

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5663338号
(P5663338)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014.12.12)

(51) Int. Cl. F I
GO3F 7/32 (2006.01) GO3F 7/32
GO3F 7/039 (2006.01) GO3F 7/039 601
HO1L 21/027 (2006.01) HO1L 21/30 569E

請求項の数 3 (全 81 頁)

(21) 出願番号	特願2011-28986 (P2011-28986)	(73) 特許権者	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成23年2月14日 (2011.2.14)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(65) 公開番号	特開2012-168334 (P2012-168334A)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(43) 公開日	平成24年9月6日 (2012.9.6)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成25年11月29日 (2013.11.29)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882 弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	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】 レジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が增大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたポジ型現像によりパターンニングしてレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法であって、

前記基材成分(A)として、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位(a1)を有する樹脂成分(A1)を用い、

前記現像液として、メチルアルコール、エチルアルコール及びイソプロピルアルコールからなる群から選択される少なくとも一種からなり、実質的にアルカリ成分を含まない現像液を用いることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】

前記樹脂成分(A1)が、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位(a2)、及び位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって-SO₂-含有環式基を含む構成単位(a0)からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位を有する請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項3】

前記樹脂成分(A1)が、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)を有する請求項1又は2記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機溶剤を含有する現像液を用いたポジ型現像によるレジストパターン形成方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

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

20

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

前記現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ水溶液(アルカリ現像液)が用いられている。また、芳香族系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤、アルコール系溶剤等の有機溶剤を現像液として用いることも行われている(たとえば特許文献1参照)。

【0003】

30

近年、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

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

露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィ特性の向上が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として化学増幅型レジストが知られている。

化学増幅型レジストとしては、一般的に、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する組成物が用いられている。たとえば現像液がアルカリ現像液(アルカリ現像プロセス)の場合、基材成分として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大するものが用いられている。

40

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

ここで、「(メタ)アクリル酸」とは、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

50

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

該ベース樹脂は、一般的に、リソグラフィ特性等の向上のために、複数の構成単位を含有している。たとえば、酸発生剤から発生した酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる酸分解性基を有する構成単位とともに、ラクトン構造を有する構成単位、水酸基等の極性基を有する構成単位等が用いられている(たとえば特許文献2参照)。ベース樹脂がアクリル系樹脂である場合、前記酸分解性基としては、一般的に、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基を第三級アルキル基、アセタール基等の酸解離性基で保護したものが用いられている。

10

【0004】

解像性の更なる向上のための手法の1つとして、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体(液浸媒体)を介在させて露光(浸漬露光)を行うリソグラフィ法、所謂、液浸リソグラフィ(Liquid Immersion Lithography。以下、液浸露光ということがある。)が知られている(たとえば非特許文献1参照)。

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

20

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

【0005】

最近提案されているリソグラフィ技術の1つとして、パターンニングを2回以上行ってレジストパターンを形成するダブルパターンニングプロセスがある(たとえば非特許文献2、3参照)。ダブルパターンニングプロセスにはいくつかの方法があり、たとえば、(1)リソグラフィ工程(レジスト組成物の塗布から露光、現像まで)およびエッチング工程を2回以上繰り返してパターンを形成する方法、(2)リソグラフィ工程を続けて2回以上繰り返す方法等がある。ダブルパターンニングプロセスによれば、同じ露光波長の光源を用いても、また、同じレジスト組成物を用いても、1回のリソグラフィ工程で形成する場合(シングルパターンニング)よりも高解像性のレジストパターンを形成することが可能である。また、ダブルパターンニングプロセスは、既存の露光装置を用いて行うことができる。

30

また、レジスト膜を形成後、該レジスト膜に対して露光を2回以上行い、現像してレジストパターンを形成する二重露光法も提案されている。この二重露光法によれば、上述したダブルパターンニングプロセスと同様、高解像性のレジストパターンを形成することが可能であり、また、ダブルパターンニングに比べて工程数が少ないという利点がある。

40

【0006】

ポジ型の化学増幅型レジスト組成物、つまり露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたポジ型現像プロセスでは、上記のように、レジスト膜の露光部がアルカリ現像液により溶解、除去されてレジストパターンが形成される。ポジ型の化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたポジ型現像プロセスは、ネガ型の化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたネガ型現像プロセスに比べて、フォトマスクの構造を単純にできる

50

、像形成のために十分なコントラストが得やすい、形成されるパターンの特性が優れる等の利点がある。そのため、現在、微細なレジストパターンの形成には、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたポジ型現像プロセスが用いられる傾向がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平06-194847号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【非特許文献】

【0008】

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

【非特許文献2】プロシーディングスオブエスピーアイ(Proceedings of SPIE), 第5256巻, 第985~994頁(2003年)。

【非特許文献3】プロシーディングスオブエスピーアイ(Proceedings of SPIE), 第6153巻, 第615301-1~19頁(2006年)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が予想されるなか、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物とアルカリ現像液とを組み合わせたポジ型現像プロセスにも、種々のリソグラフィー特性の改善が求められる。たとえば解像性の向上、露光光源の短波長化(高エネルギー化)に伴う感度の向上はもとより、形成されるパターンの上面や側壁の表面の荒れ(ラフネス)の低減が求められる。ラフネスは、レジストパターンの形状不良の原因となるため、パターン寸法が小さいほどその改善が重要となる。たとえばパターン側壁表面のラフネスは、ラインアンドスペースパターンにおけるライン幅の不均一、ホールパターンにおけるホール周囲の歪み等に代表される形状不良の原因となる。このような形状不良は、微細な半導体素子の形成等に悪影響を与えるおそれがある。

また、従来のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ水溶液を現像液として用いるポジ型現像プロセスでは、パターンの微細化に伴い、水の影響によりレジストパターンの膨潤や倒れが発生しやすい問題がある。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ポジ型現像プロセスにより、微細なレジストパターンを良好なリソグラフィー特性にて安定に形成できるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ポジ型現像プロセスにおいて、現像液として特定の極性有機溶剤からなる現像液を用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明のレジストパターン形成方法は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたポジ型現像によりパターンニングしてレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法であって、前記基材成分(A)として、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)を有する樹脂成分(A1)を用い、前記現像液として、メチルアルコール、エチルアルコール及びイソプロピルアルコール

10

20

30

40

50

からなる群から選択される少なくとも一種からなり、実質的にアルカリ成分を含まない現像液を用いることを特徴とする。

【0012】

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

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

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

「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、「ハロゲン化アルキレン基」は、アルキレン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。

「ヒドロキシアルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部または全部が水酸基で置換された基である。

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、ポジ型現像プロセスにより、微細なレジストパターンを良好なリソグラフィ特性にて安定に形成できるレジストパターン形成方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が增大する基材成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含有するレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を、前記有機溶剤を含有する現像液を用いたポジ型現像によりパターンニングしてレジストパターンを形成する工程、を含む。

かかるレジストパターン形成方法においては、前記基材成分（A）として、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位（a1）を有する樹脂成分（A1）を用い、前記現像液として極性有機溶剤を含み、実質的にアルカリ成分を含まない現像液を用いることを特徴とする。

【0015】

前記レジスト組成物は、放射線が照射（露光）されると、酸発生剤成分（B）から酸が発生し、該酸の作用により基材成分（A）の有機溶剤に対する溶解性が增大する。そのため、該レジストパターン形成方法においては、該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、当該レジスト膜における露光部の、前記有機溶剤を含有する現像液（以下「有機系現像液」ということがある。）に対する溶解性が增大する一方で、未露光部の有機系現像液に対する溶解性は変化しないため、該有機系現像液を用いたポジ型現像を行うことにより、露光部が除去されてレジストパターンが形成される。該レジスト組成物については後述する。

【0016】

本発明のレジストパターン形成方法は、より具体的には、たとえば以下の様にして行うことができる。

まず支持体上に、前記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク（ポストアブライベーク（PAB））処理を、たとえば80～150の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施してレジスト膜を形成する。次に、該レジスト膜に対し

10

20

30

40

50

、例えばArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行った後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（PEB））処理を、たとえば80～150の温度条件にて40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。該レジスト膜を、有機系現像液を用いて現像処理した後、好ましくは有機溶剤を含有するリンス液を用いてリンス処理し、乾燥を行う。

前記現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行ってもよい。

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

【0017】

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、上述のような基板の上に、無機系および/または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）や多層レジスト法における下層有機膜等の有機膜が挙げられる。

ここで、多層レジスト法とは、基板の上に、少なくとも一層の有機膜（下層有機膜）と、少なくとも一層のレジスト膜（上層レジスト膜）とを設け、上層レジスト膜に形成したレジストパターンをマスクとして下層有機膜のパターニングを行う方法であり、高アスペクト比のパターンを形成できるとされている。すなわち、多層レジスト法によれば、下層有機膜により所要の厚みを確保できるため、レジスト膜を薄膜化でき、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

多層レジスト法には、基本的に、上層レジスト膜と、下層有機膜との二層構造とする方法（2層レジスト法）と、上層レジスト膜と下層有機膜との間に一層以上の中間層（金属薄膜等）を設けた三層以上の多層構造とする方法（3層レジスト法）とに分けられる。

【0018】

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

【0019】

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

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

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

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、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。

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

【0020】

本発明において、現像処理は、極性有機溶剤を含み、実質的にアルカリ成分を含まない有機系現像液を用いて行う。

本発明において、「実質的にアルカリ成分を含まない」とは、基材成分(A)を溶解する現像液としてのアルカリ成分を含まないことを意味する。アルカリ成分としては、アルカリ現像液に含まれる成分が挙げられ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)等が挙げられる。

極性有機溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、ニトリル系溶剤等が挙げられ、なかでも高い解像度が得られやすいことから、アルコール系溶剤が特に好ましい。

【0021】

アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤であり、「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。

アルコール系溶剤としては、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール、3-メトキシ-1-ブタノール等の1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の、水酸基を含むグリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。

これらの中でも、1価アルコールが好ましく、炭素数1~5の1価アルコールがより好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが特に好ましい。

【0022】

有機系現像液に含まれる極性有機溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機系現像液に含まれる極性有機溶剤の含有量は、有機系現像液の総量に対して50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、100質量%、すなわち、有機系現像液は、極性有機溶剤からなるものが、本発明の効果に優れることから、特に好ましい。そのなかでも、有機系現像液は、アルコール系溶剤からなるものが好ましい。

【0023】

有機系現像液は、極性有機溶剤以外の成分を含有してもよい。極性有機溶剤以外の成分としては、炭化水素系溶剤等の非極性有機溶剤、水、界面活性剤などが挙げられる。

炭化水素系溶剤としては、たとえば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、2, 2, 4 - トリメチルペンタン、2, 2, 3 - トリメチルヘキサン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1 - メチルプロピルベンゼン、2 - メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

10

【0024】

有機系現像液が含有してもよい界面活性剤としては、特に限定されないが、たとえばイオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等が挙げられる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(DIC(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。また、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

20

【0025】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

【0026】

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

30

【0027】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(DIC(株)製)を挙げることができる。さらに、C6F13基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C6F13基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C8F17基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C8F17基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)

40

50

との共重合体、などを挙げることができる。

【0028】

界面活性剤としては、非イオン性の界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、有機系現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

【0029】

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

10

【0030】

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

リンス液に用いる有機溶剤としては、レジストパターンを溶解しにくいものを適宜選択して使用できる。通常、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤およびエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を使用する。これらのなかでも、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びアミド系溶剤から選択される少なくとも1種類が好ましく、アルコール系溶剤およびエステル系溶剤から選択される少なくとも1種類がより好ましく、アルコール系溶剤が特に好ましい。

20

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

【0031】

（レジスト組成物）

本発明のレジストパターン形成方法においては、酸の作用により有機溶剤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。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下「（B）成分」という。）とを含有するレジスト組成物が用いられる。

30

【0032】

<（A）成分>

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物を意味する。

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

40

「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

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

重合体としては、通常、分子量が1000以上の高分子化合物が用いられる。本明細書および特許請求の範囲において「高分子化合物」は分子量が1000以上の重合体を示し、高分子化合物を「樹脂」ということがある。

高分子化合物の場合、「分子量」はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

【0033】

50

[樹脂成分 (A 1)]

本発明のレジストパターン形成方法において、(A) 成分は、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a 1) を有する樹脂成分 (A 1) (以下「(A 1) 成分」という。) を含有する。

(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) に加えて、さらに、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位 (a 2) 、及び 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって - S O ₂ - 含有環式基を含む構成単位 (a 0) からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位を有することが好ましい。

10

(A 1) 成分は、構成単位 (a 1) に加えて、又は、構成単位 (a 1) と、構成単位 (a 2) 及び/もしくは構成単位 (a 0) とに加えて、さらに、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (a 3) を有することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

ここで、本明細書および特許請求の範囲において、「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸 (C H ₂ = C H - C O O H) のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

20

アクリル酸エステルは、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルの 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

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

置換アクリル酸エステルにおいて、 位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

30

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

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

40

【 0 0 3 5 】

(構成単位 (a 1))

構成単位 (a 1) は、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位である。

【 0 0 3 6 】

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

酸の作用により極性が増大する酸分解性基としては、たとえば、酸の作用により分解し

50

て極性基を生じる基が挙げられる。

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

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

「酸解離性基」は、露光により（ B ）成分から発生する酸の作用により、少なくとも、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基である。酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、（ $A1$ ）成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、本発明においては、相対的に、極性有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）に対する溶解性が増大する。

【0037】

酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものを使用することができる。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又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基などが広く知られている。

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状又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、前記鎖状又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、カルボキシ基が形成される。

前記鎖状又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基」という。

【0038】

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

ここで、「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性基」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基としては、たとえば、 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基が挙げられる。式中、 $R^{71} \sim R^{73}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基である。 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基は、炭素数が4～8であることが好ましく、具体的にはtert-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

【0039】

「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基又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基」における脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子（ $=O$ ）等が挙げられる。

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

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基；ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などの脂環式炭化水素基が挙げられる。また、これらの脂環式炭化水素基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル基(-O-)で置換されたものであってもよい。

10

【0040】

脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、たとえば、

(i) 1 価の脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子(たとえば -C(=O)-O- における -O-)と結合する炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合して第 3 級炭素原子が形成されている基；

(ii) 1 価の脂肪族環式基と、これに結合する第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレンとを有する基などが挙げられる。

前記(i)の基において、脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性基に隣接する原子と結合する炭素原子に結合する置換基としては、たとえばアルキル基が挙げられる。該アルキル基としては、たとえば後述する式(1-1)~(1-9)中の R¹⁴ と同様のものが挙げられる。

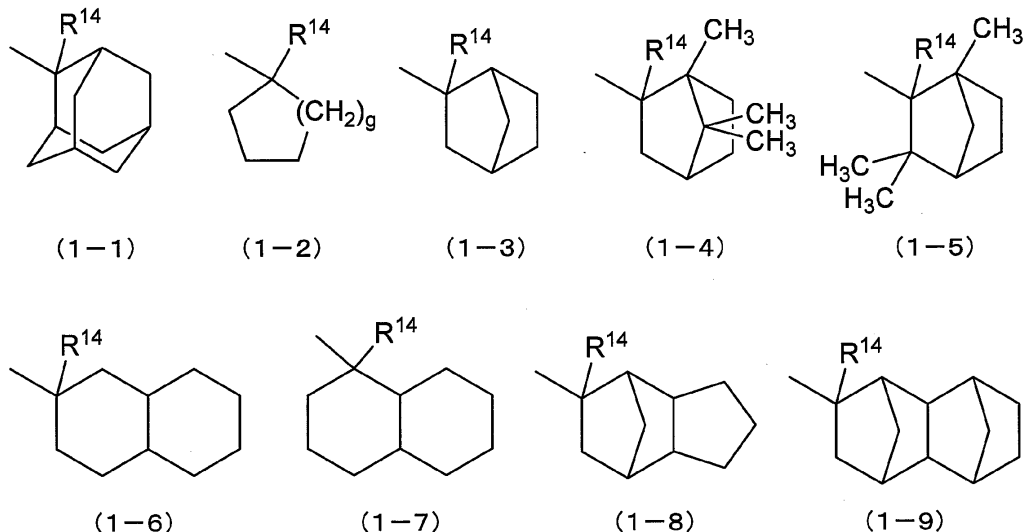
20

前記(ii)の基の具体例としては、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。

前記(ii)の基の具体例としては、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。

【0041】

【化1】



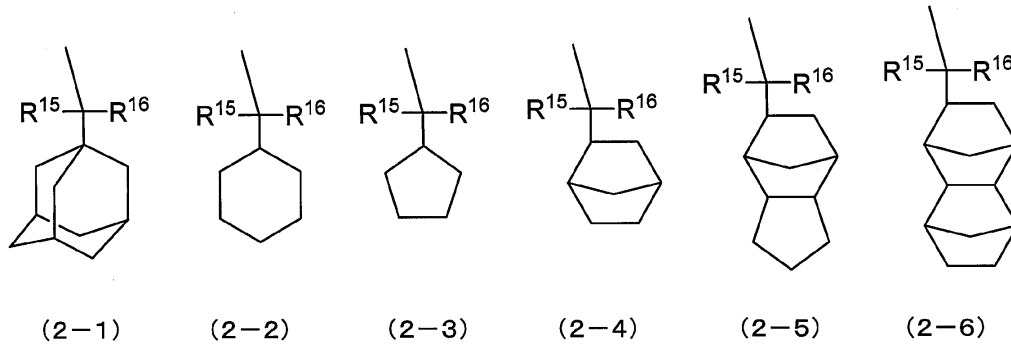
30

40

[式中、R¹⁴ はアルキル基であり、g は 0 ~ 8 の整数である。]

