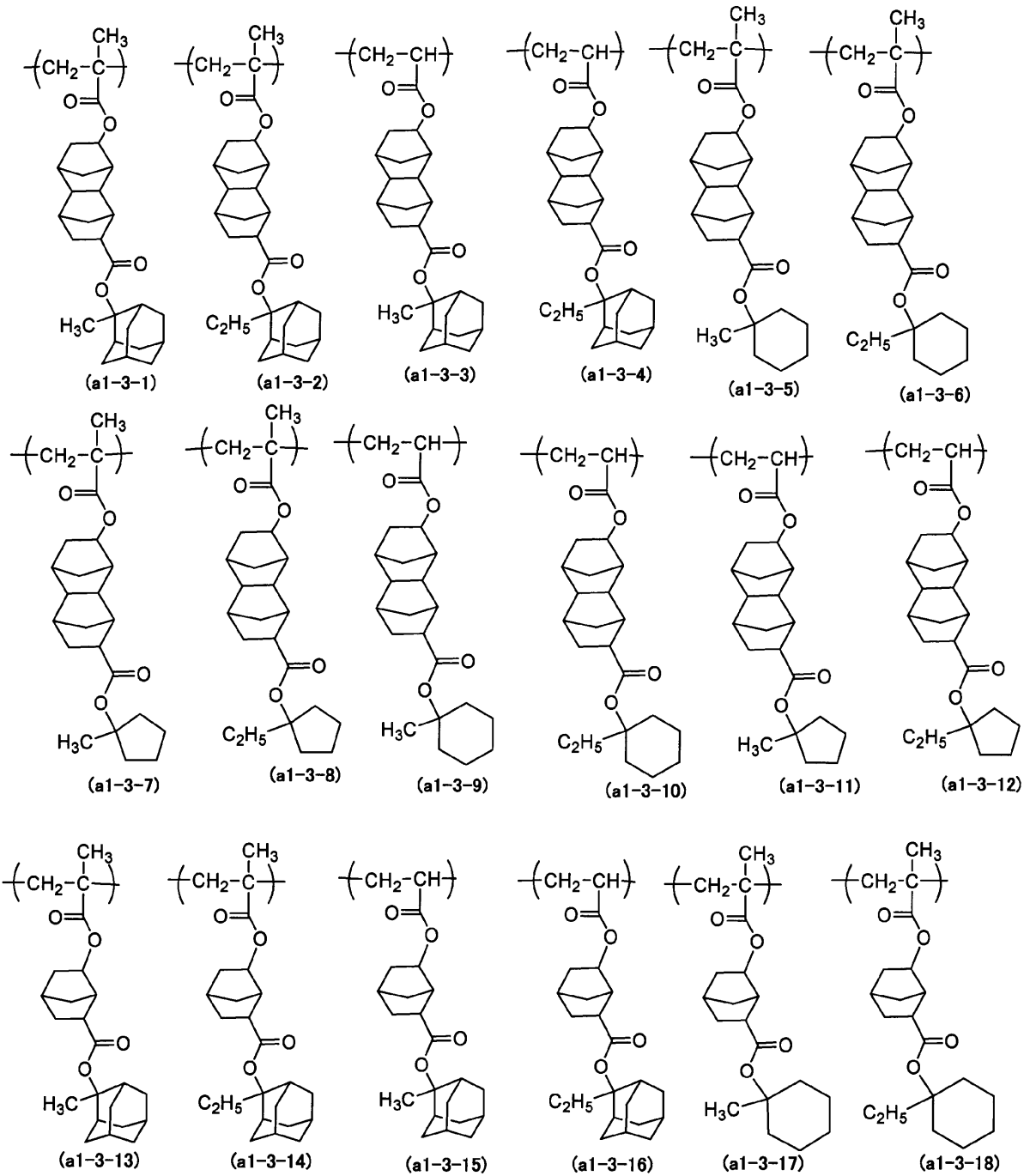
(a1-2-39)