【0042】

【化2】



10

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

【0043】

式(1-1)~(1-9)中、 R^{14} のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。

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

20

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

*g*は0~3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。

式(2-1)~(2-6)中、 R^{15} ~ R^{16} のアルキル基としては、前記 R^{14} のアルキル基と同様のものが挙げられる。

上記式(1-1)~(1-9)、(2-1)~(2-6)中、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子(-O-)で置換されていてもよい。

また、式(1-1)~(1-9)、(2-1)~(2-6)中、環を構成する炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基が挙げられる。

30

【0044】

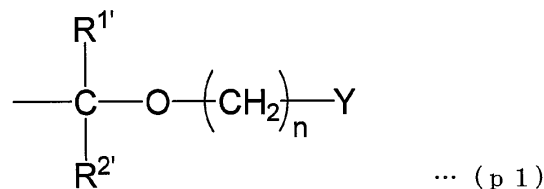
「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基が形成される。

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

40

【0045】

【化3】



[式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~5のアルキル基を

50

表し、 n は0～3の整数を表し、 Y は炭素数1～5のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0046】

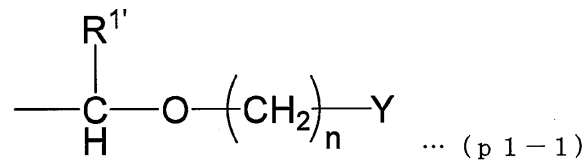
式(p1)中、 n は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ のアルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

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。

【0047】

【化4】



10

20

[式中、 $R^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同じである。]

【0048】

Y のアルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

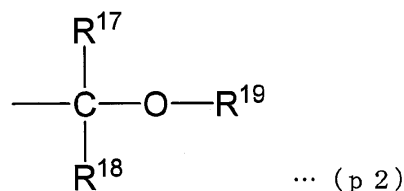
Y の脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基を含有する酸解離性基」で挙げた脂肪族環式基と同様のものが例示できる。

【0049】

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

【0050】

【化5】



30

[式中、 R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ独立して直鎖状若しく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、分岐鎖状若しく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若しく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。]

40

【0051】

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

50

チル基がさらに好ましく、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、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等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。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等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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。

10

また、上記式 (p 2) 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。

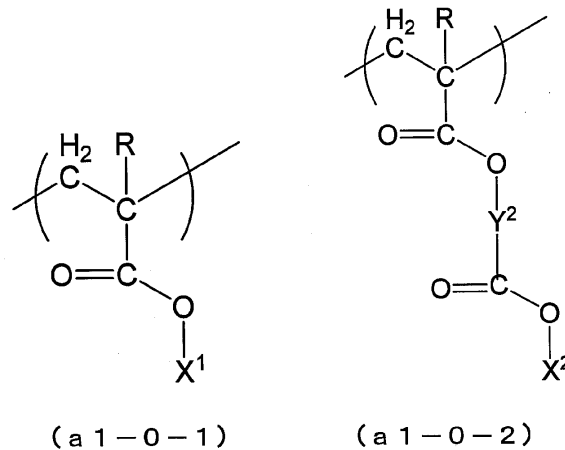
【 0 0 5 2 】

構成単位 (a 1) として、具体的には、下記一般式 (a 1 - 0 - 1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1 - 0 - 2) で表される構成単位等が挙げられる。

20

【 0 0 5 3 】

【 化 6 】



30

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり； X^1 は酸解離性基であり； Y^2 は 2 価の連結基であり； X^2 は酸解離性基である。]

【 0 0 5 4 】

40

一般式 (a 1 - 0 - 1) において、R のアルキル基、ハロゲン化アルキル基は、それぞれ、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。R としては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

X^1 は、酸解離性基であれば特に限定されることはなく、たとえば上述した第 3 級アルキルエステル型酸解離性基、アセタール型酸解離性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基が好ましい。

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

X^2 は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X^1 と同様である。

50

【 0 0 5 5 】

Y²の2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

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置換基（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。

該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。

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。

前記Y²における2価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

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

【 0 0 5 6 】

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

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

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

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

【 0 0 5 7 】

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

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

前記脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、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のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0058】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

前記 Y^2 における2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～10が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

10

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

前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香族炭化水素環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

20

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

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

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

30

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

【0059】

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

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

40

Y^2 が $-NH-$ の場合、そのHはアルキル基、アリール基（芳香族基）等の置換基で置換されていてもよい。該置換基（アルキル基、アリール基等）は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8であることがさらに好ましく、1～5であることが特に好ましい。

式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m$ 、 $-Y^{22}$ または $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}$ 中、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立して、置換基

50

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

$Y^{2,1}$ としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

$Y^{2,2}$ としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1~3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

10

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

ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエーテル結合またはエステル結合を含む基、が好ましく、前記式 $-Y^{2,1}-O-Y^{2,2}$ 、 $-[Y^{2,1}-C(=O)-O]_{m'}$ 、 $-Y^{2,2}$ または $-Y^{2,1}-O-C(=O)-Y^{2,2}$ で表される基がより好ましい。

20

【0060】

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

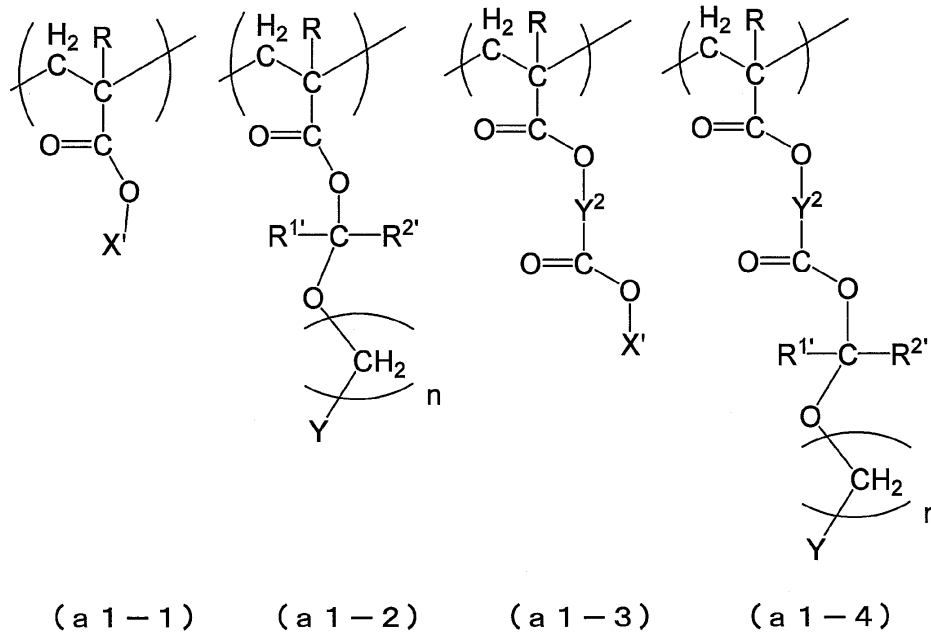
【0061】

上記の一般式 $(a1-0-1)$ で表される構成単位、一般式 $(a1-0-2)$ で表される構成単位として、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。

30

【0062】

【化7】



10

[式中、R、R^{1'}、R^{2'}、n、YおよびY²はそれぞれ前記と同じであり、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性基を表す。]

20

【0063】

式中、X'は、前記第3級アルキルエステル型酸解離性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基」の説明において挙げた一般式(p1)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(a1-0-2)におけるY²と同様のものが挙げられる。

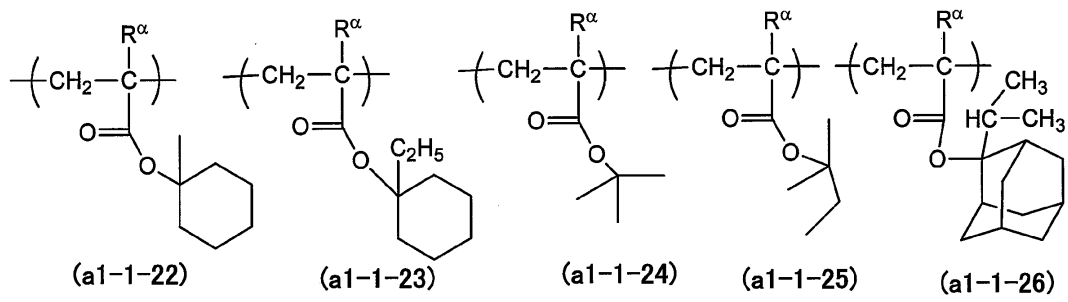
以下に、上記一般式(a1-1)~(a1-4)で表される構成単位的具体例を示す。

30

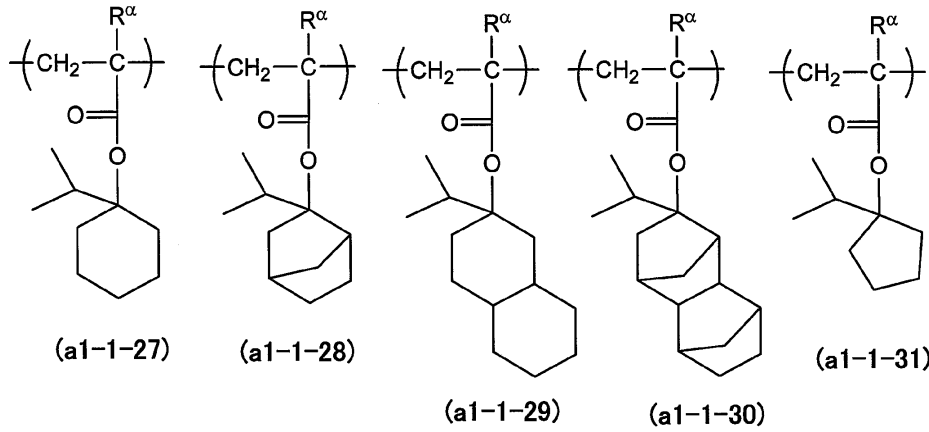
以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0064】