10

20

【 0 0 9 4 】

【化 2 8】



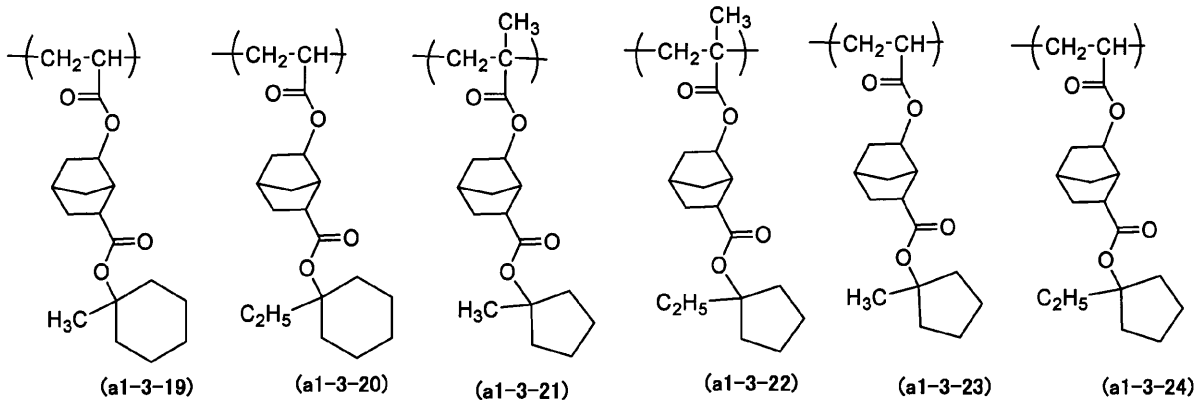
10

20

30

【 0 0 9 5 】

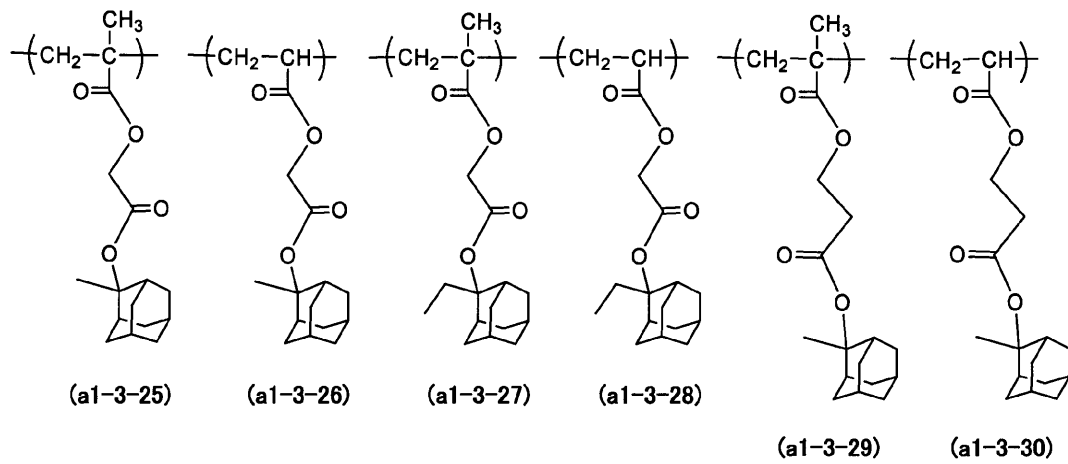
【化 2 9】



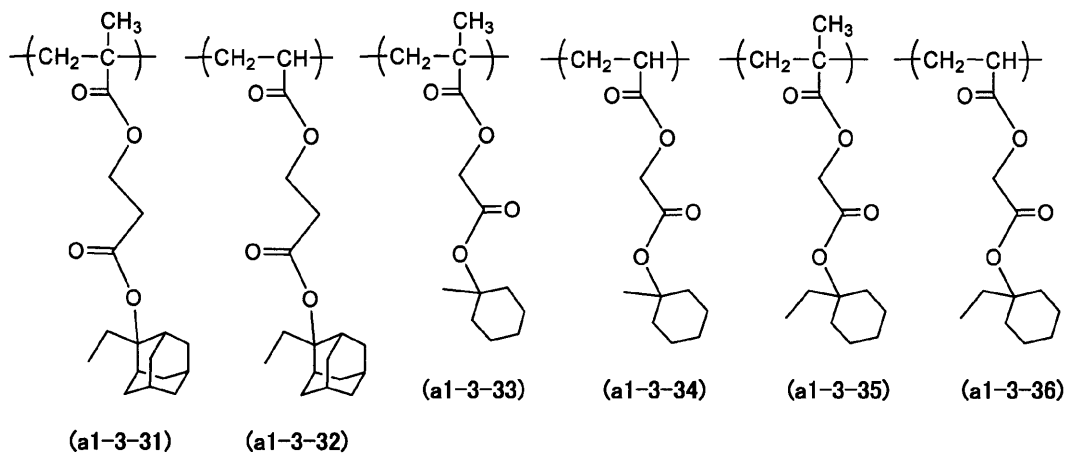
10

【 0 0 9 6】

【化 3 0】



20

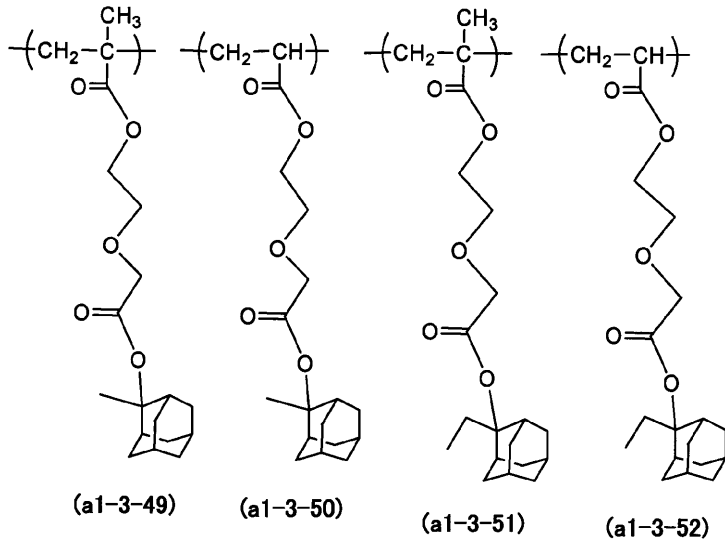


30

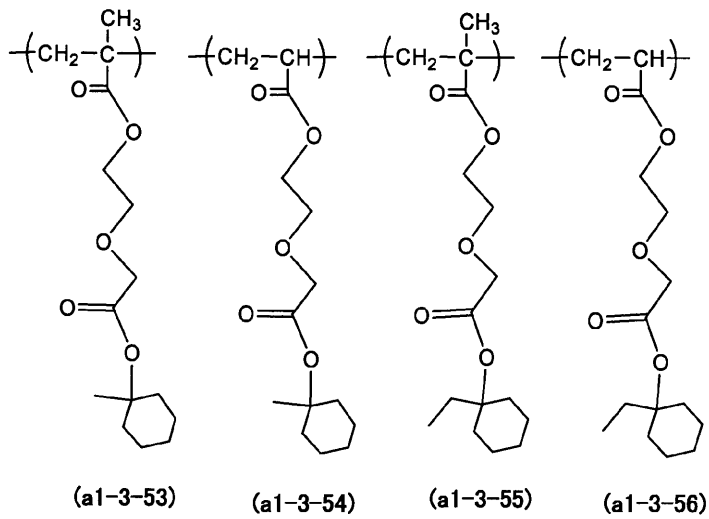
40

【 0 0 9 7】

【化 3 2】



10

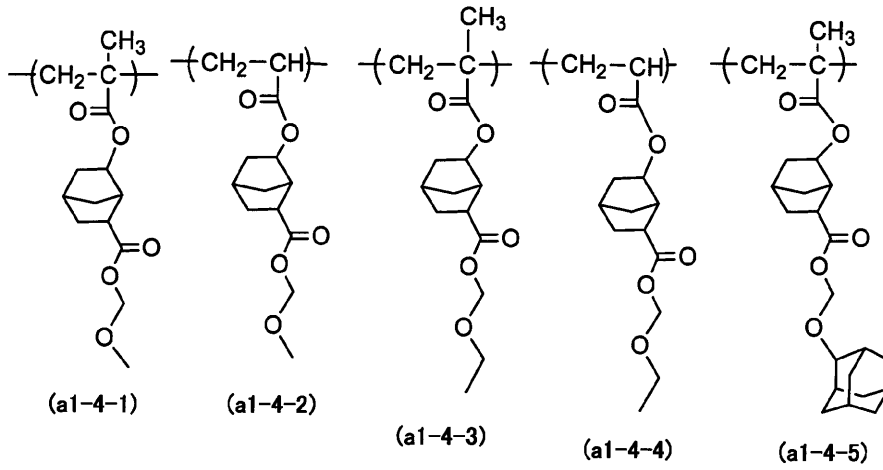


20

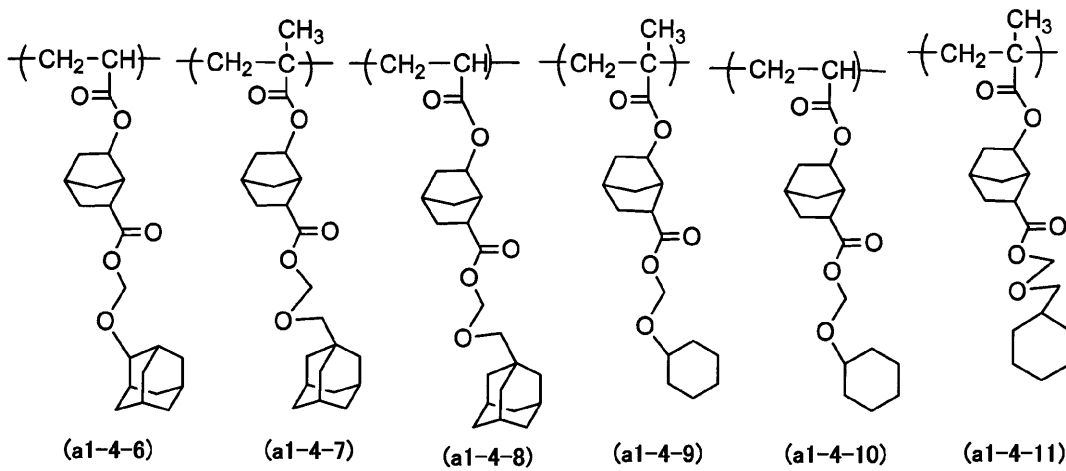
30

【 0 0 9 9 】

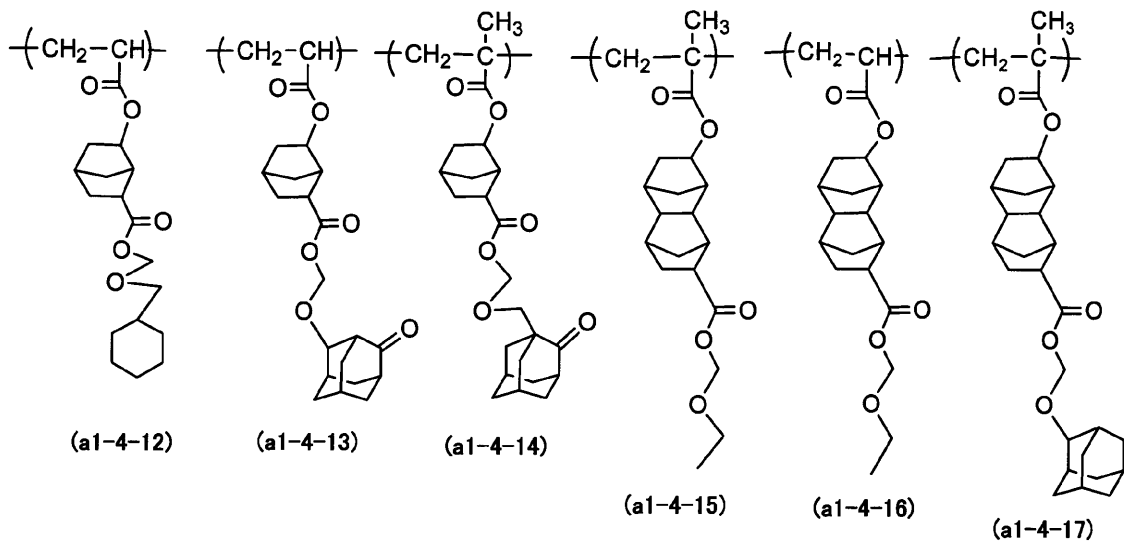
【化 3 3】



10



20

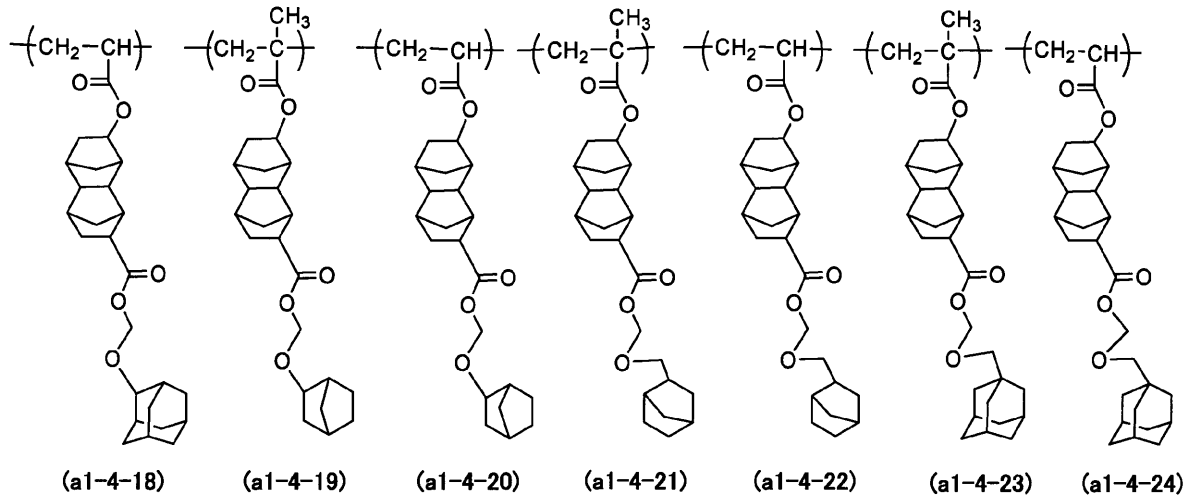


30

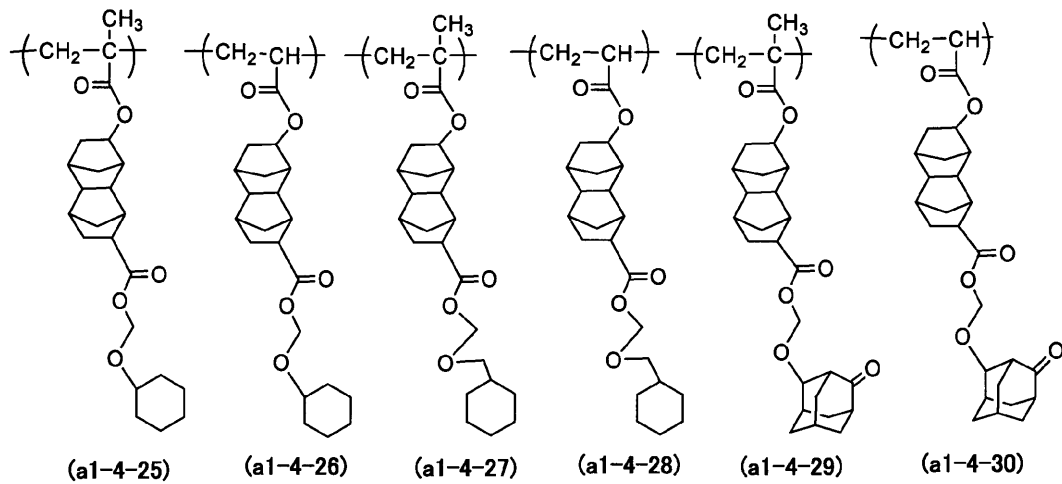
40

【 0 1 0 0 】

【化 3 4】



10



20

【 0 1 0 1】

30

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。

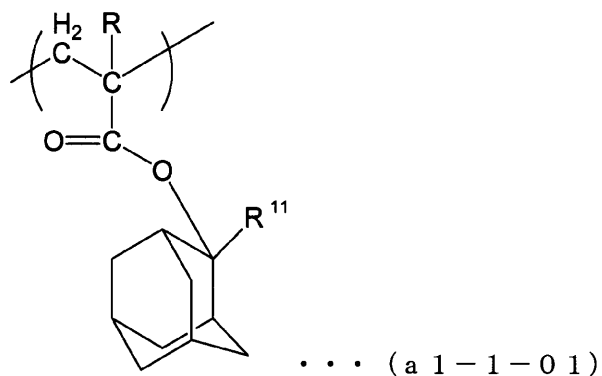
その中でも、一般式 (a 1 - 1) 又は (a 1 - 3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a 1 - 1 - 1) ~ (a 1 - 1 - 7)、(a 1 - 1 - 3 6) ~ (a 1 - 1 - 4 2) および (a 1 - 3 - 4 9) ~ (a 1 - 3 - 5 6) からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。

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 0 2】

【化 3 5】

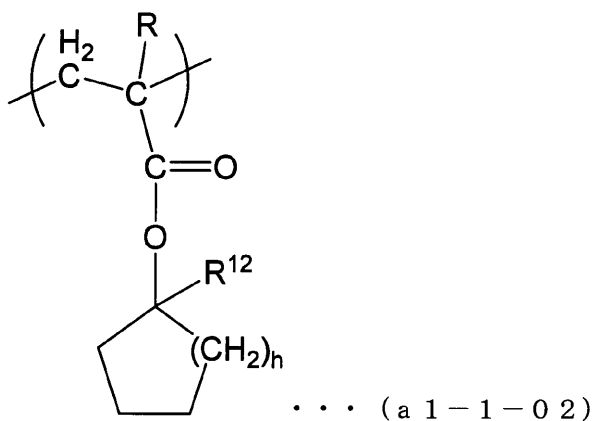


10

(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、 R^{11} は低級アルキル基を示す。)