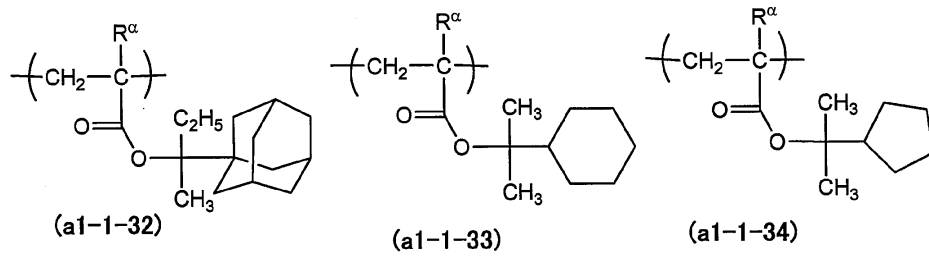
【化 1 0】



10



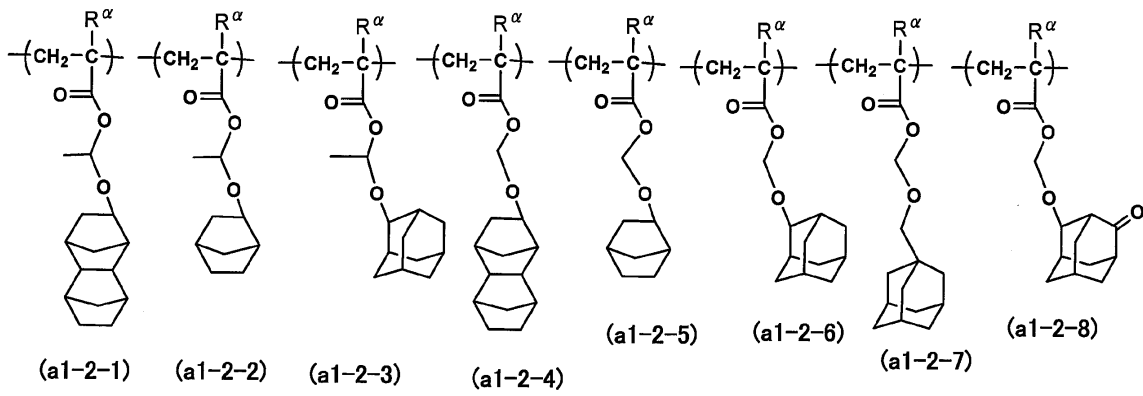
20



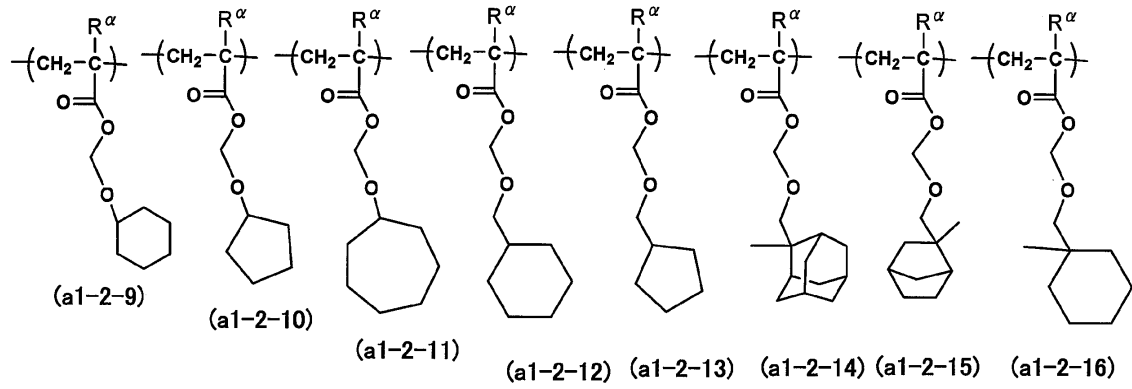
30

【 0 0 6 7 】

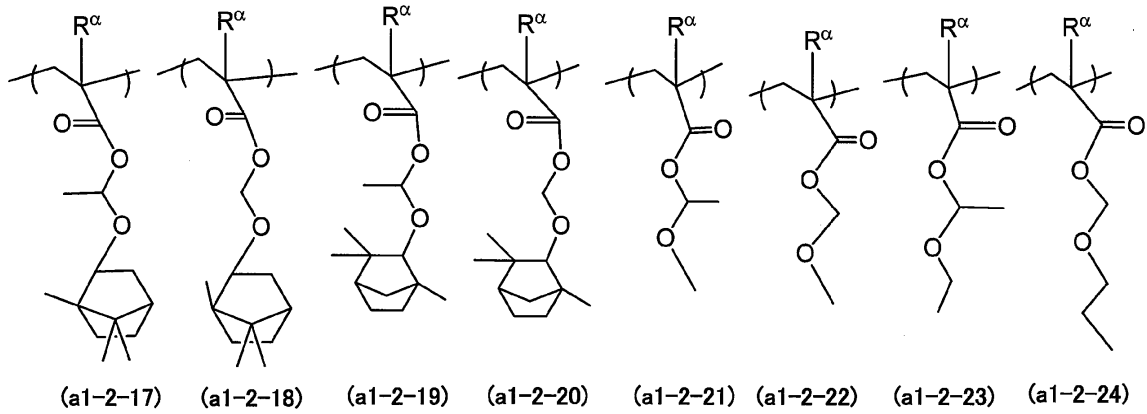
【化 1 1】



10



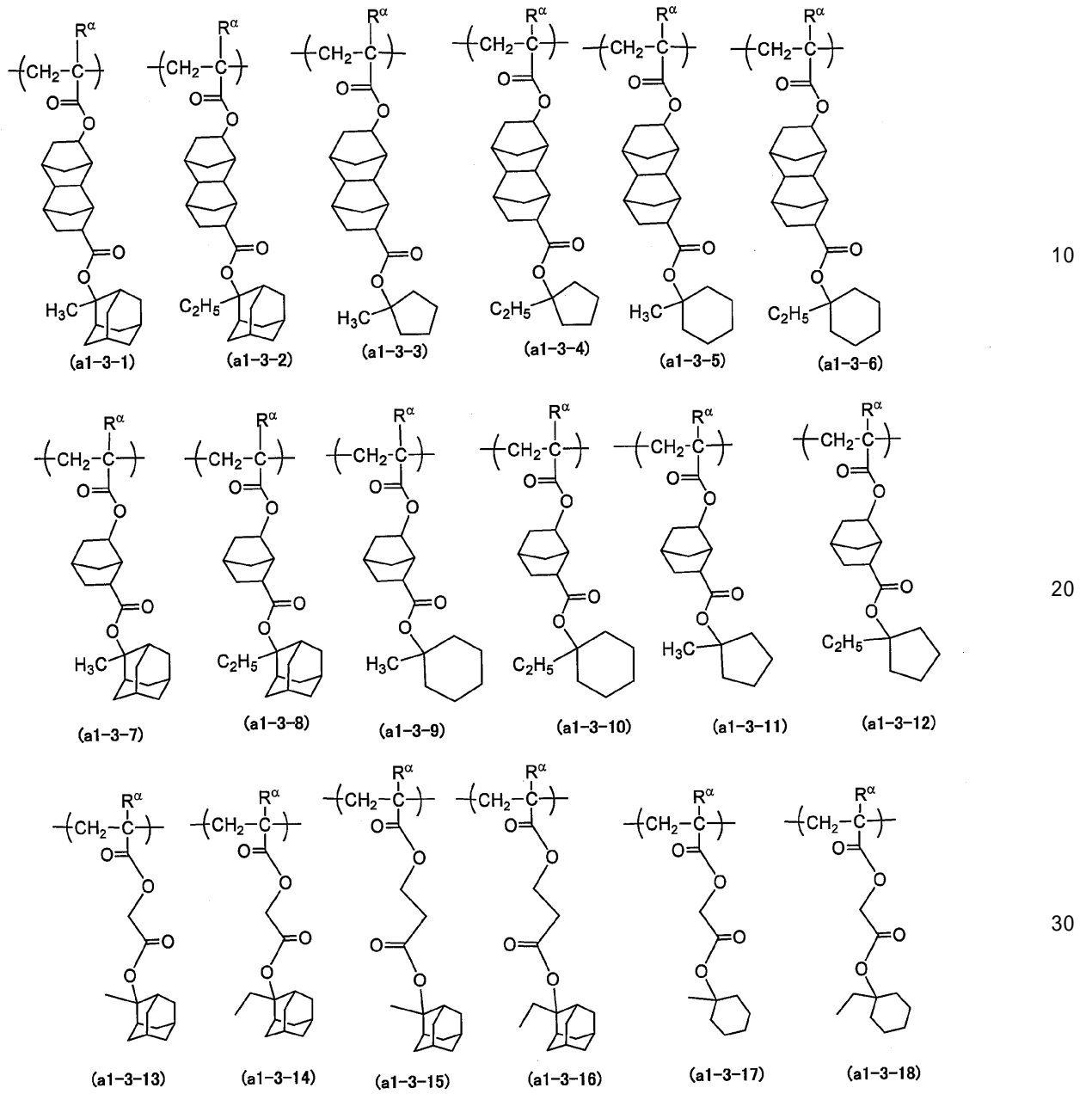
20



30

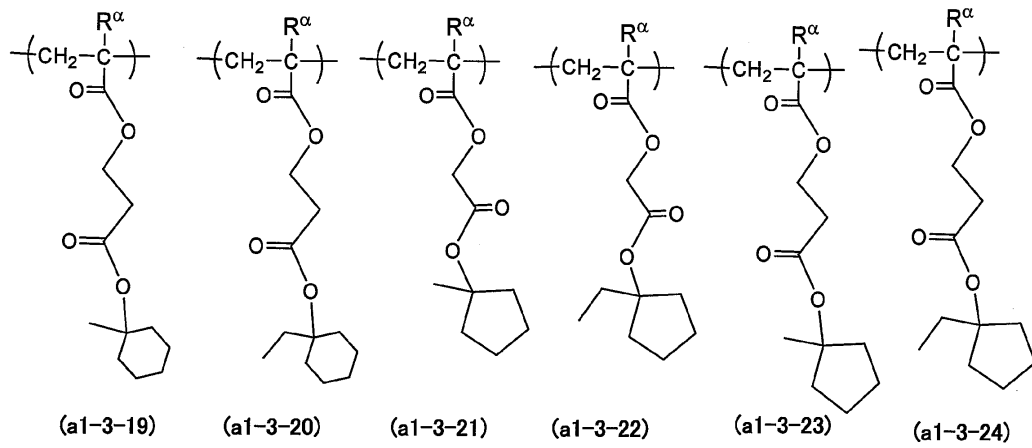
【 0 0 6 8 】

【化 1 2】



【 0 0 6 9 】

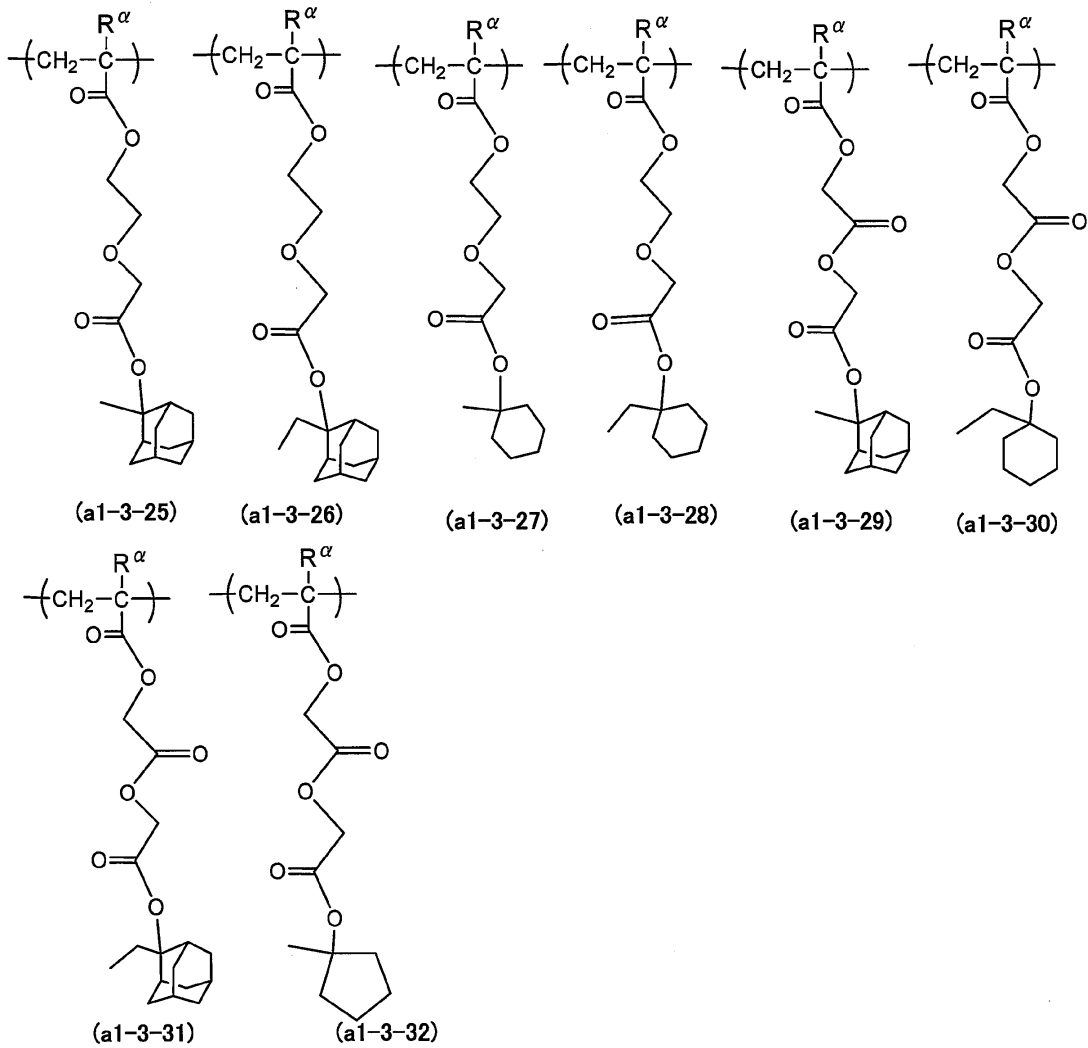
【化 1 3】



10

【 0 0 7 0】

【化 1 4】



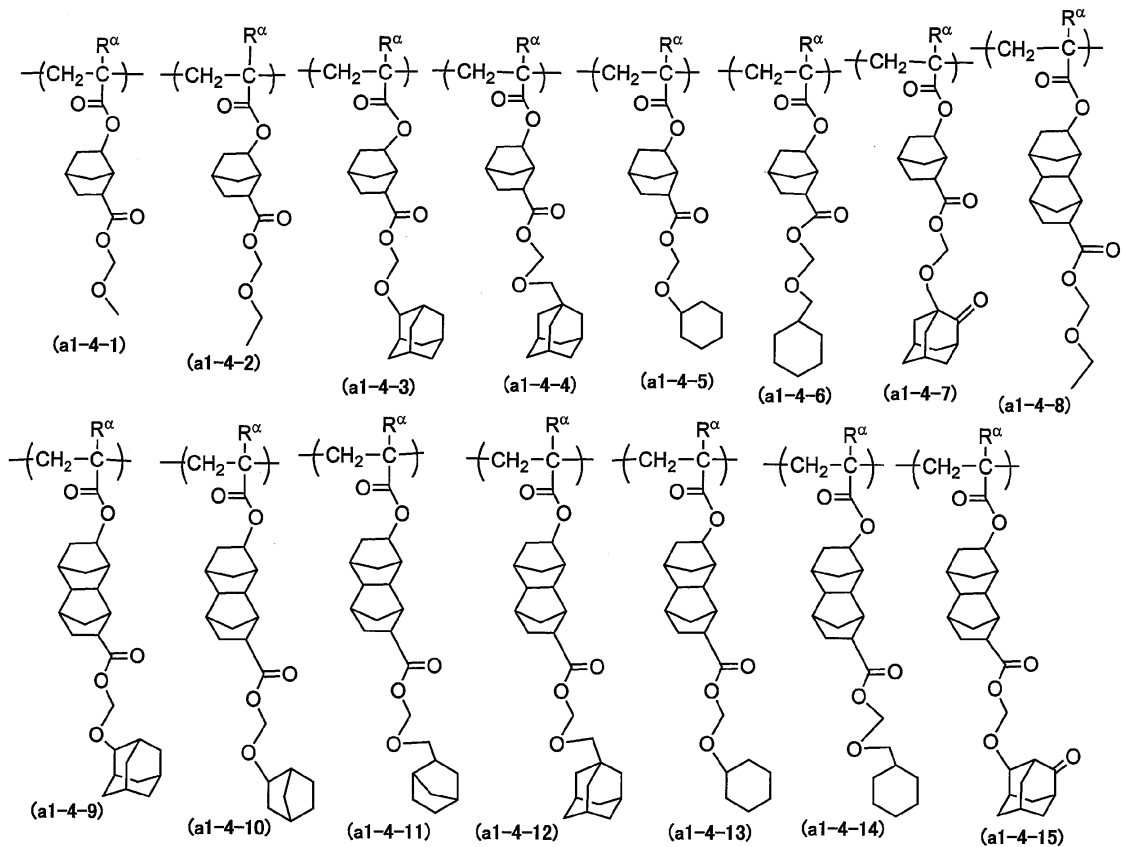
20

30

40

【 0 0 7 1】

【化 1 5】



10

20

【 0 0 7 2】

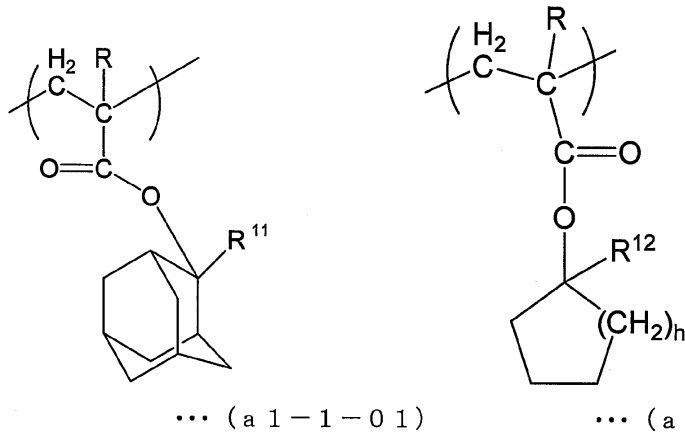
上記の中でも、一般式 (a1-1)、(a1-2) または (a1-3) で表される構成単位が好ましく、具体的には (a1-1-1) ~ (a1-1-4)、(a1-1-20) ~ (a1-1-23)、(a1-1-26)、(a1-1-32) ~ (a1-1-34)、(a1-2-1) ~ (a1-2-24) および (a1-3-25) ~ (a1-3-28) からなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

30

さらに、構成単位 (a1) としては、特に式 (a1-1-1) ~ 式 (a1-1-3) および (a1-1-26) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-01) で表されるもの、式 (a1-1-16) ~ (a1-1-17) および式 (a1-1-20) ~ (a1-1-23) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-1-02) で表されるもの、式 (a1-3-25) ~ (a1-3-26) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-3-01) で表されるもの、又は、式 (a1-3-27) ~ (a1-3-28) の構成単位を包括する下記一般式 (a1-3-02) で表されるものも好ましい。

【 0 0 7 3】

【化 1 6】



10

[式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し、 R^{11} は炭素数1～5のアルキル基を示す。 R^{12} は炭素数1～7のアルキル基を示す。hは1～6の整数を表す。]

【0074】

一般式(a1-1-01)において、Rについては上記と同様である。 R^{11} の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。

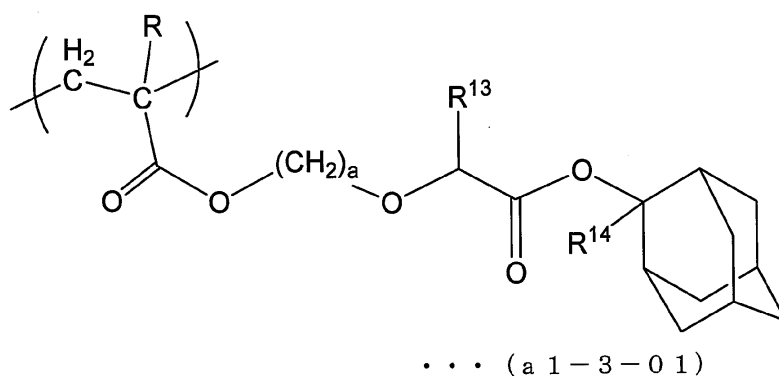
20

【0075】

一般式(a1-1-02)において、Rについては上記と同様である。 R^{12} の炭素数1～5のアルキル基はRにおける炭素数1～5のアルキル基と同様であり、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基が好ましい。hは、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

【0076】

【化 1 7】



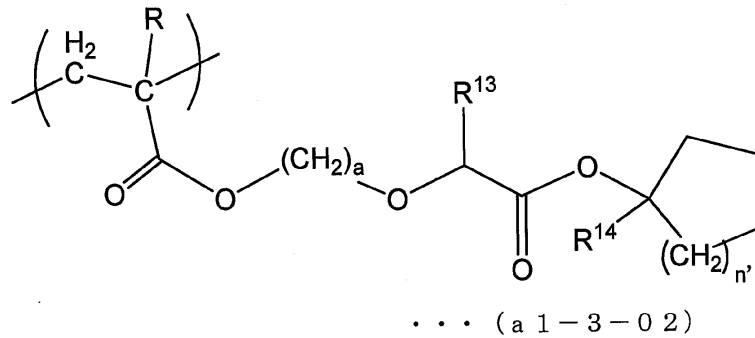
30

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し； R^{14} はアルキル基であり、 R^{13} は水素原子またはメチル基であり、aは1～10の整数である。]

【0077】

40

【化18】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を示し；R¹⁴ はアルキル基であり、R¹³ は水素原子またはメチル基であり、a は 1 ~ 10 の整数であり、n' は 1 ~ 6 の整数である。]

【0078】

前記一般式 (a 1 - 3 - 0 1)、(a 1 - 3 - 0 2) において、R については上記と同様である。

R¹³ は、水素原子が好ましい。

20

R¹⁴ は、前記式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R¹⁴ と同様である。

n' は、1 または 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

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。

【0079】

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

(A 1) 成分中、構成単位 (a 1) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、5 ~ 80 モル% が好ましく、10 ~ 80 モル% がより好ましく、15 ~ 75 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、感度、解像性、LWR、EL 等のリソグラフィー特性も向上する。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をとりやすくなる。

30

【0080】

(構成単位 (a 2))

構成単位 (a 2) は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であってラクトン含有環式基を含む構成単位である。

ここで、ラクトン含有環式基とは、- O - C (= O) - 構造を含むひとつの環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、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。

40

構成単位 (a 2) のラクトン環式基は、(A 1) 成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高める上で有効なものである。

【0081】

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

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4 ~ 6 員環ラクトンから水素原子を 1 つ除いた基、たとえば - プロピオノラクトンから水素原子を 1 つ除いた基、- ブチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基、- バレロラクトンから水素原子を 1 つ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。