【0103】

【化 3 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、 R^{12} は低級アルキル基を示す。hは1~6の整数を表す。)

【0104】

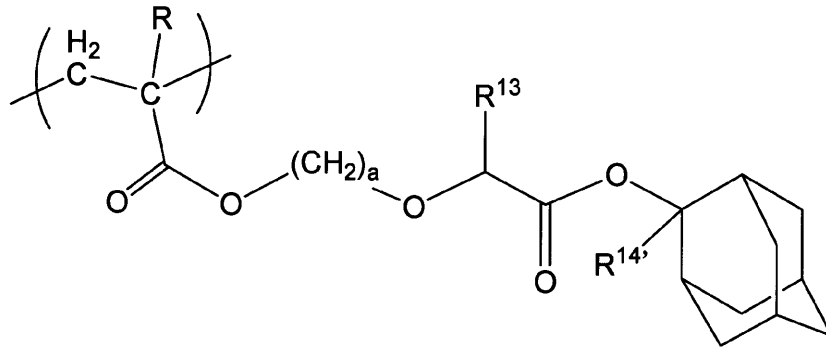
一般式(a 1 - 1 - 0 1)において、Rについては上記と同様である。 R^{11} の低級アルキル基はRにおける低級アルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が好ましい。

一般式(a 1 - 1 - 0 2)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。

【0105】

30

【化 3 7】



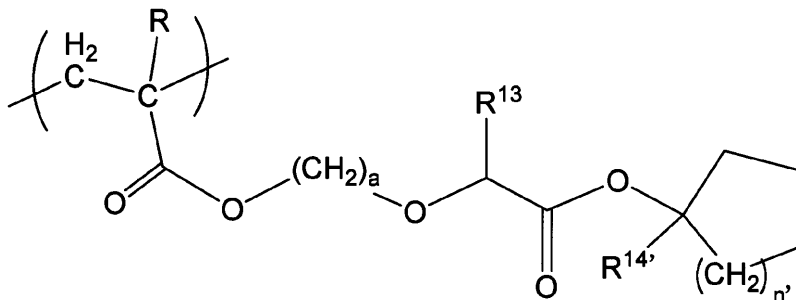
(a 1-3-01)

10

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基又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} は水素原子又はメチル基であり、 a は1～10の整数である。)

【0106】

【化 3 8】



(a 1-3-02)

20

(式中、Rは水素原子、低級アルキル基又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} は水素原子又はメチル基であり、 a は1～10の整数であり、 n' は1～6の整数である。)

30

【0107】

前記一般式(a 1-3-01)または(a 1-3-02)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。

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。

40

【0108】

(A1)成分中、構成単位(a 1)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。

【0109】

・構成単位(a 2)について

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。

50

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

構成単位（a2）のラクトン環式基は、（A1）成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水含有する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。

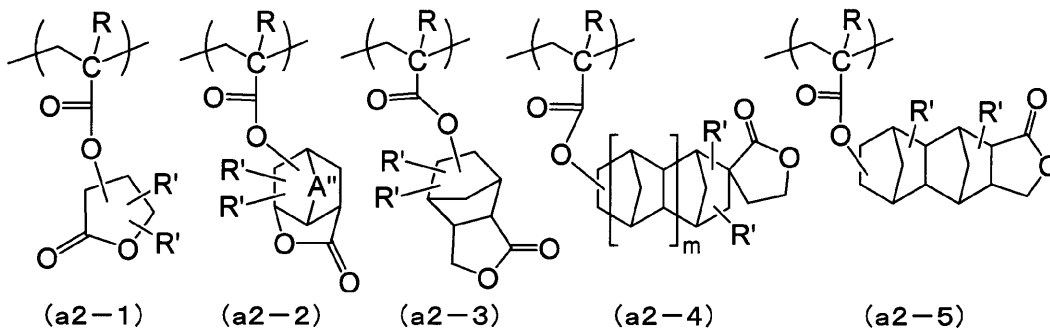
構成単位（a2）としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

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一つを除いた基が挙げられる。

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

【0110】

【化39】



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

【0111】

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

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

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

R''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（a2-1）～（a2-5）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。

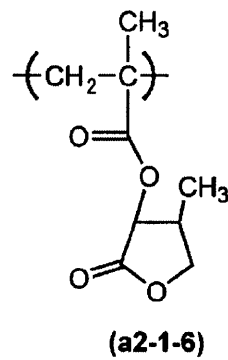
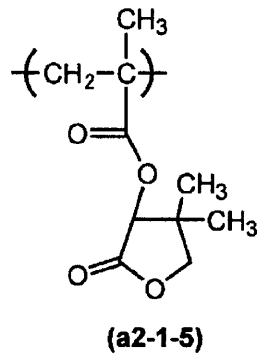
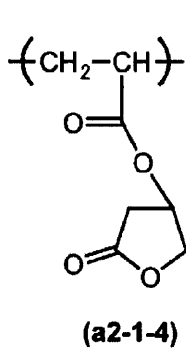
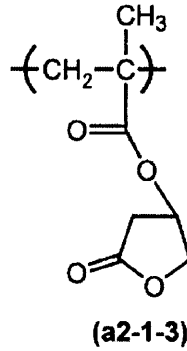
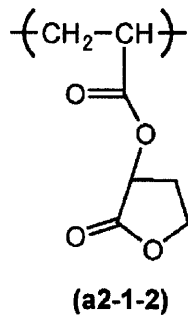
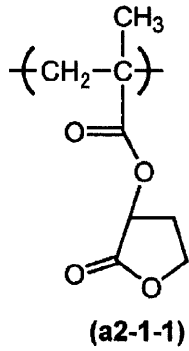
A''の酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1～5のアルキレン基とし

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、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。

以下に、前記一般式(a2-1)~(a2-5)の具体的な構成単位を例示する。

【0112】

【化40】

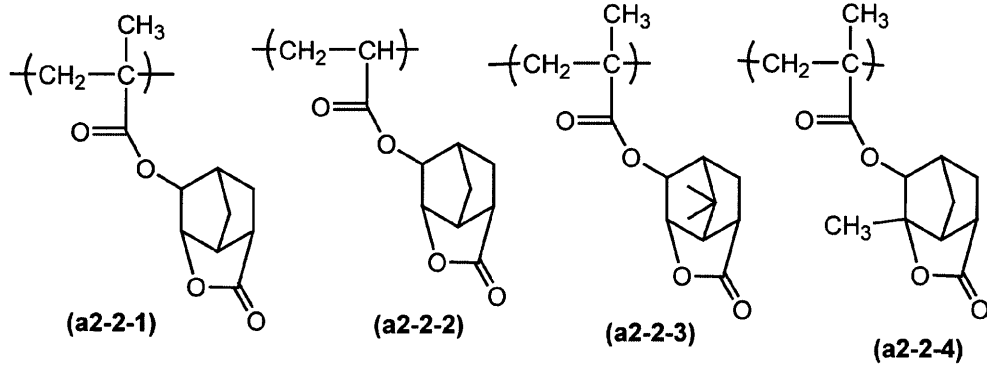


10

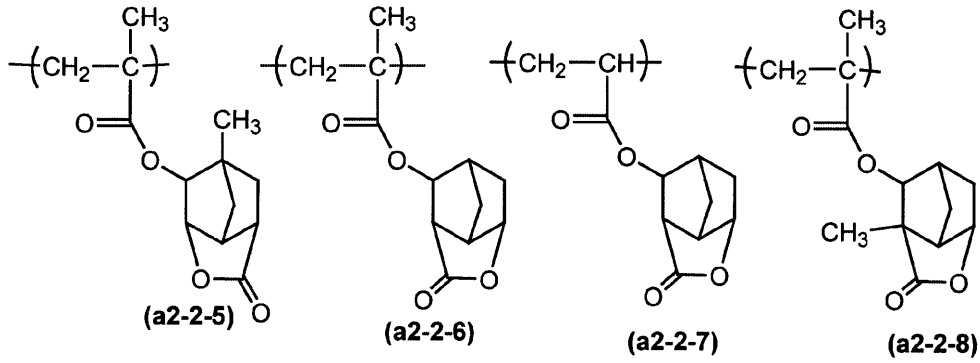
20

【0113】

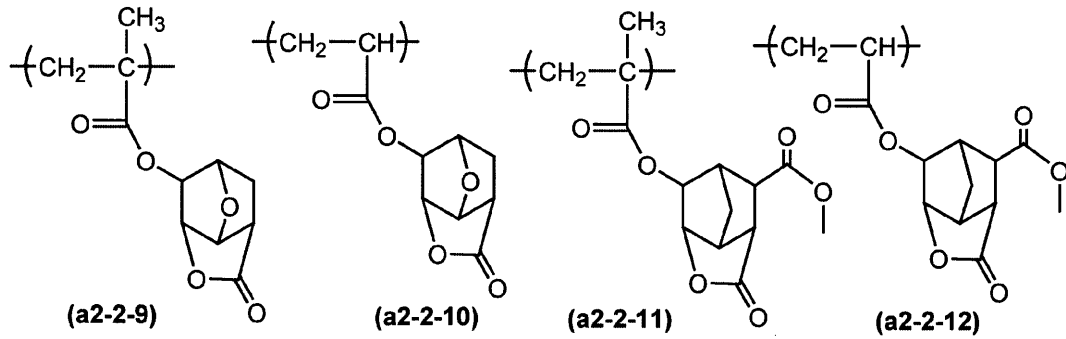
【化 4 1】



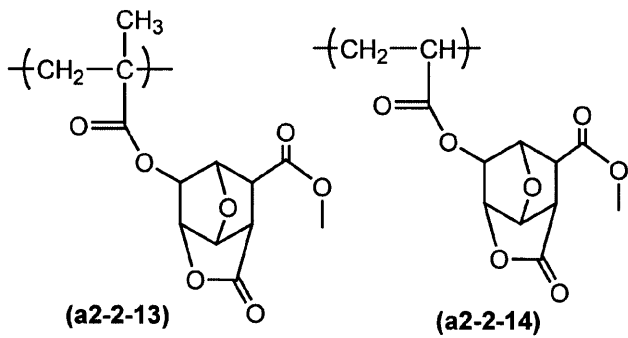
10



20



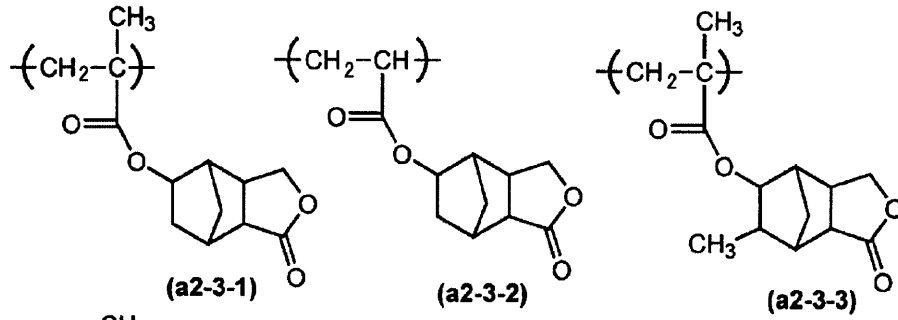
30



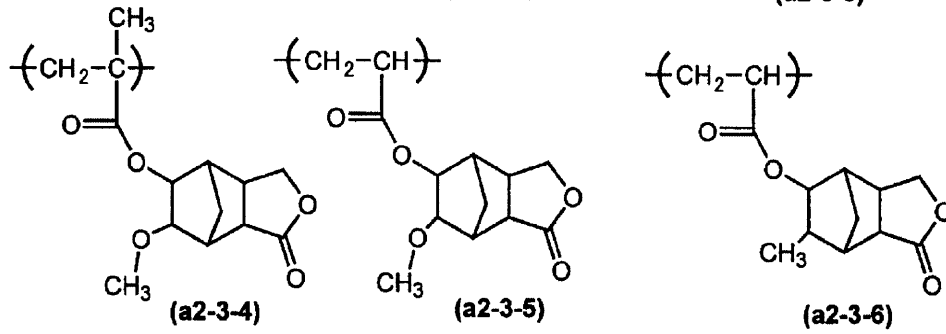
40

【 0 1 1 4 】

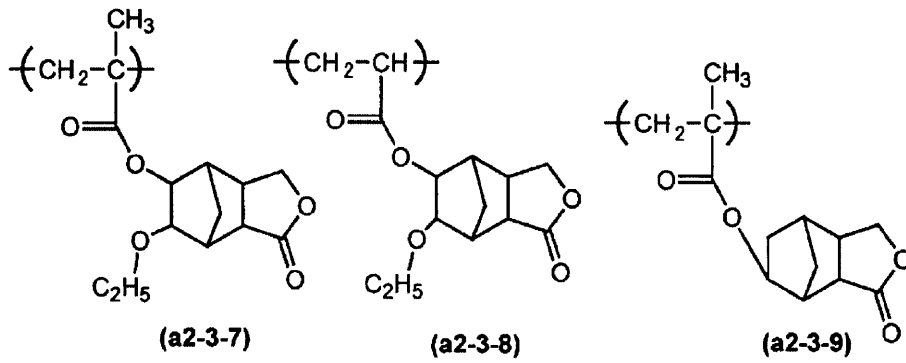
【化 4 2】



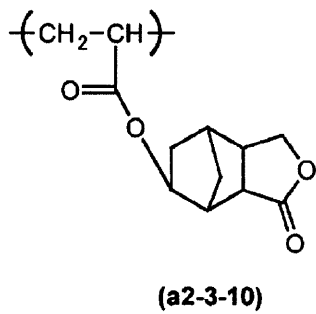
10



20

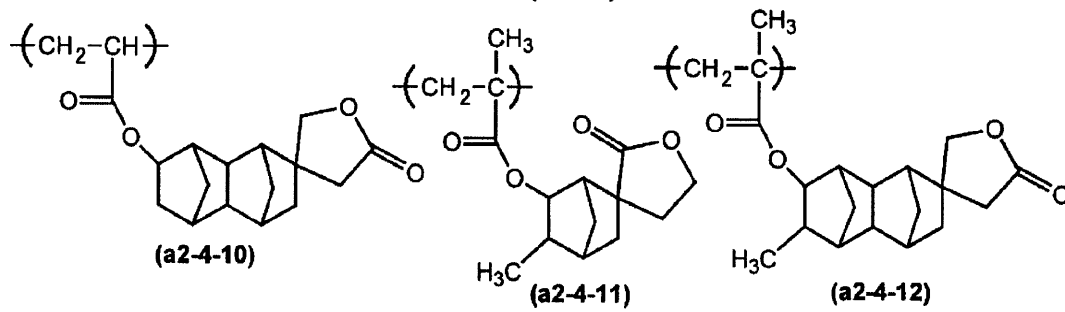
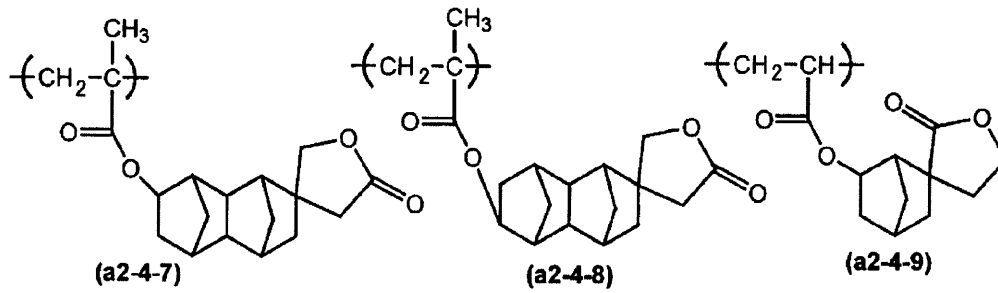
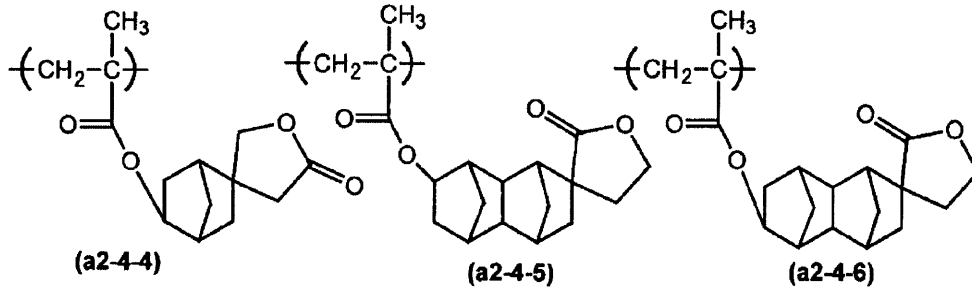
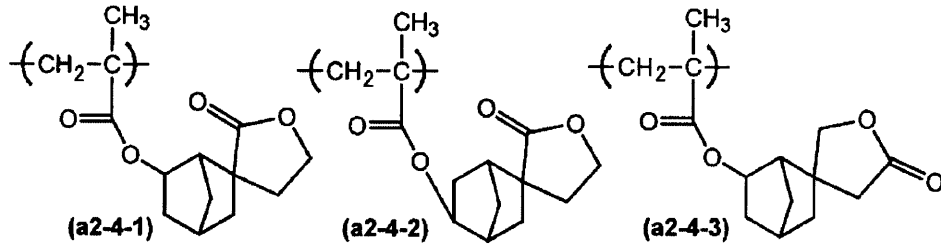


30



【 0 1 1 5 】

【化 4 3】



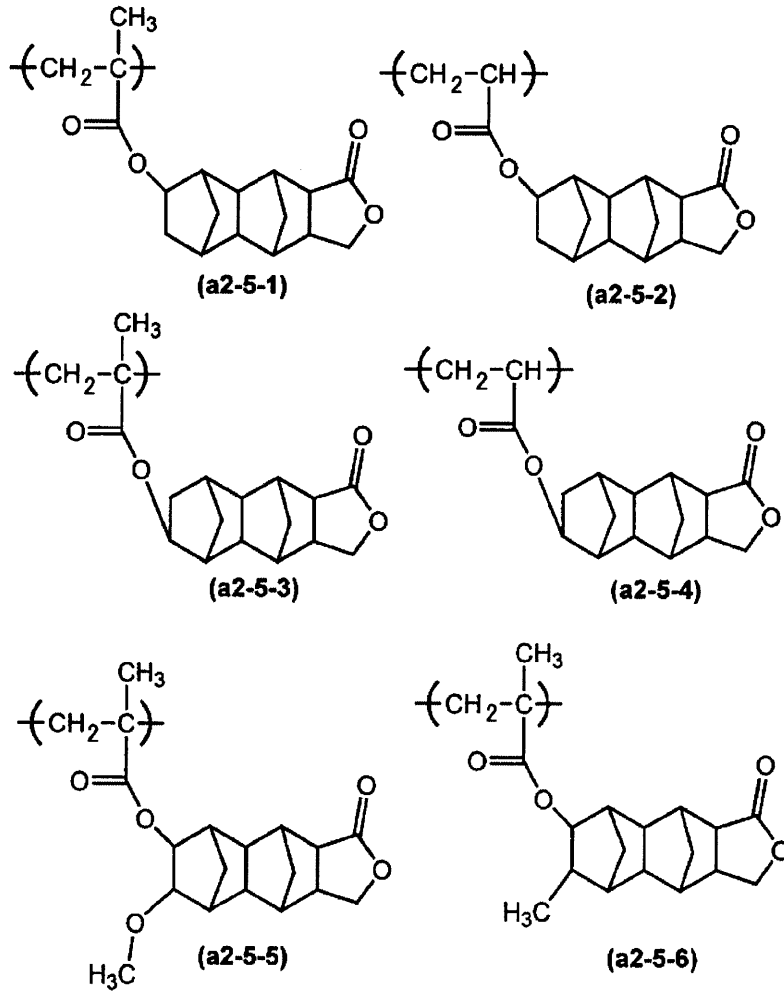
10

20

30

【 0 1 1 6 】

【化 4 4】



10

20

【 0 1 1 7 】

30

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

構成単位 (a 2) としては、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましい。なかでも、化学式 (a 2 - 1 - 1)、(a 2 - 1 - 2)、(a 2 - 2 - 1)、(a 2 - 2 - 2)、(a 2 - 2 - 9)、(a 2 - 2 - 10)、(a 2 - 3 - 1)、(a 2 - 3 - 2)、(a 2 - 3 - 9) 及び (a 2 - 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。

【 0 1 1 8 】

40

(A 1) 成分中の構成単位 (a 2) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5 ~ 60 モル% が好ましく、10 ~ 50 モル% がより好ましく、20 ~ 50 モル% がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【 0 1 1 9 】

・構成単位 (a 3) について

構成単位 (a 3) 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。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、

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。

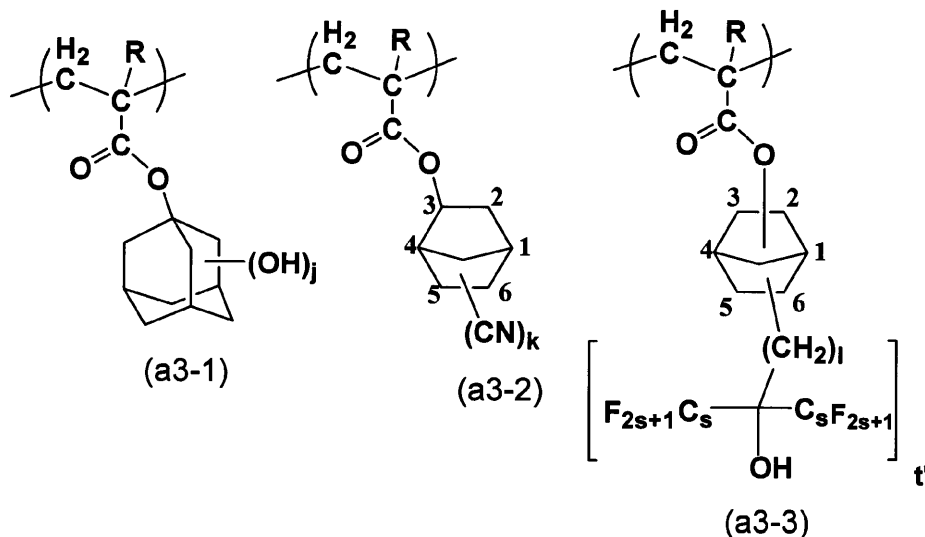
その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含む脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 2 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから 2 個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから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