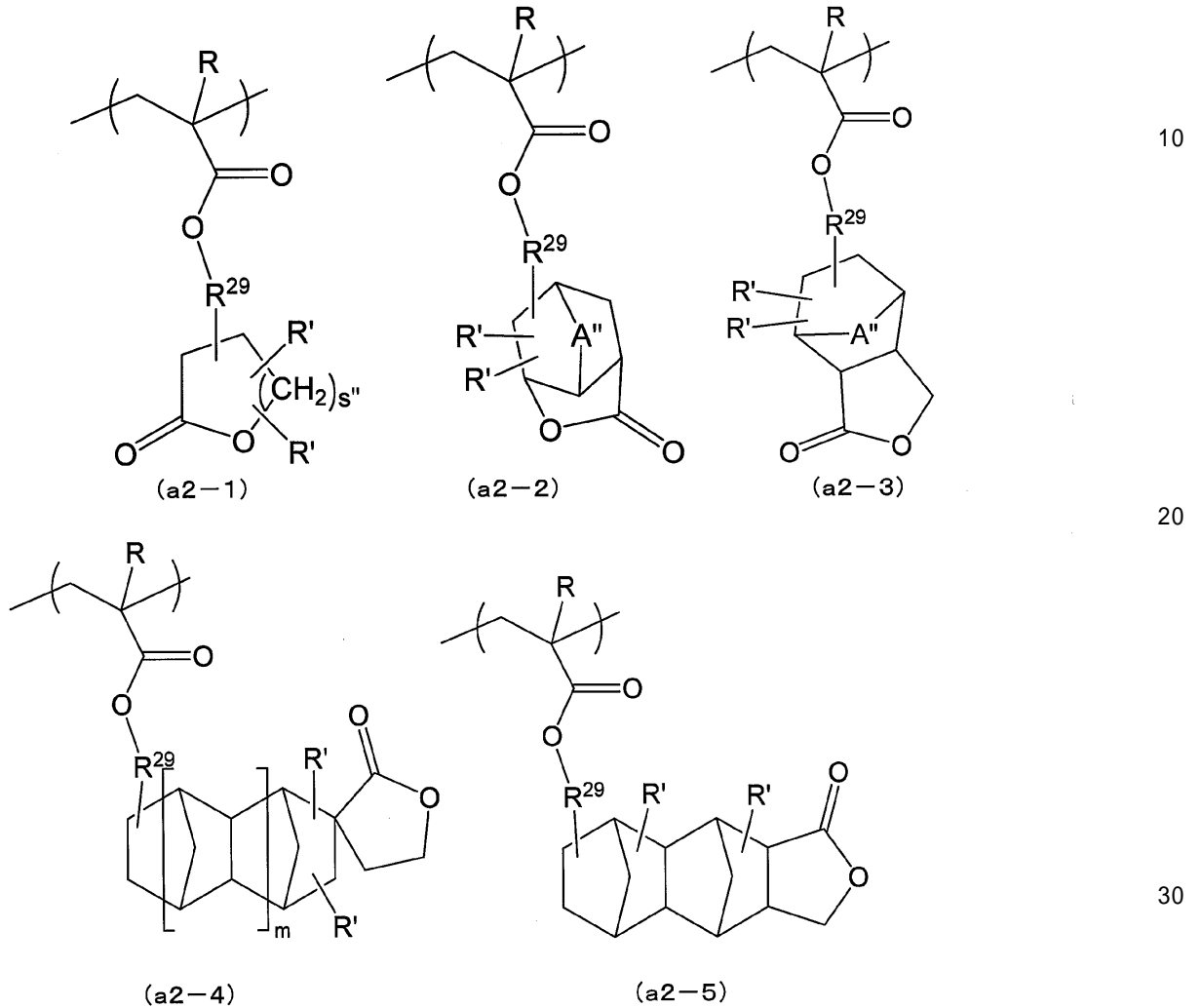
50

【 0 0 8 2 】

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

【 0 0 8 3 】

【 化 1 9 】



[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' はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基または - C O O R'' であり、R'' は水素原子またはアルキル基であり；R²⁹ は単結合または 2 価の連結基であり、s'' は 0 または 1 ~ 2 の整数であり；A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；m は 0 または 1 の整数である。]

【 0 0 8 4 】

一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) における R は、前記構成単位 (a 1) における R と同様である。

R' の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基が挙げられる。

R' の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、iso - プロポキシ基、n - ブトキシ基、tert - ブトキシ基が挙げられる。

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。

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

40

50

であることが好ましい。

R² 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。

R² が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10

A² としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または - O - が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

R^{2,9} は単結合または 2 価の連結基である。2 価の連結基としては、前記一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y² で説明した 2 価の連結基と同様であり、それらの中でも、アルキレン基、エステル結合 (- C (= O) - O -)、もしくはそれらの組み合わせであることが好ましい。R^{2,9} における 2 価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記 Y² のうち脂肪族炭化水素基で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

s² は 1 ~ 2 の整数が好ましい。

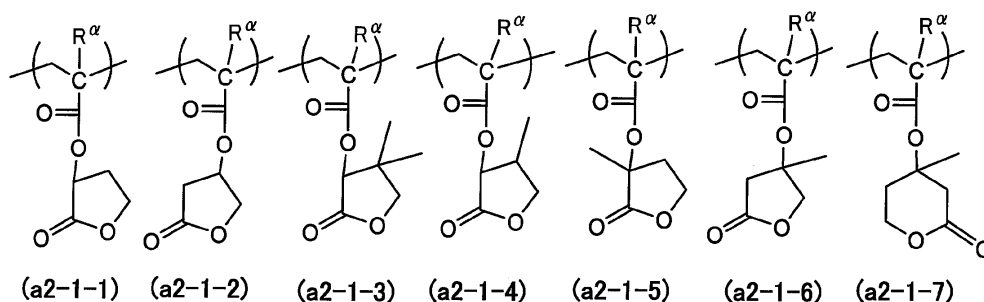
20

以下に、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位的具体例をそれぞれ例示する。

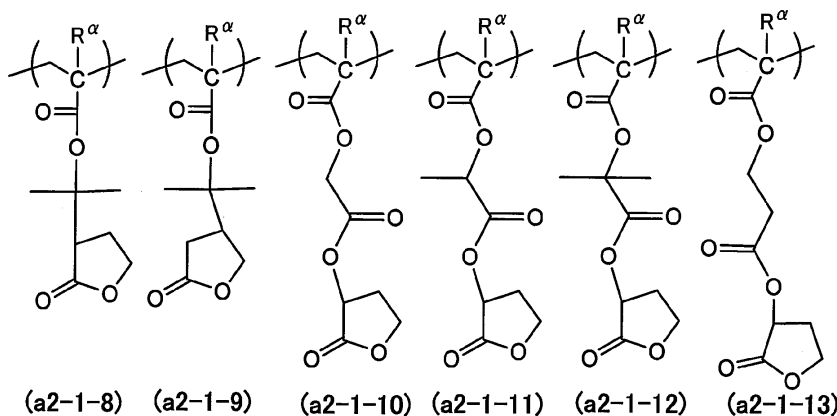
以下の各式中、R^α は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 8 5 】

【 化 2 0 】



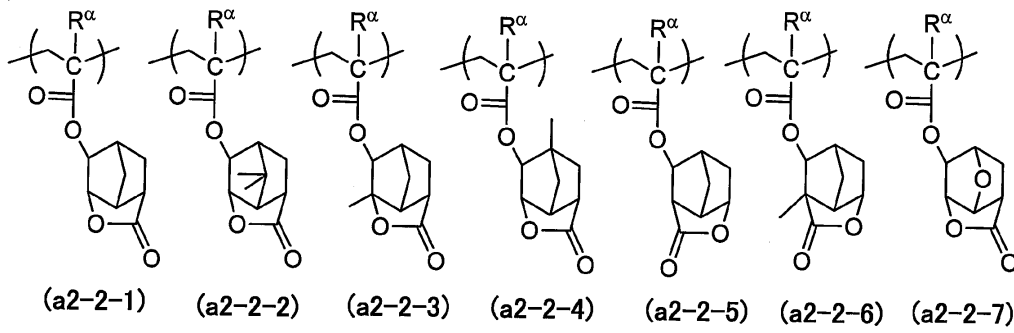
30



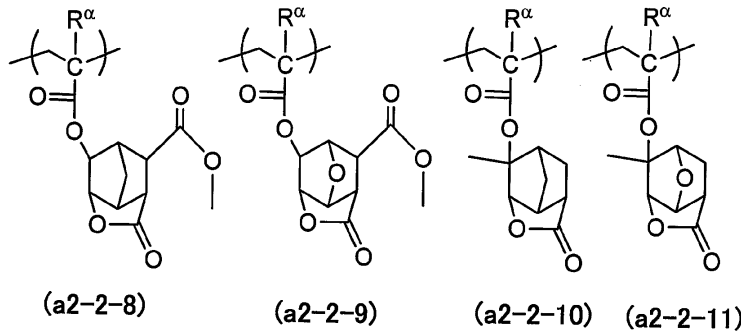
40

【 0 0 8 6 】

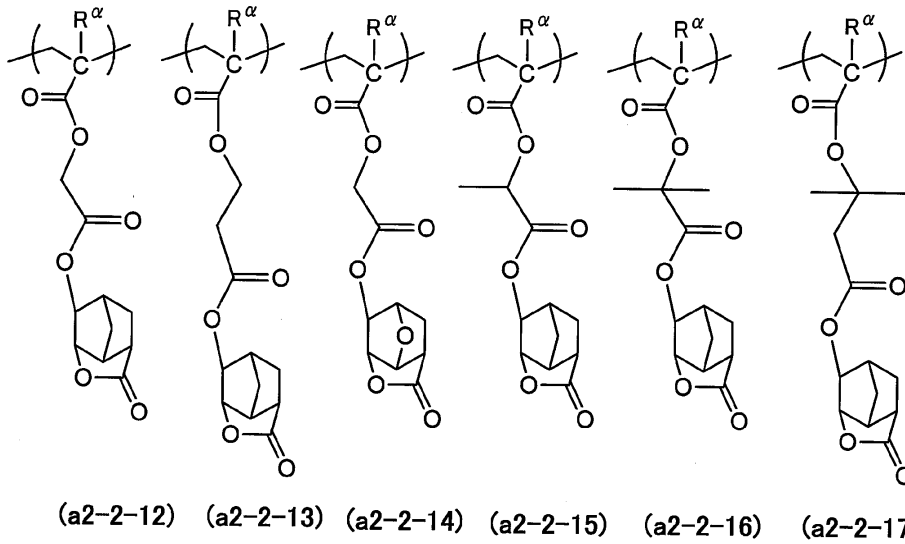
【化 2 1】



10



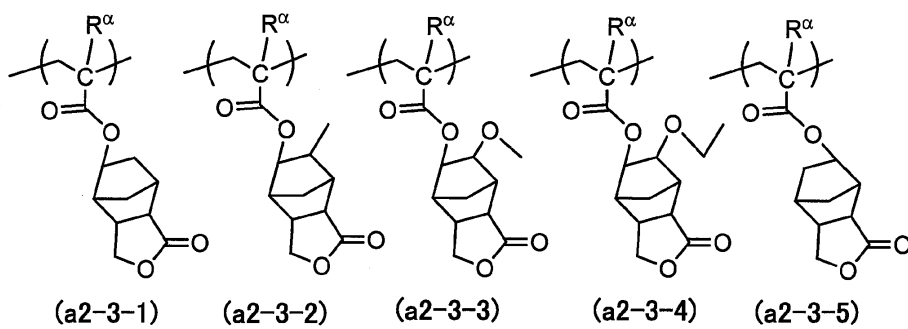
20



30

【 0 0 8 7 】

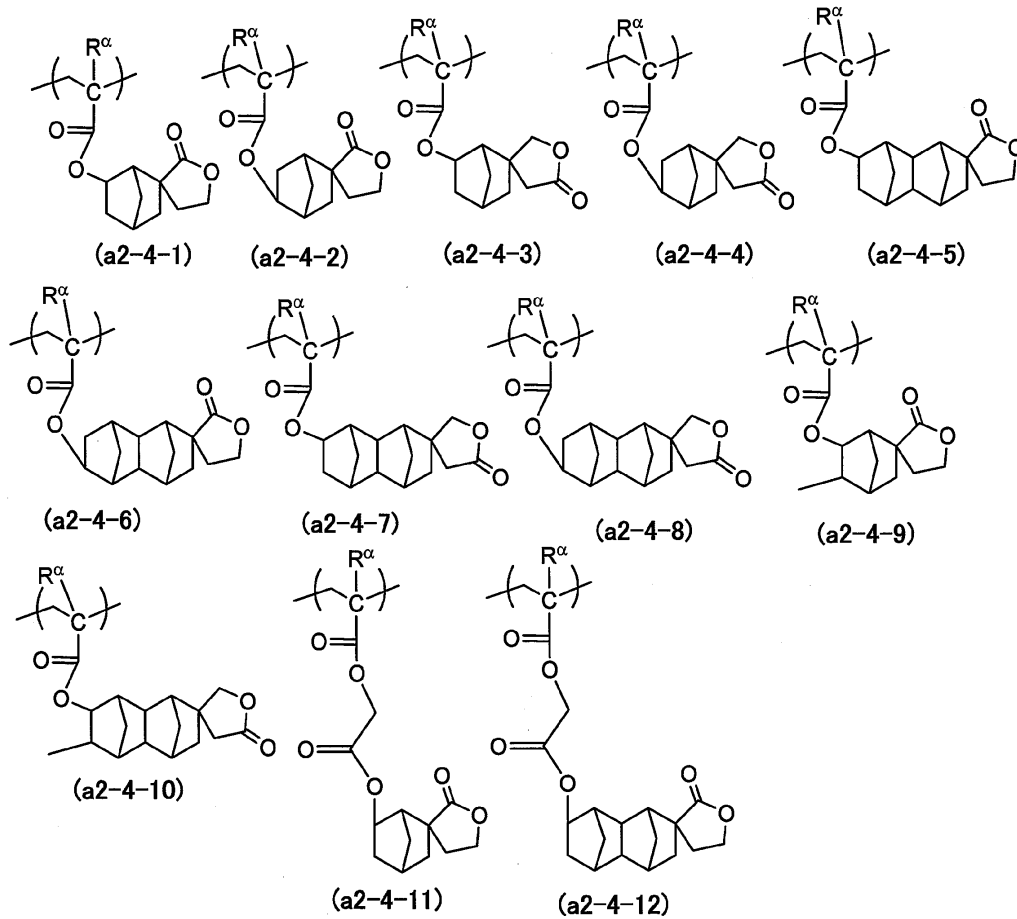
【化 2 2】



40

【 0 0 8 8 】

【化23】

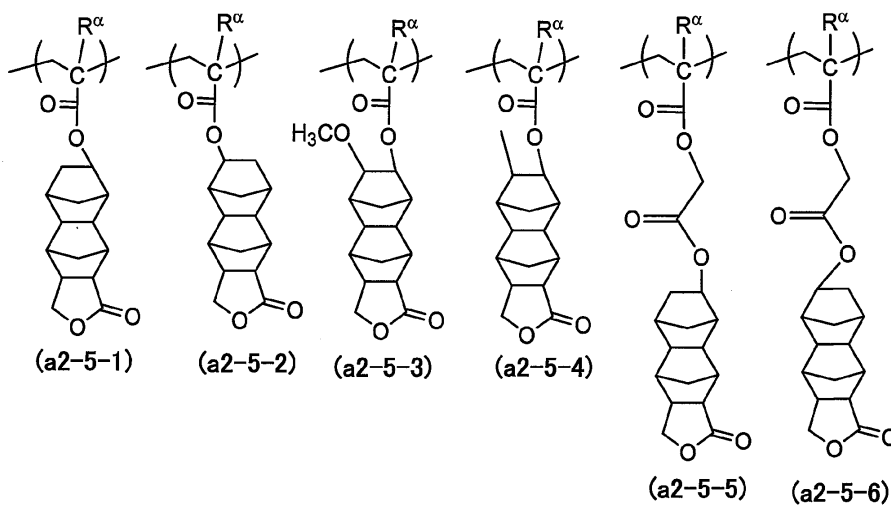


10

20

【0089】

【化24】



30

40

【0090】

(A1)成分が含有する構成単位(a2)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

構成単位(a2)としては、前記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式(a2-1)~(a2-3)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。なか

50

でも、化学式 (a 2 - 1 - 1)、(a 2 - 1 - 2)、(a 2 - 2 - 1)、(a 2 - 2 - 7)、(a 2 - 2 - 1 2)、(a 2 - 2 - 1 4)、(a 2 - 3 - 1) 及び (a 2 - 3 - 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

(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 ~ 6 0 モル % が好ましく、1 0 ~ 5 0 モル % がより好ましく、1 0 ~ 4 5 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りやすくなる。

【 0 0 9 2 】

[構成単位 (a 0)]

構成単位 (a 0) は、 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって - S O ₂ - 含有環式基を含む構成単位である。

構成単位 (a 0) は、 - S O ₂ - 含有環式基を含むことにより、(A 1) 成分を含有するレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板への密着性を高める。また、感度、解像性、露光余裕度 (E L マージン)、L W R (ラインワイズラフネス)、L E R (ラインエッジラフネス)、マスク再現性等のリソグラフィ特性の向上に寄与する。

【 0 0 9 3 】

ここで「 - S O ₂ - 含有環式基」とは、その環骨格中に - S O ₂ - を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 - S O ₂ - における硫黄原子 (S) が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。

- S O ₂ - 含有環式基においては、その環骨格中に - S O ₂ - を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

- S O ₂ - 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

- S O ₂ - 含有環式基は、特に、その環骨格中に - O - S O ₂ - を含む環式基、すなわち - O - S O ₂ - 中の - O - S - が環式基の環骨格の一部を形成するスルトン (s u l t o n e) 環であることが好ましい。

- S O ₂ - 含有環式基は、炭素数が 3 ~ 3 0 であることが好ましく、4 ~ 2 0 であることが好ましく、4 ~ 1 5 であることがより好ましく、4 ~ 1 2 であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

- S O ₂ - 含有環式基は、 - S O ₂ - 含有脂肪族環式基であってもよく、 - S O ₂ - 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは - S O ₂ - 含有脂肪族環式基である。

- S O ₂ - 含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が - S O ₂ - または - O - S O ₂ - で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも 1 つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する - C H ₂ - が - S O ₂ - で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも 1 つ除いた基、その環を構成する - C H ₂ - C H ₂ - が - O - S O ₂ - で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも 1 つ除いた基等が挙げられる。

該脂環式炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 2 0 であることが好ましく、3 ~ 1 2 であることがより好ましい。

該脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、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。多環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数 7 ~ 1 2 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。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

- S O ₂ - 含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (= O)、- C O O R "、- O C (= O) R " (R " は水素原子又はアルキル基である。)、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

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

10

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

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

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

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

20

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

R " が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1 ~ 1 0 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

R " が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 1 5 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 1 2 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 1 0 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビスシクロアルカン、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。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

30

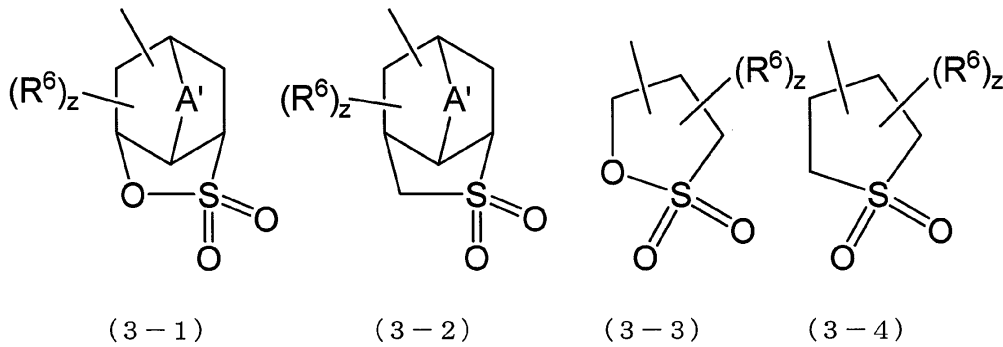
該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 6 であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも 1 つが水酸基で置換された基が挙げられる。

- S O ₂ - 含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (3 - 1) ~ (3 - 4) で表される基が挙げられる。

40

【 0 0 9 5 】

【化 2 5】



10

【式中、A' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、z は 0 ~ 2 の整数であり、R⁶ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R^{''} は水素原子またはアルキル基である。】

【0096】

前記一般式(3-1) ~ (3-4)中、A' は、酸素原子(-O-)もしくは硫黄原子(-S-)を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。

20

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

該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に-O-または-S-が介在する基が挙げられ、たとえば-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-S-CH₂-、-CH₂-S-CH₂-等が挙げられる。

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

30

z は 0 ~ 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

z が 2 である場合、複数の R⁶ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

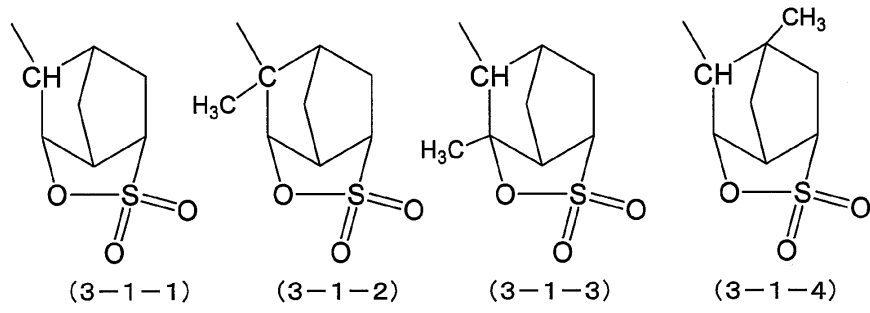
R⁶ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で-SO₂-含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

以下に、前記一般式(3-1) ~ (3-4)で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

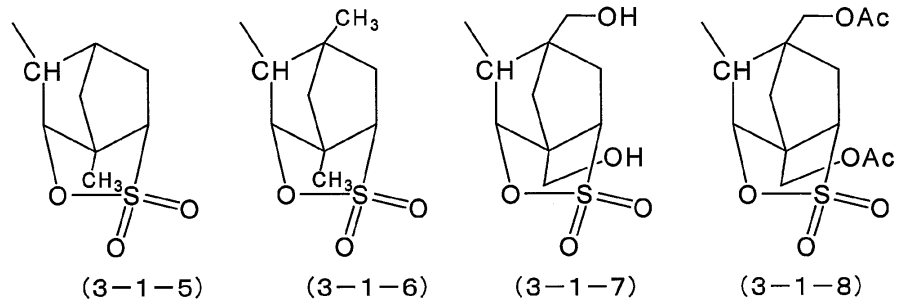
【0097】

40

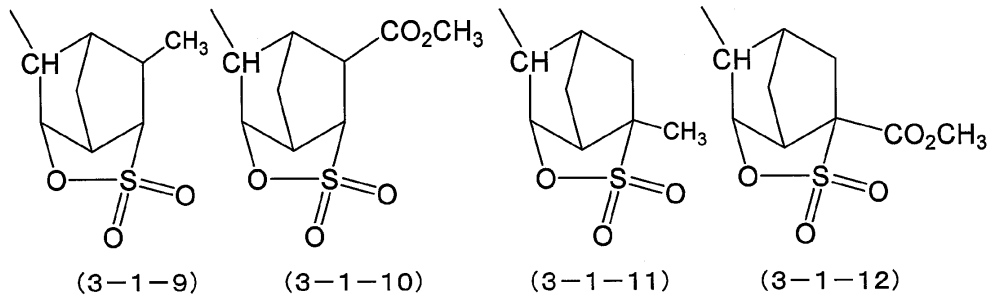
【化 2 6】



10



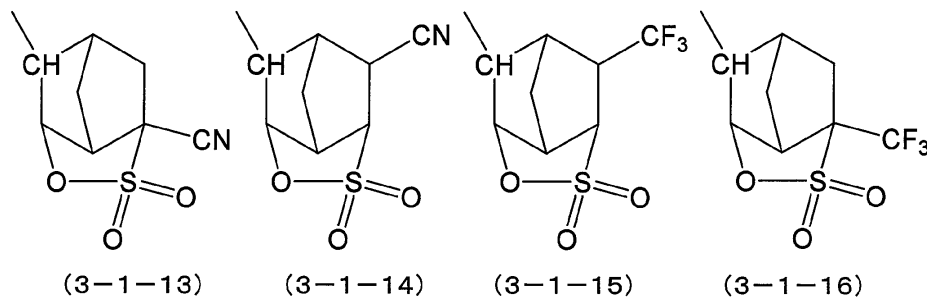
20



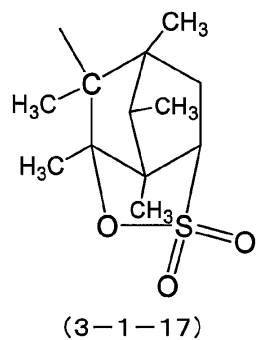
30

【 0 0 9 8 】

【化27】

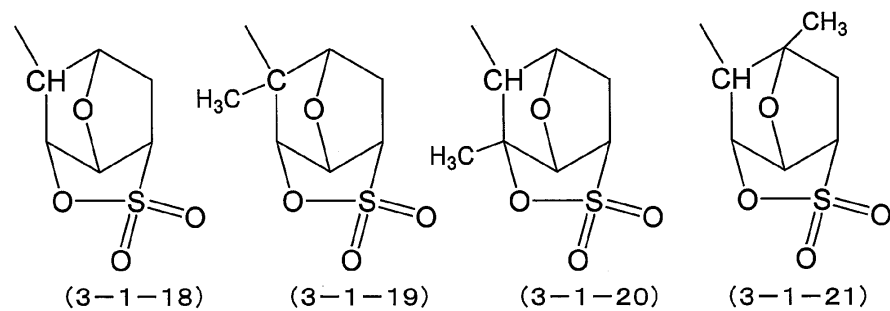


10

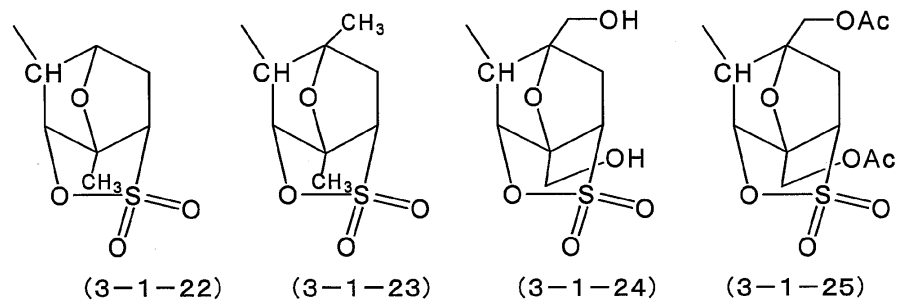


20

【0099】
【化28】



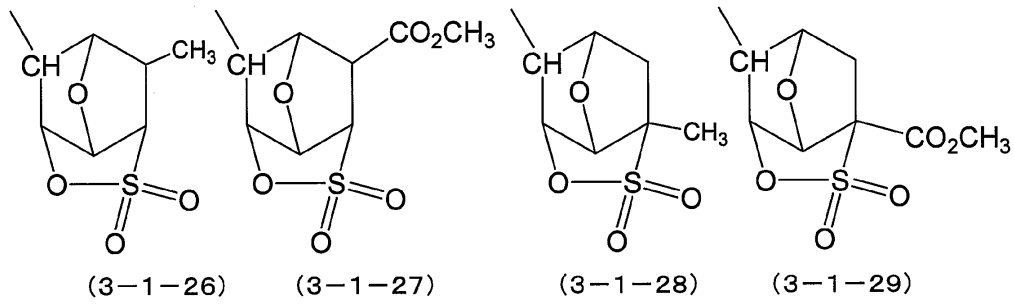
30



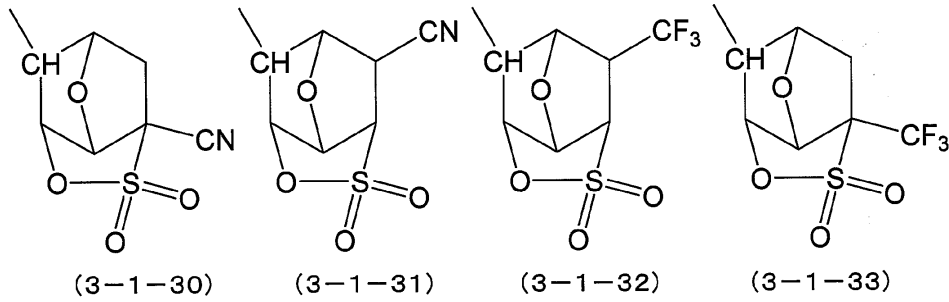
40

【0100】

【化 2 9】



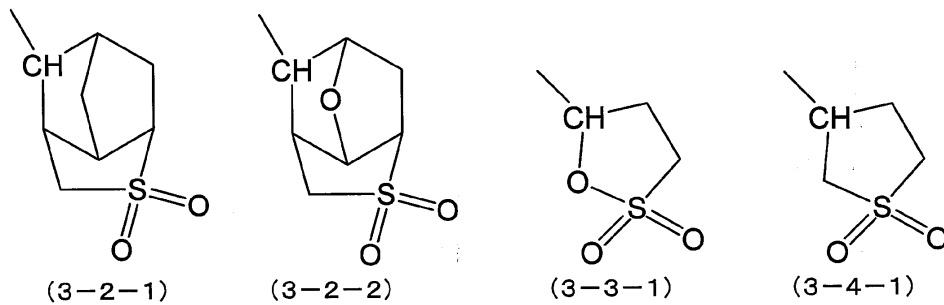
10



20

【 0 1 0 1】

【化 3 0】



30

【 0 1 0 2】

-SO₂-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(3-1)で表される基が好ましく、前記化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)および(3-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式(3-1-1)で表される基が最も好ましい。

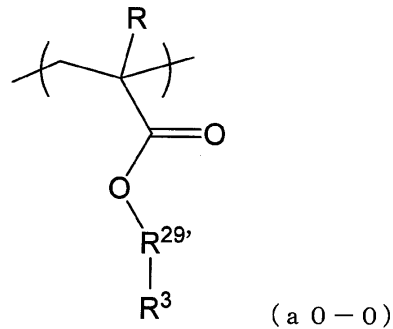
【 0 1 0 3】

構成単位(a0)の例として、より具体的には、下記一般式(a0-0)で表される構成単位が挙げられる。

40

【 0 1 0 4】

【化 3 1】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 R^3 は $-SO_2-$ 含有環式基であり、 $R^{29'}$ は単結合または 2 価の連結基である。]

【0105】

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

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

20

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

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

【0106】

式 (a 0 - 0) 中、 R^3 は、前記で挙げた $-SO_2-$ 含有環式基と同様である。

$R^{29'}$ は、単結合又は 2 価の連結基のいずれであってもよい。本発明の効果に優れることから、2 価の連結基であることが好ましい。

30

$R^{29'}$ における 2 価の連結基としては、上述した構成単位 (a 1) の説明の中で挙げた一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y^2 における 2 価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

$R^{29'}$ の 2 価の連結基としては、アルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基またはヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。これらの中でも、アルキレン基、エステル結合 ($-C(=O)-O-$) を含むものが好ましい。

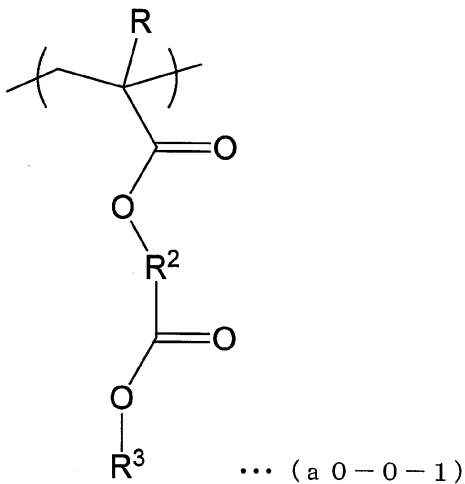
該アルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、前記 Y^2 における脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

40

エステル結合を含む 2 価の連結基としては、特に、一般式： $-R^2-C(=O)-O-$ [式中、 R^2 は 2 価の連結基である。] で表される基が好ましい。すなわち、構成単位 (a 0) は、下記一般式 (a 0 - 0 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。

【0107】

【化 3 2】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、R² は 2 価の連結基であり、R³ は -SO₂- 含有環式基である。]

【0108】

R² としては、特に限定されず、たとえば上記一般式 (a 0 - 0) 中の R^{2 9} ' における 2 価の連結基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

20

R² の 2 価の連結基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、またはヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

該直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、それぞれ、前記の R^{2 9} ' で好ましいものとして挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

上記の中でも、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、またはヘテロ原子として酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

直鎖状のアルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。

30

分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基またはアルキルエチレン基が好ましく、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂- または -C(CH₃)₂CH₂- が特に好ましい。

酸素原子を含む 2 価の連結基としては、エーテル結合またはエステル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、前記の式 -Y^{2 1}-O-Y^{2 2}-、式 -[Y^{2 1}-C(=O)-O]_m-Y^{2 2}- または式 -Y^{2 1}-O-C(=O)-Y^{2 2}- で表される基がより好ましい。Y^{2 1}、Y^{2 2}、m' は、それぞれ前記と同じである。

なかでも、式 -Y^{2 1}-O-C(=O)-Y^{2 2}- で表される基が好ましく、式 -(CH₂)_c-O-C(=O)-(CH₂)_d- で表される基が特に好ましい。c は 1 ~ 5 の整数であり、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。d は 1 ~ 5 の整数であり、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

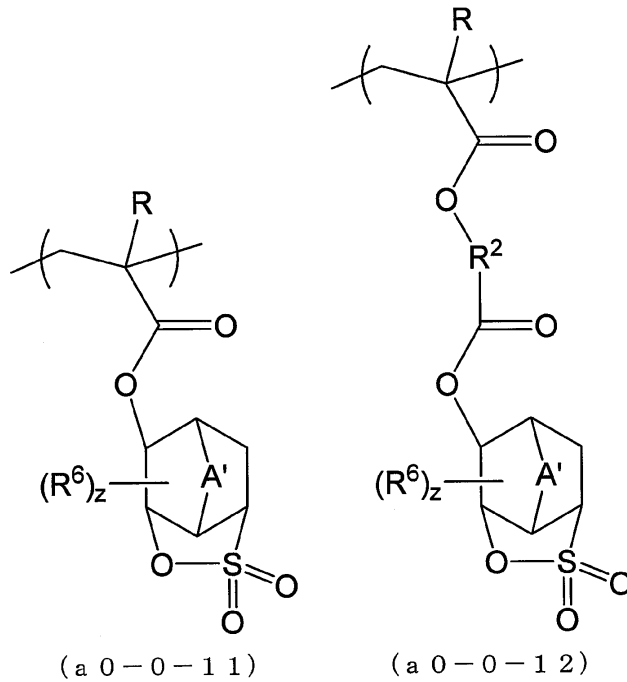
40

【0109】

構成単位 (a 0) としては、特に、下記一般式 (a 0 - 0 - 1 1) または (a 0 - 0 - 1 2) で表される構成単位が好ましく、式 (a 0 - 0 - 1 2) で表される構成単位がより好ましい。