【 0 1 2 0 】

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

【 0 1 2 1 】

【 化 4 5 】



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

【 0 1 2 2 】

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

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

10

20

30

40

50

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

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

【0123】

構成単位(a3)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A1)成分中、構成単位(a3)の割合は、当該(A1)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。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0124】

・構成単位(a4)について

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

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

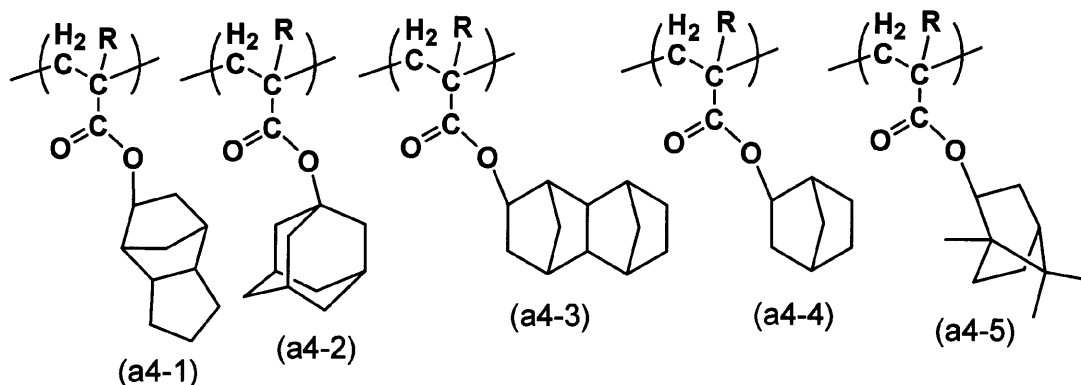
構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。

該脂肪族多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。特にトリシクロデカニル基、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(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)~(a4-5)の構造のものを例示することができる。

【0125】

【化46】



(式中、Rは前記と同じである。)

【0126】

かかる構成単位(a4)を(A1)成分に含有させる際には、(A1)成分を構成する

全構成単位の合計に対して、構成単位 (a 4) を 1 ~ 30 モル % 含有させることが好ましく、10 ~ 20 モル % 含有させることがより好ましい。

【0127】

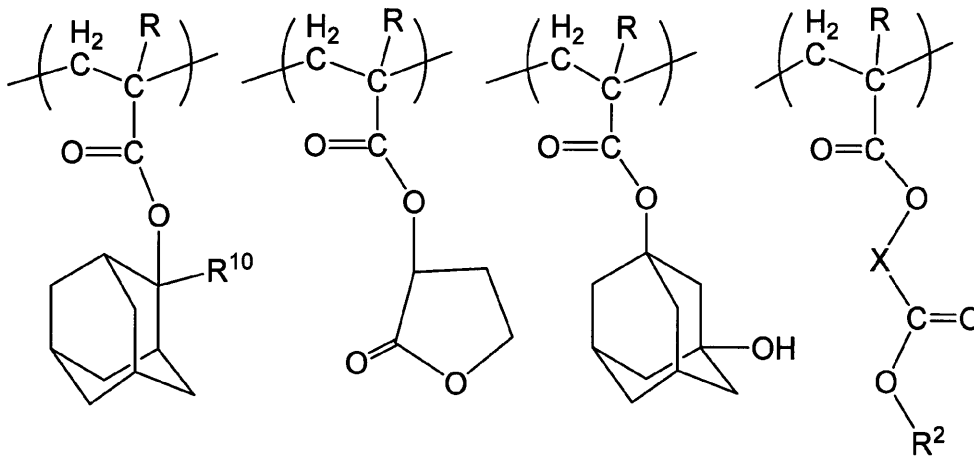
(A 1) 成分は、構成単位 (a 0) を有する樹脂成分であり、かかる樹脂成分としては、構成単位 (a 0) および (a 1) を有する共重合体；構成単位 (a 0)、(a 1) および (a 2) を有する共重合体；構成単位 (a 0)、(a 1) および (a 3) を有する共重合体；構成単位 (a 0)、(a 1)、(a 2) および (a 3) を有する共重合体であることが好ましい。

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

本発明において、(A 1) 成分としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含む高分子化合物が好ましい。

【0128】

【化47】



(A1-11)

[式中、R は前記と同じであり、複数の R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。R¹⁰ は低級アルキル基である。X、R² はそれぞれ前記と同じである。]

【0129】

式 (A 1 - 1 1) 中、R¹⁰ の低級アルキル基は、R の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く、メチル基が最も好ましい。

X 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、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましく、メチレン基が最も好ましい。

R² は、フッ素原子を有する有機基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、上記一般式 (I I I - 1) で表される基が特に好ましく、-CH₂-C₂F₅ が最も好ましい。

【0130】

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

【0131】

(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)、アゾビスイソ酪酸ジメチル (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。

また、(A 1) 成分には、上記重合の際に、たとえば HS - CH₂ - CH₂ - CH₂ - C(CF₃)₂ - OH のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に -C(C

F₃)₂ - OH基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER (ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

【0132】

構成単位 (a0) を誘導するモノマーとしては、アルカリ現像液の作用により解離する「-O-R²」を含む基と、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。エチレン性二重結合を有する基としては、たとえば、CH₂=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。

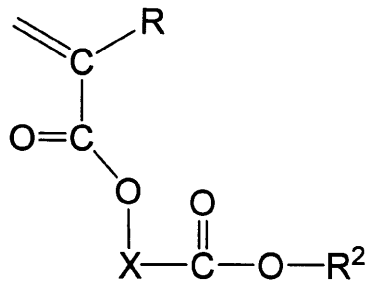
2価の連結基としては、-A_{aryl}-X₀₁- (式中、A_{aryl}、X₀₁はそれぞれ前記と同じである。)、-C(=O)-O-X- (式中、Xは前記と同じである。) で表される基等が挙げられる。

【0133】

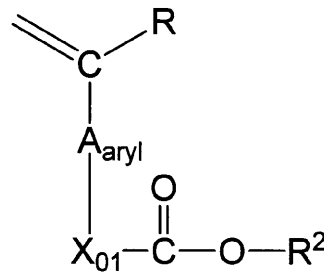
たとえば前記一般式 (a0-1-1) で表される構成単位を誘導するモノマー、式 (a0-1-2) で表される構成単位を誘導するモノマーとしては、それぞれ、下記一般式 (a0-11) 表される含フッ素化合物、下記一般式 (a0-12) で表される含フッ素化合物が挙げられる。

【0134】

【化48】



(a0-11)



(a0-12)

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

【0135】

式 (a0-11) または (a0-12) で表される含フッ素化合物 (以下これらをまとめて「含フッ素化合物 (F0)」という。) は、たとえば、下記一般式 (a0-11-0) または (a0-12-0) で表される化合物 (以下これらをまとめて「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。

【0136】

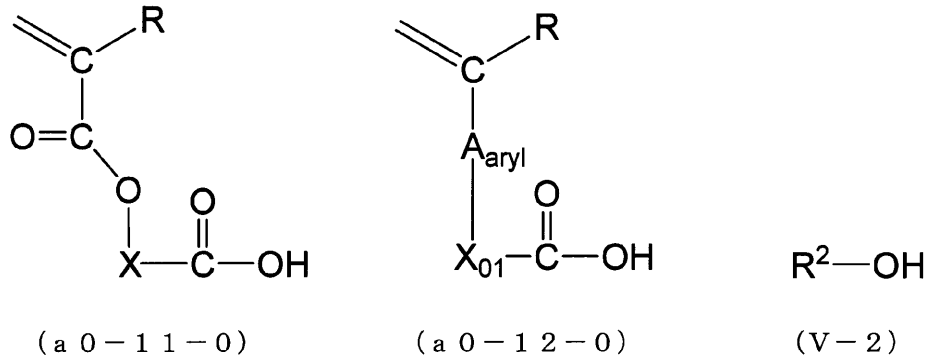
10

20

30

40

【化49】



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。]

【0137】

化合物(V-1)と化合物(V-2)とを反応させる方法としては、特に限定されず、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。

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(V-1)および化合物(V-2)を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン(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。

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(DMAP)、ピリジン等の有機塩基;水素化ナトリウム、K₂CO₃、Cs₂CO₃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(EDCI)塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド(DCC)、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物塩(Bop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。

【0138】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、2000~50000

50

が好ましく、3000～30000がより好ましく、5000～20000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

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

【0139】

[(A2)成分]

(A2)成分としては、分子量が500以上2000以下であって、親水性基を有するとともに、上述の(A1)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。

(A2)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。

【0140】

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。

【0141】

(A)成分において、(A2)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0142】

本発明のポジ型レジスト組成物において、(A)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0143】

<(B)成分>

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

10

20

30

40

50

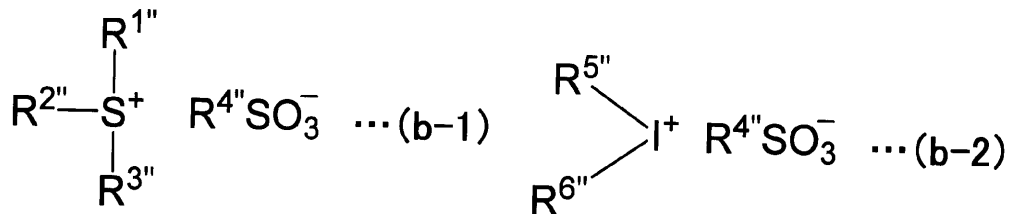
系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0144】

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。

【0145】

【化50】



10

[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、分岐鎖状若しく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。]

【0146】

20

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。

$R^{1''} \sim R^{3''}$ 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。

30

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

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

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

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

40

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

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

【0147】

50

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

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

【 0 1 4 8 】

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

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

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

前記フッ素化アルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが最も好ましい。

また、該フッ素化アルキル基のフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) は、好ましくは 10 ~ 100 %、さらに好ましくは 50 ~ 100 % であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したフッ素化アルキル基 (パーフルオロアルキル基) が、酸の強度が強くなるので好ましい。

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

【 0 1 4 9 】

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

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

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

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

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

【 0 1 5 0 】

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

10

20

30

40

50

ロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロプロパンスルホネート、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プロパンスルホネート、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プロパンスルホネート、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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート; 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プロパンスルホネート等が挙げられる。

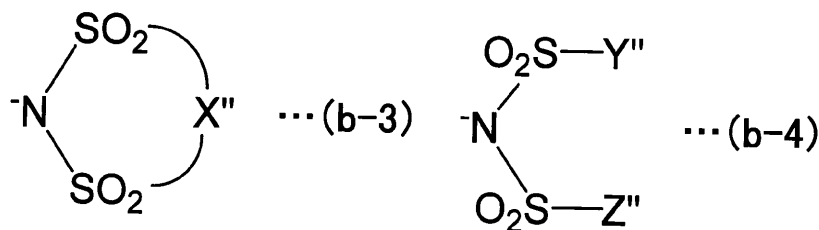
また、これらのオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0151】