【0110】

【化 3 3】



10

20

[式中、R、A'、R⁶、z および R² はそれぞれ前記と同じである。]

【 0 1 1 1 】

式 (a 0 - 0 - 1 1) 中、A' はメチレン基、エチレン基、酸素原子 (- O -) または硫黄原子 (- S -) であることが好ましい。

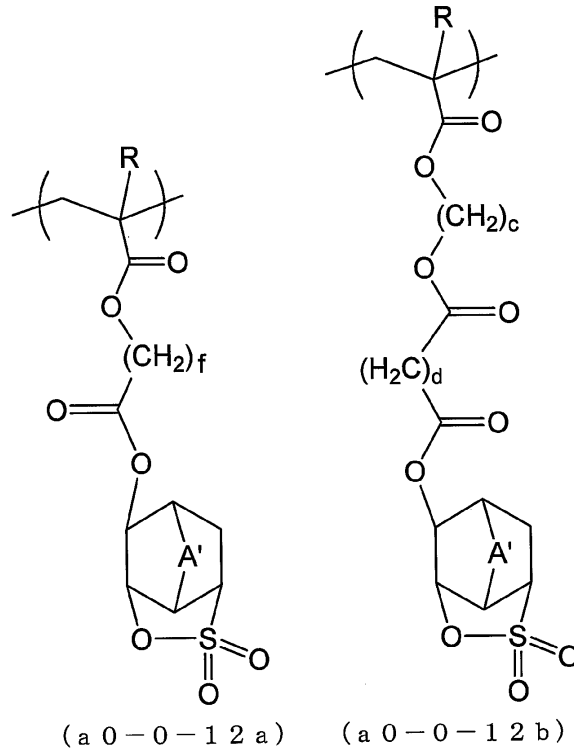
R² としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む 2 価の連結基が好ましい。R² における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

式 (a 0 - 0 - 1 2) で表される構成単位としては、特に、下記一般式 (a 0 - 0 - 1 2 a) または (a 0 - 0 - 1 2 b) で表される構成単位が好ましい。

30

【 0 1 1 2 】

【化 3 4】



10

20

[式中、RおよびA'はそれぞれ前記と同じであり、c、d、fはそれぞれ独立に1~3の整数である。]

【 0 1 1 3 】

(A1)成分が含有する構成単位(a0)は1種であってもよく2種以上であってもよい。

(A1)成分中の構成単位(a0)の割合は、当該(A1)成分を含有するレジスト組成物を用いて形成されるレジストパターン形状が良好となり、ELマージン、LWR、マスク再現性等のリソグラフィ特性にも優れることから、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~60モル%であることが好ましく、5~55モル%がより好ましく、10~50モル%がさらに好ましく、15~50モル%が最も好ましい。

30

【 0 1 1 4 】

(構成単位(a3))

構成単位(a3)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(ただし、上述した構成単位(a1)、(a2)、(a0)に該当するものを除く)である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、露光部の(A)成分の親水性が高まり、相対的に、極性有機溶剤を含有する現像液(有機系現像液)に対する溶解性が増大して解像性の向上に寄与する。

40

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

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

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部が

50

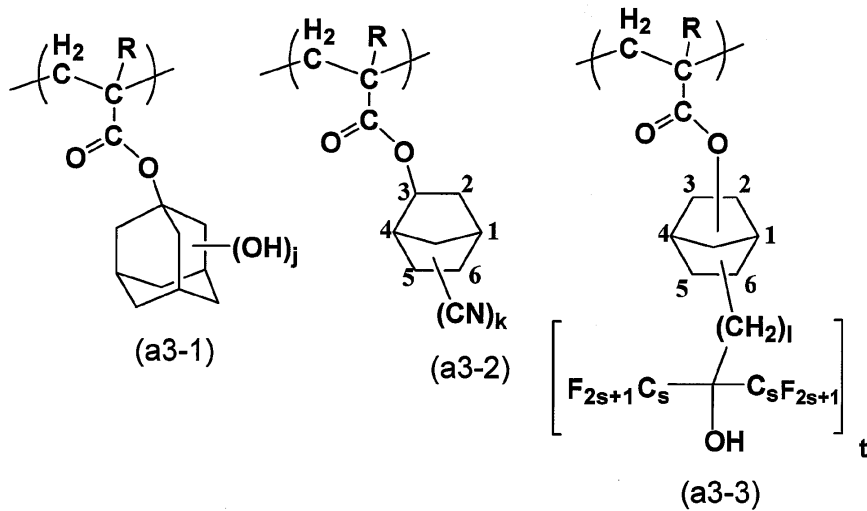
フッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから2個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの多環式基の中でも、アダマンタンから2個以上の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個以上の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個以上の水素原子を除いた基が工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

【0115】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記の式(a3-1)で表される構成単位、式(a3-2)で表される構成単位、式(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0116】

【化35】



(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。)

【0117】

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

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。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

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

10

20

30

40

50

(A1)成分中、構成単位(a3)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより、構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【0121】

(その他の構成単位)

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した構成単位以外のその他の構成単位を有してもよい。

かかるその他の構成単位は、上述の構成単位に分類されない構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザー用、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。

かかるその他の構成単位としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって酸非解離性の脂肪族多環式基を含む構成単位(a4)等が挙げられる。

【0122】

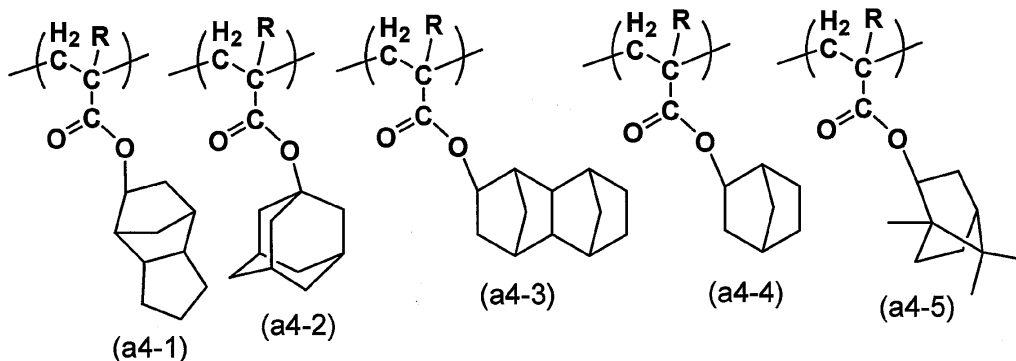
構成単位(a4)において、該多環式基は、たとえば、前記の構成単位(a1)の場合に例示した多環式基と同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特に、トリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。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)で表される構造のものを例示することができる。

【0123】

【化36】



(式中、Rは前記と同じである。)

【0124】

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(a4)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。

【0125】

本発明において、レジスト組成物に含まれる(A)成分は、構成単位(a1)を有する樹脂成分(A1)を含有するものである。

この(A1)成分のなかで好適なものとしては、構成単位(a1)と、構成単位(a2)

10

20

30

40

50

)及び構成単位(a0)からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位とを有する高分子化合物;構成単位(a1)と構成単位(a3)とを有する高分子化合物;構成単位(a1)と、構成単位(a2)及び構成単位(a0)からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位と、構成単位(a3)とを有する高分子化合物などが挙げられる。

かかる高分子化合物として具体的には、構成単位(a1)、(a2)及び(a3)からなる高分子化合物;構成単位(a1)、(a3)及び(a0)からなる高分子化合物;構成単位(a1)、(a2)、(a3)及び(a0)からなる高分子化合物;構成単位(a1)及び(a2)からなる高分子化合物等が例示できる。

【0126】

(A)成分中、(A1)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。

10

【0127】

(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(GPC)によるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではなく、1000~50000が好ましく、1500~30000がより好ましく、2000~20000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

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

20

【0128】

(A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

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

各構成単位を誘導するモノマーは、市販のものを用いてもよく、公知の方法を利用して合成してもよい。

30

【0129】

本発明において、レジスト組成物は、(A)成分として前記(A1)成分に該当しない、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が増大する基材成分を併用してもよい。

前記(A1)成分に該当しない基材成分としては、特に限定されず、化学増幅型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの、たとえば、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン(PHS)系樹脂等のベース樹脂、低分子化合物成分などから適宜選択して用いることができる。

低分子化合物成分としては、たとえば、分子量が500以上4000未満であって、上述の(A1)成分の説明で例示したような酸解離性基と親水性基とを有する低分子化合物が挙げられる。当該低分子化合物として具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物における水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性基で置換されたもの等が挙げられる。

40

【0130】

(A)成分中の(A1)成分の割合は、(A)成分の総質量に対し、25質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましく、75質量%がさらに好ましく、100質量%であってもよい。該割合が25質量%以上であると、高解像性で、矩形性のより高い良好な形状のレジストパターンが形成されやすくなる。

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。

【0131】

50

< (B) 成分 >

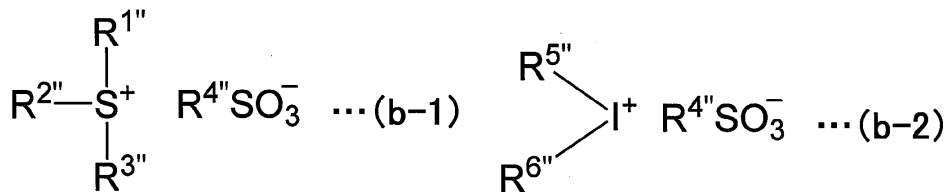
本発明において、レジスト組成物に含まれる酸発生剤成分 (B) は、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

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

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

【 0 1 3 2 】

【 化 3 7 】



10

20

[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。式 (b - 1) における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか二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。 $\text{R}^{4''}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。]

【 0 1 3 3 】

式 (b - 1) 中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか二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。

30

また、リソグラフィ特性とレジストパターン形状がより向上することから、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2つ以上がアリール基であることがより好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが特に好ましい。

【 0 1 3 4 】

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、炭素数 6 ~ 20 の無置換のアリール基；該無置換のアリール基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、オキソ基 (= O)、アリール基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{6'}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7'}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{8'}$ 等で置換された置換アリール基等が挙げられる。 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{8'}$ は、それぞれ、炭素数 1 ~ 25 の直鎖状、分岐鎖状若しくは炭素数 3 ~ 20 の環状の飽和炭化水素基、又は、炭素数 2 ~ 5 の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基である。

40

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ において、無置換の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。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ の置換アリール基における置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

50

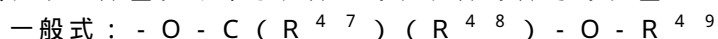
置換アリール基における置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基であることが最も好ましい。

置換アリール基における置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

置換アリール基における置換基としてのアリール基としては、前記 R¹ ~ R³ のアリール基と同様のものが挙げられ、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

【0135】

置換アリール基におけるアルコキシアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R⁴⁷、R⁴⁸はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、R⁴⁹はアルキル基である。]で表される基が挙げられる。

R⁴⁷、R⁴⁸において、アルキル基の炭素数は好ましくは 1 ~ 5 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。

R⁴⁷、R⁴⁸は、少なくとも一方が水素原子であることが好ましい。特に、一方が水素原子であり、他方が水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

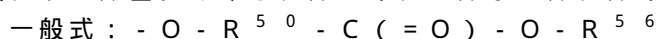
R⁴⁹のアルキル基としては、好ましくは炭素数が 1 ~ 15 であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R⁴⁹における直鎖状、分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。

R⁴⁹における環状のアルキル基としては、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。具体的には炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されているもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。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。

【0136】

置換アリール基におけるアルコキシカルボニルアルキルオキシ基としては、たとえば、



[式中、R⁵⁰は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基であり、R⁵⁶は第 3 級アルキル基である。]で表される基が挙げられる。

R⁵⁰における直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基などが挙げられる。

R⁵⁶における第 3 級アルキル基としては、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、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-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-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-アダマンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロペンチル)-1-メチルペンチル基；1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルプロピル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルブチル基、1-(1-シクロヘキシル)-1-メチルペンチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキ

10

20

30

40

50

シル基などが挙げられる。

さらに、前記一般式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$ における R^{56} を、 $R^{56'}$ で置き換えた基も挙げられる。 $R^{56'}$ は、水素原子、アルキル基、フッ素化アルキル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族環式基である。

$R^{56'}$ におけるアルキル基は、前記 R^{49} のアルキル基と同様のものが挙げられる。 $R^{56'}$ におけるフッ素化アルキル基は、前記 R^{49} のアルキル基中の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

$R^{56'}$ における、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族環式基としては、ヘテロ原子を含まない脂肪族環式基、環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基、脂肪族環式基中の水素原子がヘテロ原子に置換されたもの等が挙げられる。

10

$R^{56'}$ について、ヘテロ原子を含まない脂肪族環式基としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの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。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挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。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。

$R^{56'}$ について、環構造中にヘテロ原子を含む脂肪族環式基として具体的には、後述の式(L1)~(L6)、(S1)~(S4)で表される基等が挙げられる。

$R^{56'}$ について、脂肪族環式基中の水素原子がヘテロ原子に置換されたものとして具体的には、脂肪族環式基中の水素原子が酸素原子(=O)に置換されたもの等が挙げられる。

20

【0137】

$-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ における $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ は、それぞれ、炭素数1~25の直鎖状、分岐鎖状若しくは炭素数3~20の環状の飽和炭化水素基、又は、炭素数2~5の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基である。

直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基は、炭素数1~25であり、炭素数1~15であることが好ましく、4~10であることがより好ましい。

直鎖状の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

30

分岐鎖状の飽和炭化水素基としては、第3級アルキル基を除き、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

40

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状または分岐鎖状の飽和炭化水素基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ における炭素数3~20の環状の飽和炭化水素基としては、多環式基、単環式基のいずれでもよく、例えば、モノシクロアルカンから1個の水素原子を

50

除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタ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等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該環状の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該環状のアルキル基が有する環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該環状のアルキル基が有する環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記モノシクロアルカンまたはポリシクロアルカン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複素シクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。また、前記環の構造中にエステル結合(-C(=O)-O-)を有していてもよい。具体的には、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基等のラクトン含有単環式基や、ラクトン環を有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基等のラクトン含有多環式基等が挙げられる。

後者の例における置換基としては、上述した直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有してもよい置換基として挙げたものと同様のもの、低級アルキル基等が挙げられる。

また、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ は、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。

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合せとしては、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。

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ における直鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ における分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

該直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族不飽和炭化水素基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

$R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ においては、上記のなかでも、リソグラフィー特性、レジストパターン形状が良好であることから、炭素数1~15の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、又は炭素数3~20の環状の飽和炭化水素基が好ましい。

【0138】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアリール基としては、それぞれ、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

【0139】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアルキル基としては、たとえば、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。なかでも、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、デシル基等が挙げられ、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。

【0140】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアルケニル基としては、たとえば、炭素数2~10であることが好ましく、2~5がより好ましく、2~4がさらに好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

【0141】

$R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のうち、いずれか二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

10

20

30

40

50

環を形成していることが特に好ましい。

R¹ ~ R³ のうち、いずれか二つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの1つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記 R¹ ~ R³ のアリール基と同様のものが挙げられる。

【0142】

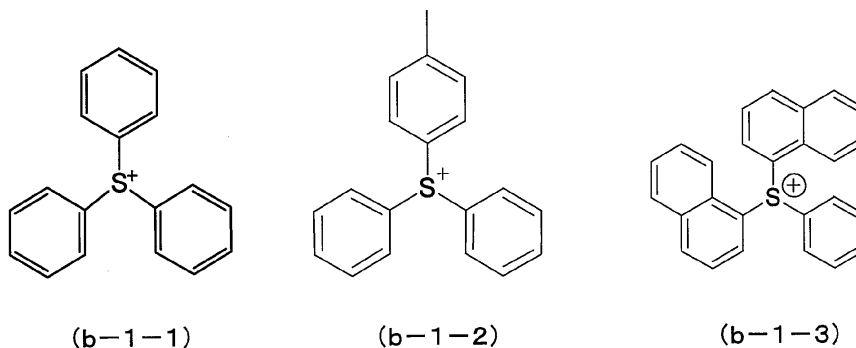
前記式 (b-1) で表される化合物におけるカチオン部の具体例としては、たとえば、トリフェニルスルホニウム、(3,5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-アダマントキシメチルオキシ)-3,5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-アダマントキシメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3,5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-(2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)-3,5-ジメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウム、モノフェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルモノメチルスルホニウム、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウム、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウム、ジ(1-ナフチル)フェニルスルホニウム、1-フェニルテトラヒドロチオフェニウム、1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオフェニウム、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、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、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、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、1-フェニルテトラヒドロチオピラニウム、1-(4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウム、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、1-(4-メチルフェニル)テトラヒドロチオピラニウム等が挙げられる。