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に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

【0152】

【化51】



[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。]

【0153】

X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の

アルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

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

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

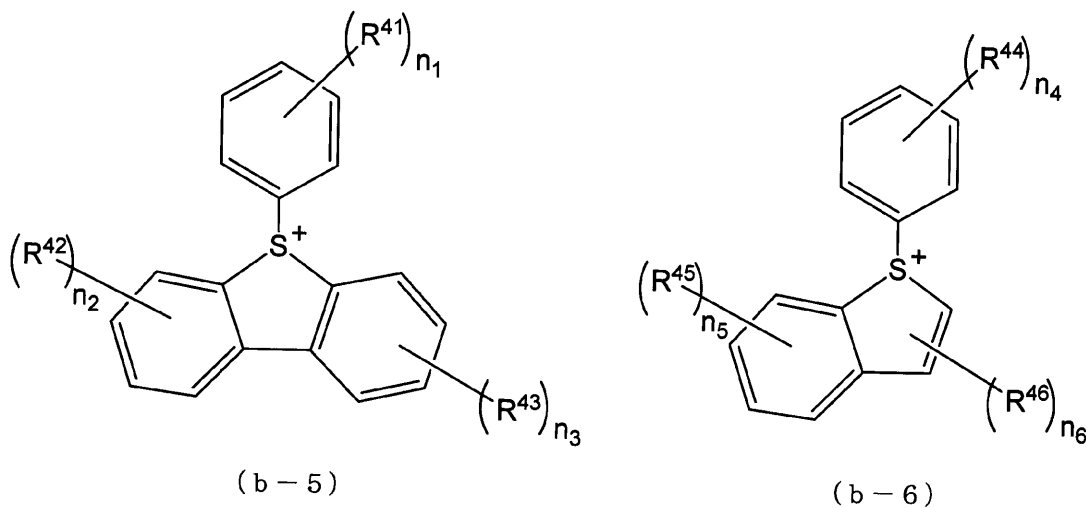
また、X”のアルキレン基またはY”、Z”のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【0154】

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。

【0155】

【化52】



[式中、R⁴¹～R⁴⁶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；n₁～n₅はそれぞれ独立して0～3の整数であり、n₆は0～2の整数である。]

【0156】

R⁴¹～R⁴⁶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。

R⁴¹～R⁴⁶に付された符号n₁～n₆が2以上の整数である場合、複数のR⁴¹～R⁴⁶はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n₁は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1であり、さらに好ましくは0である。

10

20

30

40

50

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。

【0157】

式 (b - 5) または (b - 6) で表されるカチオンをカチオン部に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 ($R^4 \text{ } ^- \text{SO}_3^-$) 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、ヘプタフルオロ - 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。

10

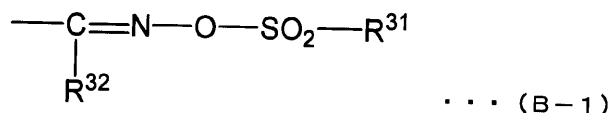
【0158】

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。

20

【0159】

【化53】



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

30

【0160】

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））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。

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。

40

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

50

たアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R³¹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。

【0161】

R³²の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。R³²のアルキル基、アリール基としては、前記R³¹で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R³²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。

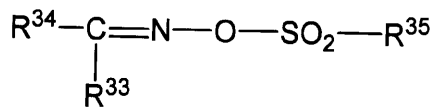
10

【0162】

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。

【0163】

【化54】



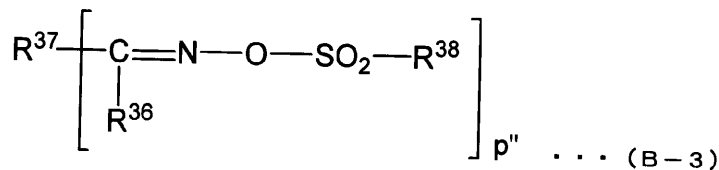
... (B-2)

20

[式(B-2)中、R³³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。R³⁴はアリール基である。R³⁵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。]

【0164】

【化55】



30

[式(B-3)中、R³⁶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。R³⁷は2または3個の芳香族炭化水素基である。R³⁸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。]

【0165】

前記一般式(B-2)において、R³³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。

R³³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。

40

R³³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。

【0166】

R³⁴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(flourenyl)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

50

。

R^{3 4}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。

【0167】

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^{3 5}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。

10

R^{3 5}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。

【0168】

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

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

20

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。

。

pⁿは、好ましくは2である。

【0169】

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

30

40

50

ミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (n - ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (エチルスルホニルオキシイミノ) - p - メトキシフェニルアセトニトリル、 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、 - (メチルスルホニルオキシイミノ) - p - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

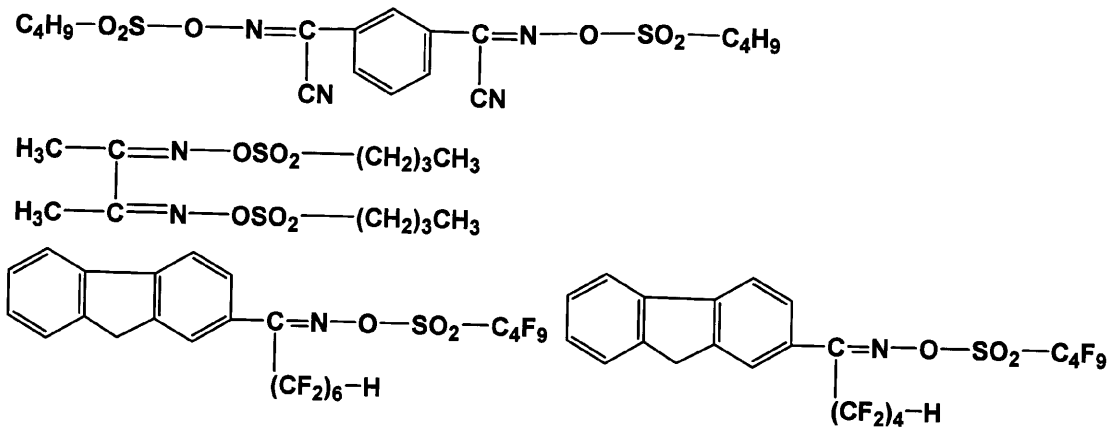
10

また、特開平 9 - 208554 号公報 (段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 04 / 074242 号パンフレット (65 ~ 85 頁目の Example 1 ~ 40) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0170】

【化56】



20

30

【0171】

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。

40

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

50

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。

【0172】

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

本発明においては、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。

本発明のポジ型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。

【0173】

<任意成分>

[(D)成分]

本発明のポジ型レジスト組成物は、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向上の目的で、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物成分(D)(以下「(D)成分」という。)を含有することが好ましい。

(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 NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

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

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレントトラミン、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、

10

20

30

40

50

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。

【0174】

[(E)成分]

本発明のポジ型レジスト組成物は、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。

(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。

【0175】

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

【0176】

[(S)成分]

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(以下「(S)成分」という。)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；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

10

20

30

40

50

エニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体 [これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) が好ましい] ; ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル (E L)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類 ; アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤、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。

10

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

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

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

20

また、(S) 成分として、その他には、P G M E A 及び E L の中から選ばれる少なくとも 1 種と - 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、P G M E 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。

30

【 0 1 7 7 】

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る過してもよい。

【 0 1 7 8 】

以上説明した、本発明のポジ型レジスト組成物は、露光時に疎水性を有し、かつ、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性を有し、良好なレジストパターンを形成できる、という効果を有する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記一般式 (a 0 - 1) で表される基を含む構成単位 (a 0) を有する樹脂成分 (A 1) を含有することにより、当該ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、アルカリ現像の際に親水性が高くなる性質を有する。

40

ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成においては、ポジ型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、露光およびアルカリ現像を行うと、露光部が溶解除去され、レジストパターンが形成される。このとき、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、アルカリ現像液との接触により (A 1) 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 (未露光部) 表面の親水性が向上する。すなわち、(A 1) 成分において、構成単位 (a 0) 中の上記一般式 (a 0 - 1) で表される基は、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) が生じることにより「 - O - R ² 」基が解離する。そして、「 - O - R ² 」基が解離

50

すると同時に親水基 [- C (= O) - O H] が形成され、親水性が高まる。特に、 R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合、フッ素原子を含む疎水性の高い部分が解離するため、現像前に比し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、特にレジスト膜の疎水性が高いほど、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、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、浸漬露光であれば水等の浸漬媒体、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、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、現像の際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、本発明のポジ型レジスト組成物は、かかる問題に対して特に有効である。

【 0 1 7 9 】

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、上記一般式 (a 0 - 1) で表される基において、特に R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合、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「レジスト膜の親疎水性」とを有する。すなわち、上記一般式 (a 0 - 1) で表される基における R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合、かかるポジ型レジスト組成物は、上記のような現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性に加えて、露光時には、(A 1) 成分がフッ素原子を有することから、(A 1) 成分を含まない場合に比べて、レジスト膜表面の疎水性も高くなる特性を有し、液浸露光用としても好適である。

かかるポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、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。

【 0 1 8 0 】

「レジスト膜の親疎水性」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 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 2 が後退角であり、当該平面 2 の傾斜角度 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又は高分子化合物溶液をスピコートした後、110 の温度条件で60秒間加熱してレジスト膜又は高分子化合物からなる膜を形成する。次に、上記レジスト膜又は高分子化合物からなる膜に対して、DROP MASTER-700（製品名、協和界面科学社製）、AUTO SLIDING ANGLE: SA-30DM（製品名、協和界面科学社製）、AUTO DISPENSER: ADD-31（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 1 】

本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）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、浸漬露光を行う場合、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、リソグラフィー特性等が良好である。

同様の理由により、本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）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、50～100度であることがより好ましく、55～100度であることが特に好ましく、60～100度であることが最も好ましい。

また、本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）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、浸漬露光を行う場合、浸漬露光時の物質溶出抑制効果が向上する。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、ポジ型レジスト組成物の組成、たとえば構成単位（ a_0 ）の種類や配合量、（ A_1 ）成分における構成単位（ a_0 ）以外の構成単位の種類や配合量等を調整することにより調整できる。たとえば（ A_1 ）成分又は（ A_1 ）成分における構成単位（ a_0 ）の含有割合が多いほど、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。

【0182】

また、本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）を用いることにより、浸漬露光を行う場合、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。

本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）を用いて形成されるレジスト膜は、フッ素原子を有する（ A_1 ）成分を含むことから、該（ A_1 ）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、本発明のポジ型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、本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）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。

【0183】

また、本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）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、本発明のポジ型レジスト組成物（ R^2 がフッ素原子を有する有機基の場合）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

、本発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、寸法120nm以下の微細なレジストパターンを形成できる。

【0184】

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、上記本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80~150の温度条件下、プレベーク（ポストアブライベーク（PAB））を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80~150の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、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し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

【0185】

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

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

【0186】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。上記ポジ型レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EB又はEUVに対して有効であり、ArFエキシマレーザーに対して特に有効である。

【0187】

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

液浸露光では、上述したように、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を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られた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、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）することによって実施できる。

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

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F

10

20

30

40

50

C_9O 、 C_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。

【実施例】

【0188】

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。

【0189】

<合成例1：[化合物4]の合成>

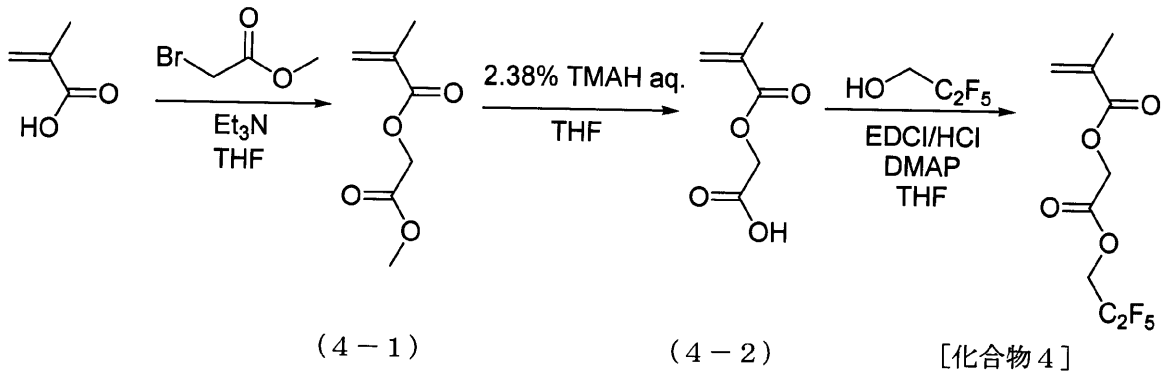
窒素雰囲気下0で、メタクリル酸30g(348mmol)のTHF溶液300mlに、トリエチルアミン61g(600mmol)と、プロモ酢酸メチル64g(418mmol)とを加え、室温まで戻し、3時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、反応液を減圧下溶媒留去した。得られた反応物に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を水で2回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して、化合物(4-1)を無色液体として47g得た(収率85%)。

次に、窒素雰囲気下0で、化合物(4-1)30g(190mmol)のTHF溶液700mlに、2.38質量%TMAH水溶液700ml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10N塩酸50mlを加え、酸性に調整した後、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(4-2)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-ペントフルオロ-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)およびジメチルアミノピリジン(DMAP)0.6g(5mmol)のTHF溶液100mlに、化合物(4-2)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4]を無色液体として19g得た(収率58%)。

【0190】

【化57】



10

【0191】

< 合成例2：[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、13.60g (80.00mmol)の[化合物1]と、18.72g (80.00mmol)の[化合物2]と、9.44g (40.00mmol)の[化合物3]と、1.72g (20.00mmol)のメタクリル酸とを入れ、そこに65.22gの乳酸エチル(EL)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)8.80mmolを添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、6時間かけて、80℃に加熱した乳酸エチル(EL)36.23gに滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のメタノールに滴下し、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]28.80gを得た。

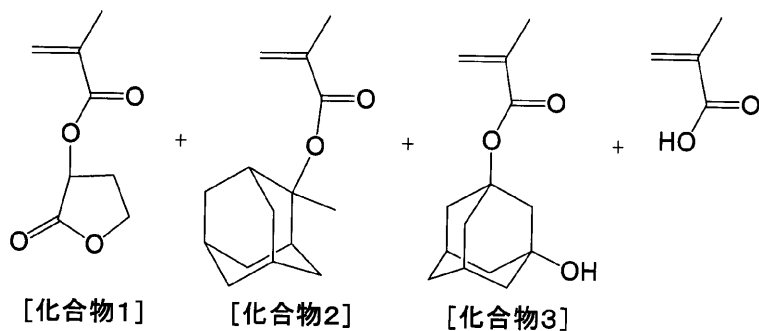
20

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9600であり、分子量分散度(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/n/o = 36.7/34.9/18.9/9.5であった。

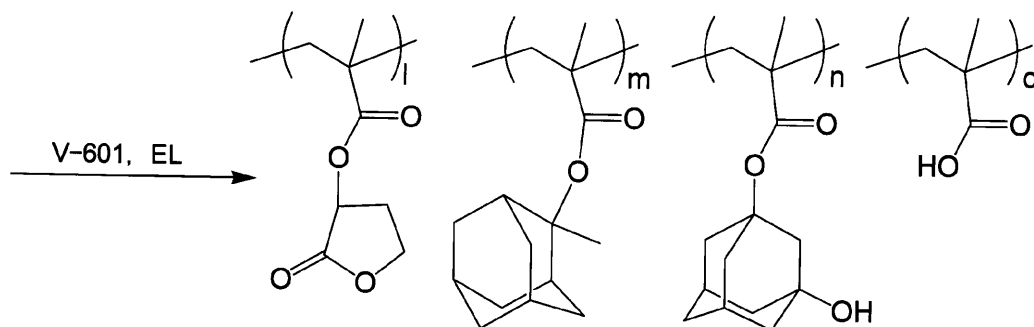
30

【0192】

【化58】



10



20

【0193】

<合成例3：[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、13.60g(80.00mmol)の[化合物1]と、18.72g(80.00mmol)の[化合物2]と、9.44g(40.00mmol)の[化合物3]と、2.88g(20.00mmol)の前記化合物(4-2)とを入れ、そこに66.96gの乳酸エチル(EL)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)8.80mmolを添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、6時間かけて、80℃に加熱した乳酸エチル(EL)37.20gに滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のメタノールに滴下し、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]26.30gを得た。

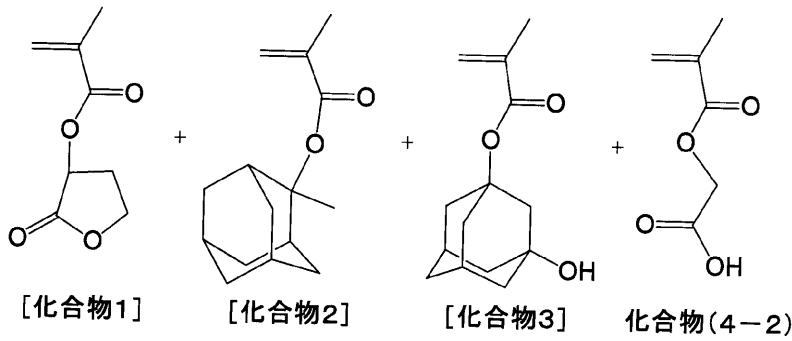
30

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9600であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.42であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz¹³C-NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、l/m/n/o=37.6/35.1/19.7/7.6であった。

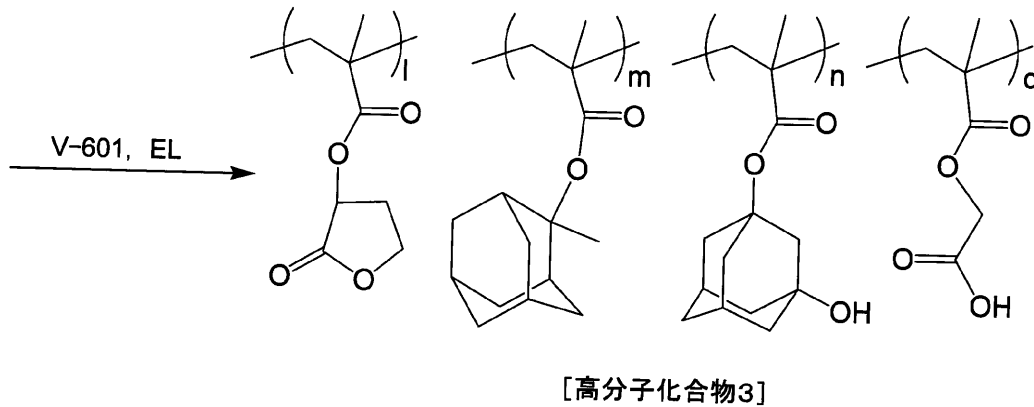
40

【0194】

【化59】



10



20

【0195】

<合成例4：[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、13.60g(80.00mmol)の[化合物1]と、18.72g(80.00mmol)の[化合物2]と、9.44g(40.00mmol)の[化合物3]と、5.52g(20.00mmol)の前記[化合物4]とを入れ、そこに70.92gの乳酸エチル(EL)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)8.80mmolを添加し溶解させた。これを窒素雰囲気下、6時間かけて、80℃に加熱した乳酸エチル(EL)39.40gに滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量のメタノールに滴下し、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]18.26gを得た。

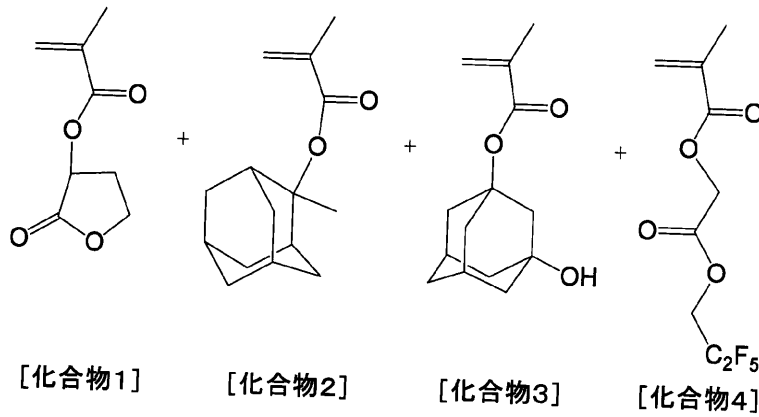
30

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10,100であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.44であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz¹³C-NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、l/m/n/o=37.3/34.9/19.4/8.4であった。

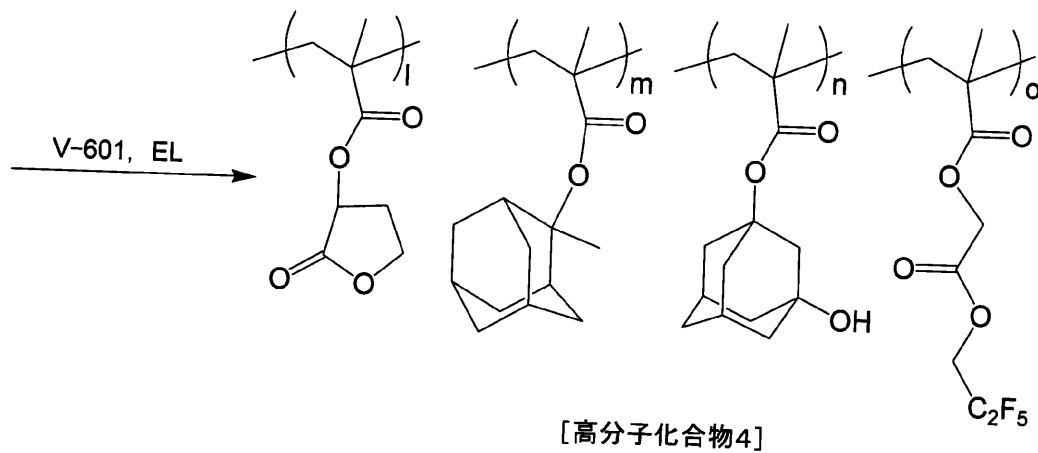
40

【0196】

【化60】



10



20

【0197】

< 高分子化合物溶液の調製 >

(試験例 1 ~ 4)