【0143】

また、前記式 (b-1) で表される化合物におけるカチオン部のなかで好適なものとして、具体的には以下に示すものが挙げられる。

【0144】

【化38】



【0145】

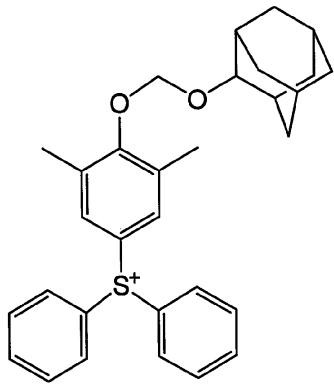
10

20

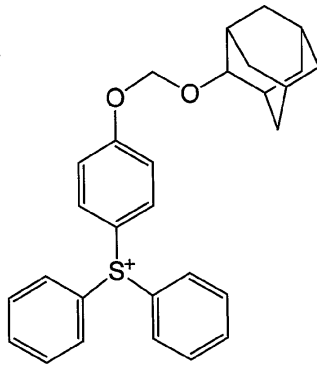
30

40

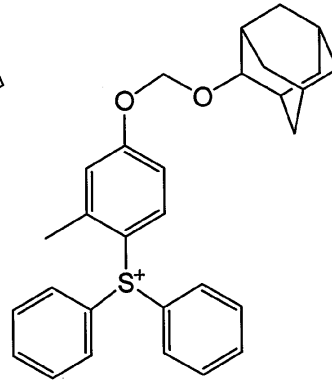
【化 3 9】



(b-1-4)



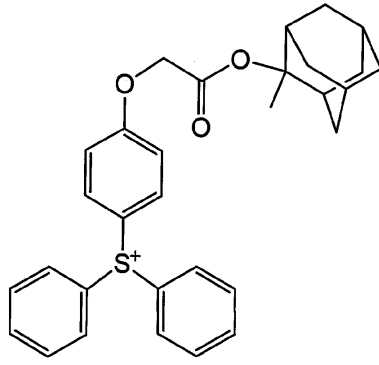
(b-1-5)



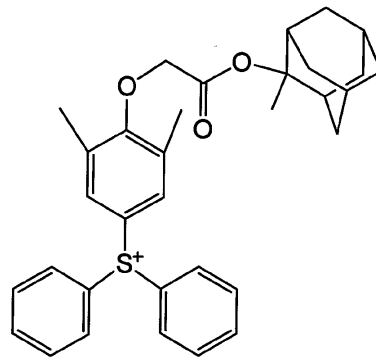
(b-1-6)

【 0 1 4 6 】

【化 4 0】

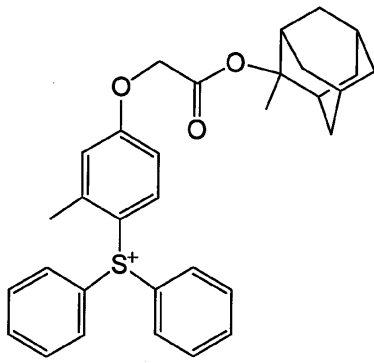


(b-1-7)

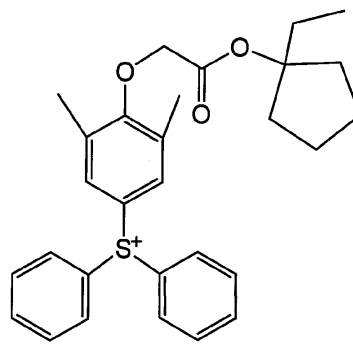


(b-1-8)

10

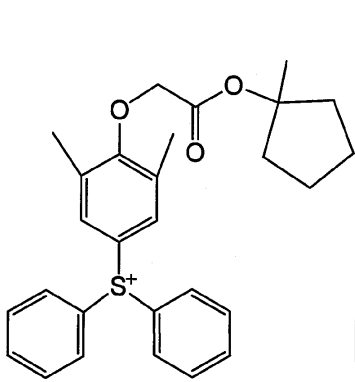


(b-1-9)

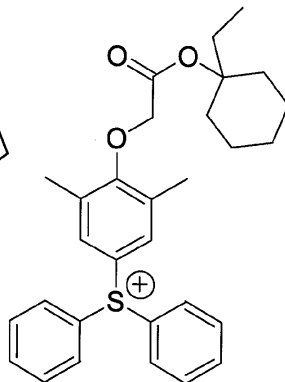


(b-1-10)

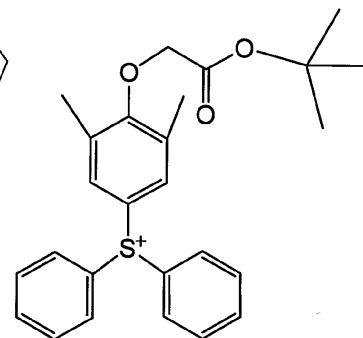
20



(b-1-11)



(b-1-12)



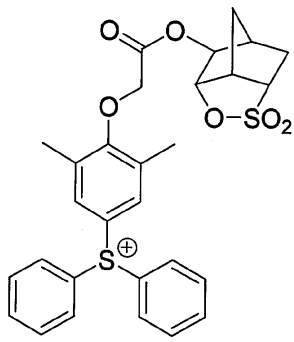
(b-1-13)

30

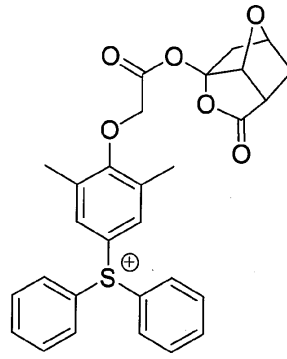
【 0 1 4 7】

40

【化 4 1】

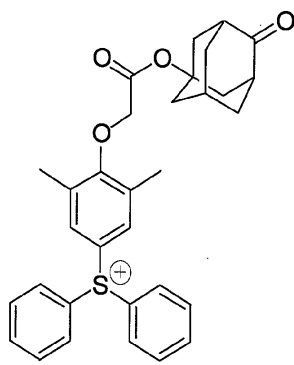


(b-1-14)

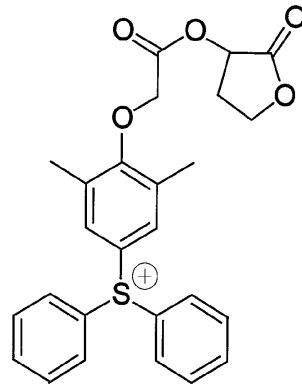


(b-1-15)

10

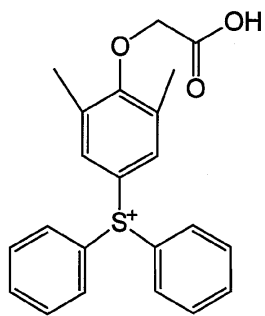


(b-1-16)

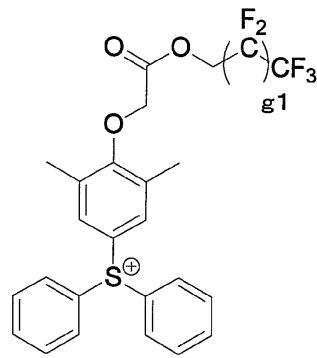


(b-1-17)

20



(b-1-18)



(b-1-19)

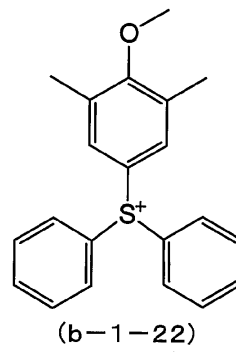
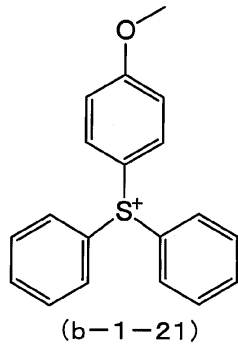
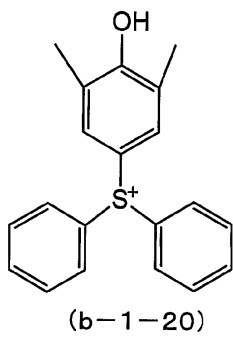
30

[式中、g 1 は繰返し数を示し、1 ~ 5 の整数である。]

【 0 1 4 8 】

40

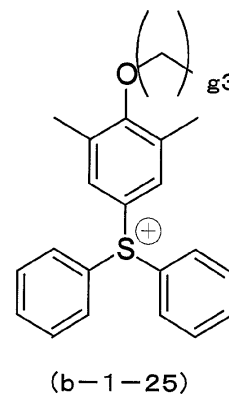
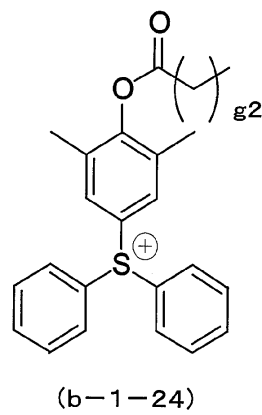
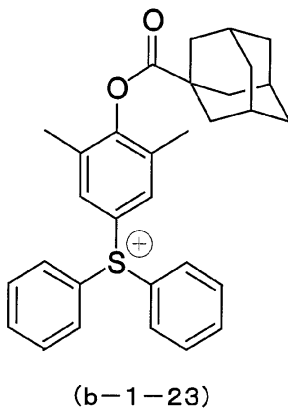
【化42】



10

【0149】

【化43】

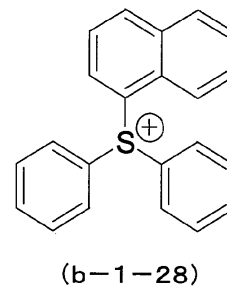
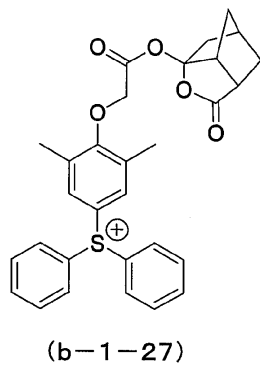
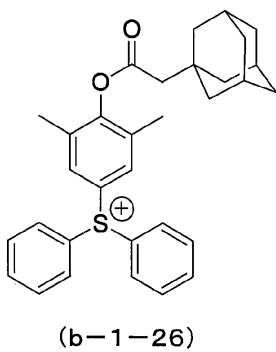


20

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

【0150】

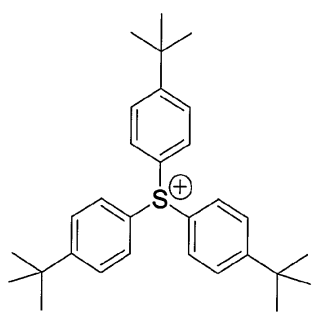
【化44】



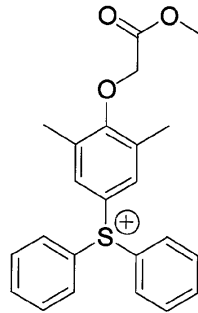
40

【0151】

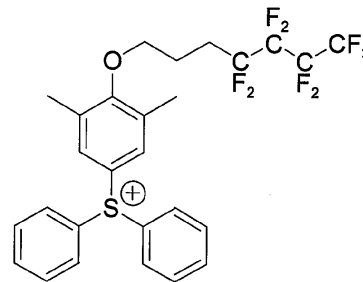
【化45】



(b-1-29)



(b-1-30)

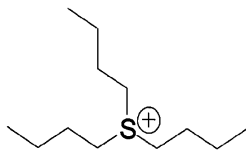


(b-1-31)

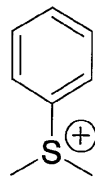
10

【0152】

【化46】



(b-1-32)



(b-1-33)

20

【0153】

前記式 (b-1) 中、R⁴ は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

R⁴ におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基は、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。

30

前記環状のアルキル基としては、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。

R⁴ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合 (ハロゲン化率 (%)) が、10 ~ 100 % であることが好ましく、50 ~ 100 % であることが好ましく、100 % が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるため好ましい。

40

前記 R⁴ におけるアリール基は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。

前記 R⁴ におけるアルケニル基は、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基であることが好ましい。

前記 R⁴ において、「置換基を有していてもよい」とは、前記のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部もしくは全部が置換基 (水素原子以外の他の原子または基) で置換されていてもよいことを意味する。

R⁴ における置換基の数は、1 つであってもよく、2 つ以上であってもよい。

【0154】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式: X^b - Q

50

¹ - [式中、Q¹は酸素原子を含む2価の連結基であり、X^bは置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。]で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、R⁴において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0155】

X^b - Q¹ - で表される基において、Q¹は、酸素原子を含む2価の連結基である。

Q¹は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

該組み合わせとしては、たとえば、-R^{9 1}-O-、-R^{9 2}-O-C(=O)-、-C(=O)-O-R^{9 3}-O-C(=O)- (式中、R^{9 1}～R^{9 3}はそれぞれ独立にアルキレン基である。)等が挙げられる。

R^{9 1}～R^{9 3}におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基[-CH₂-]; -CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-等のアルキルメチレン基; エチレン基[-CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-等のアルキルエチレン基; トリメチレン基(n-プロピレン基)[-CH₂CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-等のアルキルトリメチレン基; テトラメチレン基[-CH₂CH₂CH₂CH₂-]; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-等のアルキルテトラメチレン基; ペンタメチレン基[-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-]等が挙げられる。

Q¹としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、-R^{9 1}-O-、-R^{9 2}-O-C(=O)-または-C(=O)-O-R^{9 3}-O-C(=O)-が好ましい。

【0156】

X^b - Q¹ - で表される基において、X^bの炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

【0157】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水素基の炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

【0158】

10

20

30

40

50

該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール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、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

10

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

20

【0159】

X^bにおける脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

X^bにおいて、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

X^bにおける「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。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。

30

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-(Hがアルキル基、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-等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、たとえばアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、シアノ基等が挙げられる。

40

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

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

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

【0160】

50

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族環式基）が好ましい。

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

10

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

【0161】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

20

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【0162】

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。

具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；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が挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

30

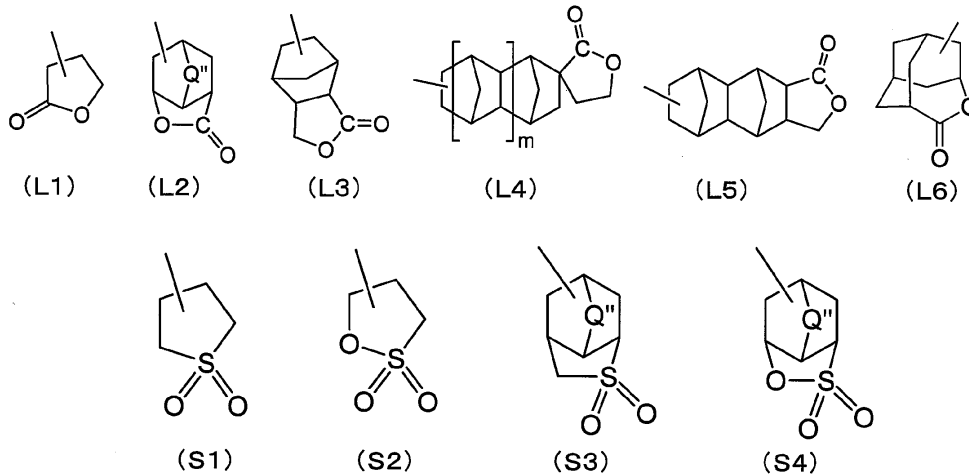
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)～(L6)、(S1)～(S4)で表される基等が挙げられる。

40

【0163】

【化47】



10

[式中、 Q'' は炭素数1～5のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-R^{94}$ または $-S-R^{95}$ であり、 R^{94} および R^{95} はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基であり、 m は0または1の整数である。]

【0164】

式中、 Q'' 、 R^{94} および R^{95} におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記 R^9 20
 $1 \sim R^9$ におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記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特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0165】

上記のなかでも、かかる X^b としては、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。 30

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

置換基を有していてもよい脂肪族環式基としては、置換基を有していてもよい多環式の脂肪族環式基が好ましい。該多環式の脂肪族環式基としては、前記ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記(L2)～(L5)、(S3)～(S4)で表される基等が好ましい。

【0166】

また、 X^b は、リソグラフィ特性、レジストパターン形状がより向上することから、極性部位を有するものが特に好ましい。 40

極性部位を有するものとしては、たとえば、上述した X^b の脂肪族環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基、すなわち、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等、で置換されたものが挙げられる。

【0167】

上記のなかでも、 $R^{4''}$ は、置換基として X^b-Q^1- を有することが好ましい。この場合、 $R^{4''}$ としては、 $X^b-Q^1-Y^1-$ [式中、 Q^1 および X^b は前記と同じであり 50

、Y¹は置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1～4のフッ素化アルキレン基である。]で表される基が好ましい。

X^b-Q¹-Y¹-で表される基において、Y¹のアルキレン基としては、前記Q¹で挙げたアルキレン基のうち炭素数1～4のものと同様のものが挙げられる。

Y¹のフッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基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。

Y¹として、具体的には、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、
 -CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₃)-、-C(CF₃)₂-、-CF₂
 CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CF
 2-、-CF(CF₃)CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF(CF₂ 10
 CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₂CF₃)-、-C(CF₃)(CF₂CF₃)
 -；-CHF-、-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂-
 、-CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₂CF₃)-、-C(CH₃)(CF₃)-
 、-CH₂CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂CF₂-、-CH(CF₃)C
 H₂CH₂-、-CH₂CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₃)CH(CF₃)-、
 -C(CF₃)₂CH₂-；-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、
 -CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂
 CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH
 2-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂
 CH₃)CH₂-、-CH(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₃) 20
 -等が挙げられる。