下記の表 1 に示す各成分を混合し、溶解して、高分子化合物溶液を調製した。

30

【0198】

【表 1】

	(A)成分	(S)成分
試験例1	(A)-1 [100]	(S)-1 [2500]
試験例2	(A)-2 [100]	(S)-1 [2500]
試験例3	(A)-3 [100]	(S)-1 [2500]
試験例4	(A)-4 [100]	(S)-1 [2500]

40

【0199】

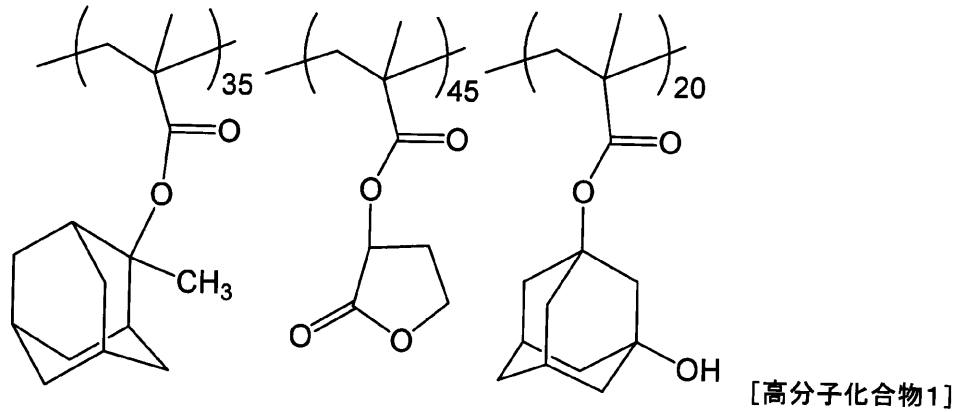
表 1 中、各略号はそれぞれ以下のものを示し、[] 内の数値は配合量 (質量部) である。

(A) - 1 : 下記化学式で表される [高分子化合物 1]、 $M_w 7000$ 、 $M_w / M_n 1.55$ 。式中、() の右下の数値は各構成単位の割合 (モル%) を示す。

【0200】

50

【化 6 1】



10

【0201】

(A) - 2 : 前記 [高分子化合物 2] 。

(A) - 3 : 前記 [高分子化合物 3] 。

(A) - 4 : 前記 [高分子化合物 4] 。

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

【0202】

< 高分子化合物からなる膜における接触角の測定 >

20

上記試験例の高分子化合物溶液を、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) 処理を施した 8 インチシリコンウェーハ上に、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、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 120 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、D R O P M A S T E R - 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、転落角、前進角、後退角) の測定を行った (接触角の測定 : 水 2 μ L) 。これらの測定値を「現像前の接触角 (°) 」とした。

現像前の接触角を測定した後のウェーハを、2.38 質量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 水溶液 N M D - 3 (商品名、東京応化工業 (株) 製) で、30 秒間、60 秒間および 120 秒間のアルカリ現像処理をそれぞれ行い、その後 15 秒間、純水を用いて水リンスした後、上記と同様にして接触角を測定した。

30

それぞれの測定値を「30 秒現像後の接触角 (°) 」、「60 秒現像後の接触角 (°) 」および「120 秒現像後の接触角 (°) 」とした。これらの結果を表 2 に示す。

なお、表中の「 - 」は測定していないことを示す。

【0203】

【表 2】

		現像前の 接触角 (°)	30秒現像 後の接触角 (°)	60秒現像 後の接触角 (°)	120秒現像 後の接触角 (°)
試験例1	静的接触角	65.7	59.1	57.9	—
	転落角	20.5	39.0	41.0	—
	前進角	74.0	74.0	73.8	—
	後退角	54.8	33.4	32.2	—
試験例2	静的接触角	64.8	55.8	57.0	—
	転落角	25.0	48.0	51.0	—
	前進角	76.7	74.8	74.8	—
	後退角	51.9	25.1	22.1	—
試験例3	静的接触角	66.6	55.9	55.4	—
	転落角	27.0	45.0	48.0	—
	前進角	76.9	73.2	74.0	—
	後退角	50.3	27.1	24.4	—
試験例4	静的接触角	75.8	61.7	60.5	58.0
	転落角	23.0	44.5	45.0	45.5
	前進角	83.3	76.8	77.5	73.7
	後退角	61.2	32.6	31.7	27.0

10

20

【0204】

表2の結果から、試験例4の[高分子化合物4]からなる膜は、30秒現像後、60秒現像後および120秒現像後の静的接触角の測定値がいずれも、現像前の測定値に比べて低くなっていることが確認できた。

このことより、[高分子化合物4]を用いることにより、アルカリ現像の際に高分子化合物からなる膜表面の親水性が現像前に比べて高くなることが分かる。これにより、レジスト組成物とした際、特に未露光部のディフェクト低減の効果が向上することが期待される。

【0205】

試験例4の[高分子化合物4]においては、アルカリ現像液の作用により、構成単位(a0)における「-C(=O)-O-CH₂-C₂F₅」中の「-O-CH₂-C₂F₅」が解離して「-C(=O)-OH」となるため、膜表面の親水性が高くなると考えられる。

試験例4の[高分子化合物4]からなる膜におけるたとえば静的接触角の値は、現像時間をさらに長くすると、前記「-C(=O)-OH」と同じ構造を含む構成単位を有する試験例3の[高分子化合物3]からなる膜における60秒現像後の静的接触角の値(55°付近)に近づいていくと予想される。

【0206】

また、表2の結果から、たとえば静的接触角について、試験例4の[高分子化合物4]からなる膜は、現像前の測定値が70°超と高く、試験例1~3に比べて現像前の接触角が高いことが確認できた。

このことより、[高分子化合物4]を用いることにより、高分子化合物からなる膜の疎水性が高くなることが分かる。

また、レジスト組成物とした際、特に液浸スキャン露光時のスキャン追従性及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。

【0207】

<レジスト組成物の調製>

(実施例1、比較例1~3)

下記の表3に示す各成分を混合し、溶解して、ポジ型レジスト組成物を調製した。

30

40

50

【 0 2 0 8 】

【 表 3 】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(E)成分	(S)成分	
	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
比較例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
比較例2	(A)-2 [100]	(B)-1 [8.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
比較例3	(A)-3 [100]	(B)-1 [8.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
実施例1	(A)-4 [100]	(B)-1 [8.0]	(D)-1 [1.2]	(E)-1 [1.32]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]

10

【 0 2 0 9 】

表 3 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）である。

(A) - 1 : 前記 [高分子化合物 1] 。

(A) - 2 : 前記 [高分子化合物 2] 。

(A) - 3 : 前記 [高分子化合物 3] 。

(A) - 4 : 前記 [高分子化合物 4] 。

(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 - ブタンシルホネート。

(D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

(E) - 1 : サリチル酸。

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

(S) - 2 : γ -ブチロラクトン。

20

【 0 2 1 0 】

< レジスト膜における接触角の測定 >

試験例の高分子化合物溶液の代わりに、上記実施例及び比較例のポジ型レジスト組成物を用いた以外は、上述した < 高分子化合物からなる膜における接触角の測定 > と同様にして、接触角（静的接触角、転落角、前進角、後退角）をそれぞれ測定した。これらの結果を表 4 に示す。

30

【 0 2 1 1 】

【表 4】

		現像前の 接触角 (°)	30秒現像 後の接触角 (°)	60秒現像 後の接触角 (°)	120秒現像 後の接触角 (°)
比較例1	静的接触角	65.9	59.3	58.5	—
	転落角	20.0	38.5	40.0	—
	前進角	73.8	73.7	73.5	—
	後退角	55.0	33.7	33.0	—
比較例2	静的接触角	64.9	56.8	57.0	—
	転落角	24.5	48.0	50.5	—
	前進角	76.4	74.5	74.3	—
	後退角	52.1	25.3	22.8	—
比較例3	静的接触角	66.8	56.4	56.0	—
	転落角	26.5	44.0	47.0	—
	前進角	76.0	73.1	73.5	—
	後退角	51.1	28.0	25.2	—
実施例1	静的接触角	75.5	61.9	60.9	58.1
	転落角	23.0	44.0	44.5	45.5
	前進角	83.0	76.2	74.8	73.5
	後退角	61.5	32.8	32.5	27.3

10

20

【0212】

表4の結果から、本発明に係る実施例1のポジ型レジスト組成物は、たとえば静的接触角における現像前の接触角が比較例1～3のポジ型レジスト組成物に比べて大きいことから露光時に高い疎水性を有し、かつ、現像の際にレジスト膜表面の親水性が高くなる特性を有することが確認できた。

【0213】

< 溶出物の測定 >

8インチのシリコンウェーハ上に、実施例1及び比較例1～3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秒間プレバーク(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($\times 10^{-12}$ mol/cm²・s)を求めた。その結果、

実施例1の溶出量が8.15($\times 10^{-12}$ mol/cm²・s)であり、
 比較例1の溶出量が32.44($\times 10^{-12}$ mol/cm²・s)であり、
 比較例2の溶出量が45.35($\times 10^{-12}$ mol/cm²・s)であり、
 比較例3の溶出量が52.41($\times 10^{-12}$ mol/cm²・s)であった。

以上から、実施例1の溶出量が顕著に少ないことが確認された。

【0214】

< 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。

30

40

50

そして、該反射防止膜上に、実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 のポジ型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 秒間の条件でプレバーク (PAB) 処理を行い、乾燥することにより、膜厚 100 nm のレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TSRC-002」(商品名、東京応化工業株式会社製)を、スピナーを用いて塗布し、90 で 60 秒間加熱することにより、膜厚 28 nm のトップコートを形成した。

次に、トップコートが形成された前記レジスト膜に対し、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 (193 nm) を選択的に照射した。

次に、保護膜除去液「TS-Remover-S」(商品名、東京応化工業株式会社製)を用いてトップコートを取り除き、次いで、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 60 nm、ピッチ 110 nm のラインアンドスペースパターンが形成された。

特に、実施例 1 におけるラインアンドスペースパターンは、未露光部のディフェクトの低減された良好なレジストパターンであることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0215】

【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】

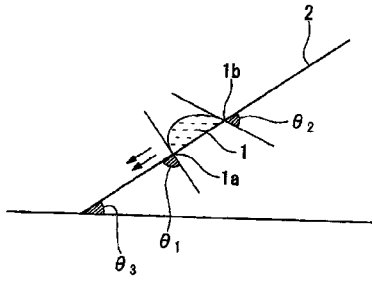
【0216】

1 ... 液滴、1 a ... 下端、1 b ... 上端、2 ... 平面、 θ_1 ... 前進角、 θ_2 ... 後退角、 θ_3 ... 転落角

10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(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 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

(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

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02 BG00
CC20 FA10 FA12 FA17

4J100 AB07P AL08P AL08Q AL08R AL08S BA02P BA03R BA11Q BA15P BA16Q
BA40R BB17P BB17R BC07P BC08R BC08S BC09R BC09S BC12P BC12S
BC15Q BC43P BC49P BC53Q CA03 CA04 CA05 CA06 DA01 DA04
FA03 FA19 JA38