【0168】

Y¹としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₃)CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF(CF₂CF₃)CF₂-；-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-等を挙げることができる。 30

これらの中でも、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、又はCH₂CF₂CF₂-が好ましく、-CF₂-、-CF₂CF₂-又は-CF₂CF₂CF₂-がより好ましく、-CF₂-が特に好ましい。

【0169】

前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。 40

【0170】

前記式(b-2)中、R⁵”～R⁶”は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基又はアルケニル基を表す。

また、リソグラフィー特性とレジストパターン形状がより向上することから、R⁵”～R⁶”のうち、少なくとも1つはアリール基であることが好ましく、R⁵”～R⁶”のいずれもアリール基であることがより好ましい。

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

R⁵”～R⁶”のアルキル基としては、R¹”～R³”のアルキル基と同様のものが挙げられる。 50

R⁵ " ~ R⁶ " のアルケニル基としては、R¹ " ~ R³ " のアルケニル基と同様のものが挙げられる。

これらの中でも、R⁵ " ~ R⁶ " は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

前記式 (b - 2) で表される化合物におけるカチオン部の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウム等が挙げられる。

前記式 (b - 2) 中の R⁴ " としては、上記式 (b - 1) における R⁴ " と同様のものが挙げられる。

【 0 1 7 1 】

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

10

20

30

40

50

ルオロブタンスルホネート；1 - (4 - メチルフェニル) テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

【0172】

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、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、1 - アダマンタンスルホネート、2 - ノルボルナンスルホネート等のアルキルスルホネート；d - カンファー - 10 - スルホネート、ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート等のスルホネートにそれぞれ置き換えたオニウム塩も用いることができる。

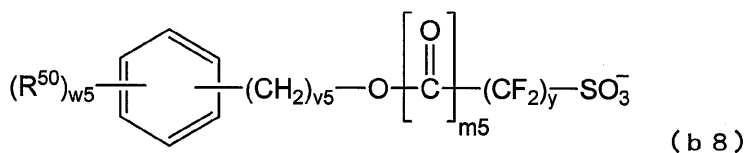
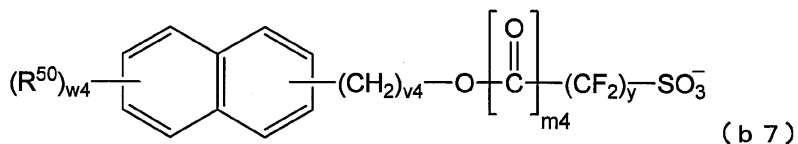
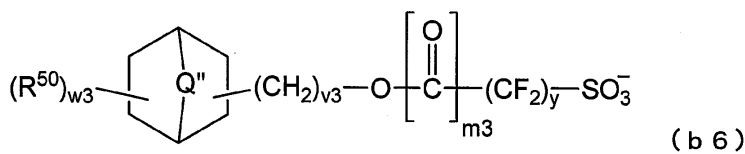
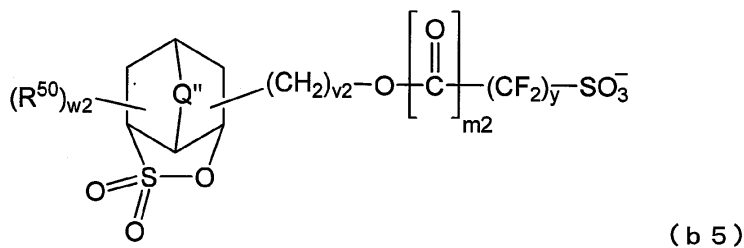
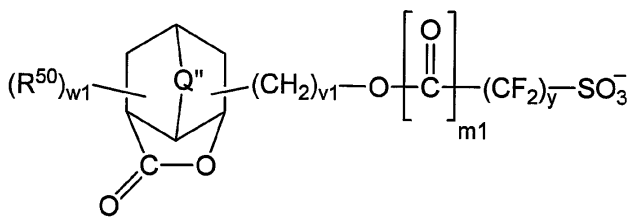
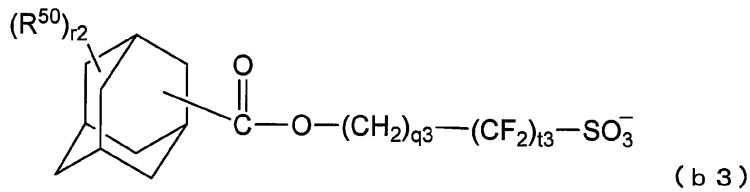
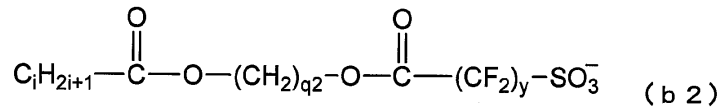
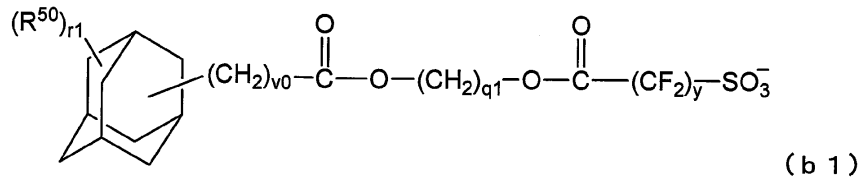
10

【0173】

また、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記式 (b1) ~ (b8) のいずれかで表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0174】

【化 4 8】



[式中、 y は 1 ~ 3 の整数であり、 $q_1 \sim q_2$ はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、 q_3 は 1 ~ 12 の整数であり、 t_3 は 1 ~ 3 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 i は 1 ~ 20 の整数であり、 R^{50} は置換基であり、 $m_1 \sim m_5$ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $v_0 \sim v_5$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_5$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 Q'' は前記と同じである。]

【 0 1 7 5 】

R^{50} の置換基としては、前記 X^b において、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げ

10

20

30

40

50

られる。

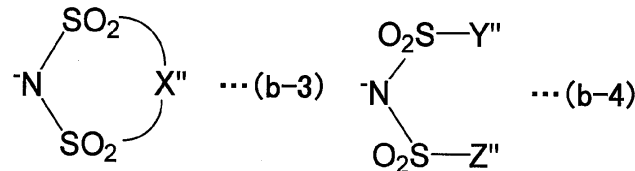
R^{50} に付された符号 ($r1 \sim r2$ 、 $w1 \sim w5$) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^{50} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0176】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部 ($R^{4''} SO_3^-$) 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 (カチオン部は前記式 (b-1) 又は (b-2) におけるカチオン部と同様)。

【0177】

【化49】



[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。]

【0178】

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いほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 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。

【0179】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部 ($R^{4''} SO_3^-$) を、 $R^a - COO^-$ [式中、 R^a はアルキル基又はフッ素化アルキル基である。] 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 (カチオン部は前記式 (b-1) 又は (b-2) におけるカチオン部と同様)。

前記式中、 R^a としては、前記 $R^{4''}$ と同様のものが挙げられる。

上記「 $R^a - COO^-$ 」の具体例としては、たとえばトリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1-アダマンタンカルボン酸イオン等が挙げられる。

【0180】

また、オニウム塩系酸発生剤として、下記一般式 (b-5) 又は (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を用いることもできる。

【0181】

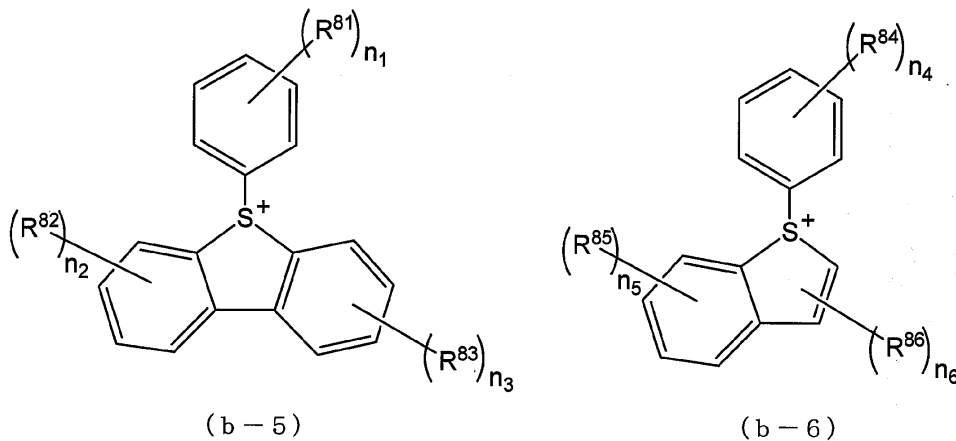
10

20

30

40

【化50】



10

〔式中、 $R^{81} \sim R^{86}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数である。〕

【0182】

$R^{81} \sim R^{86}$ 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。

20

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

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

$R^{81} \sim R^{86}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{81} \sim R^{86}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

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

30

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。

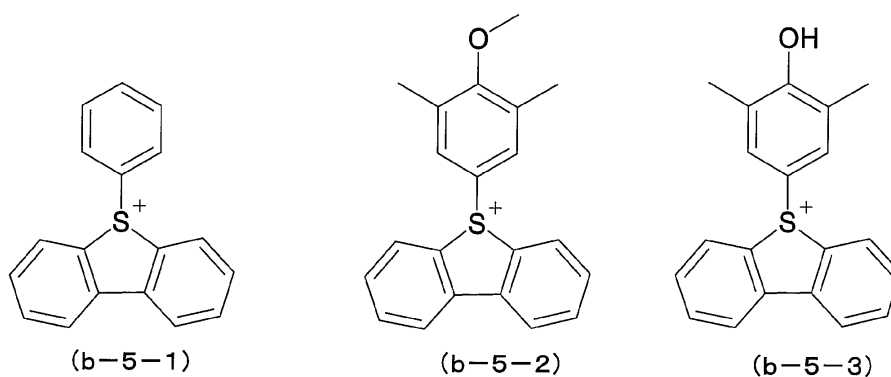
【0183】

前記式 (b-5) 又は式 (b-6) で表されるカチオンの好適なものとしては、たとえば以下に示すもの等が挙げられる。

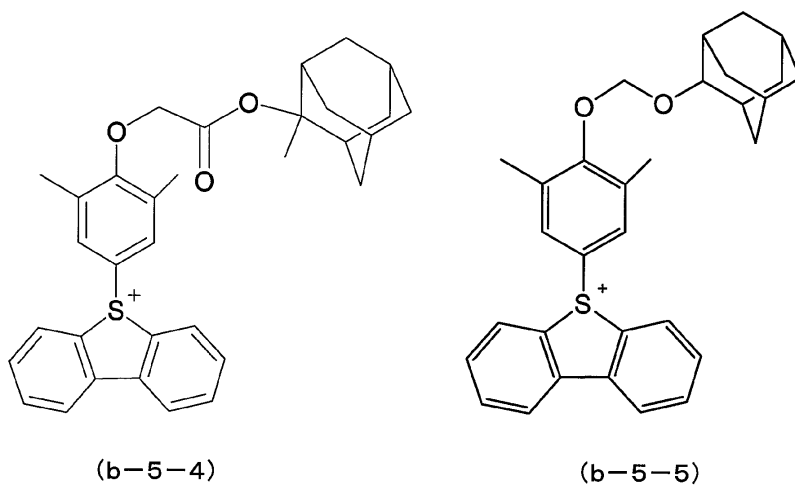
【0184】

40

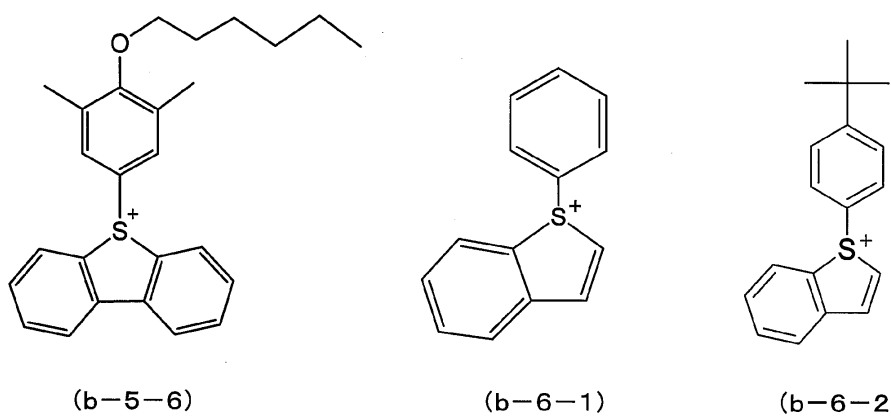
【化 5 1】



10



20



30

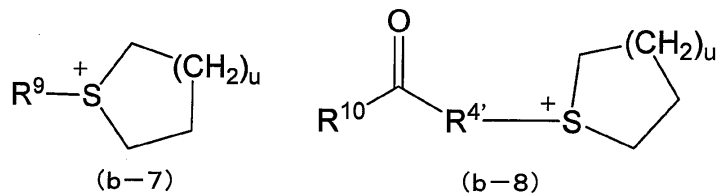
40

【0185】

さらに、下記の一般式 (b - 7) 又は一般式 (b - 8) 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を用いることもできる。

【0186】

【化52】



【0187】

式 (b-7)、(b-8) 中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。この置換基としては、上記 $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のアリール基についての説明のなかで例示した置換アリール基における置換基 (アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基 (=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$ 、前記一般式： $-O-R^{50}-C(=O)-O-R^{56}$ 中の R^{56} を $R^{56'}$ で置き換えた基等) と同様である。

10

$R^{4'}$ は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基である。

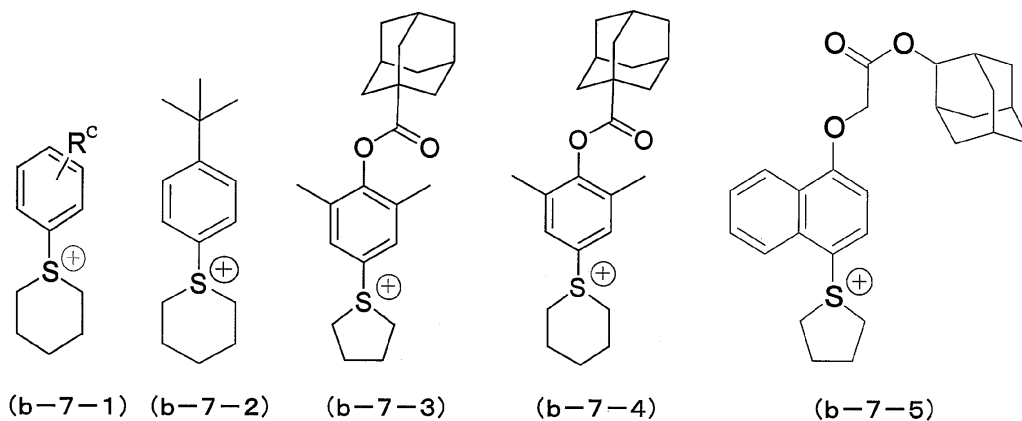
u は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

前記式 (b-7) 又は式 (b-8) で表されるカチオンの好適なものとしては、たとえば以下に示すもの等が挙げられる。式中、 R^c は、上記置換アリール基についての説明のなかで例示した置換基 (アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基、アルコキシカルボニルアルキルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基 (=O)、アリール基、 $-C(=O)-O-R^{6'}$ 、 $-O-C(=O)-R^{7'}$ 、 $-O-R^{8'}$) である。

20

【0188】

【化53】

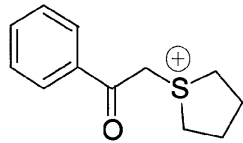


30

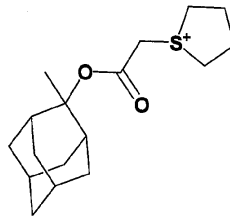
【0189】

40

【化54】



(b-8-1)



(b-8-2)

10

【0190】

式(b-5)~(b-8)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($R^4-SO_3^-$)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、前記式(b1)~(b8)のいずれかで表されるアニオン等が挙げられる。

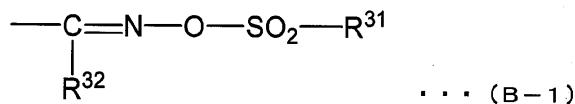
【0191】

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(露光)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

【0192】

【化55】



30

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

【0193】

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

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

40

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。

50

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

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。

R³²の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しく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。

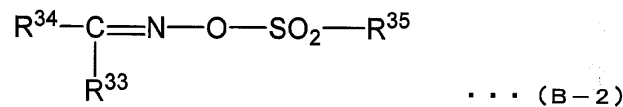
R³²としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0194】

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。

【0195】

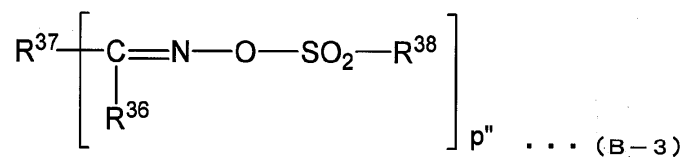
【化56】



[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。]

【0196】

【化57】



[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 価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。]

【0197】

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。

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。

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 (fluorenyl) 基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を 1 つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換

10

20

30

40

50

されたヘテロアリーール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{3 4}のアリーール基は、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よい。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。

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。

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。

【0198】

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

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

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

p"は、好ましくは2である。

【0199】

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

10

20

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。

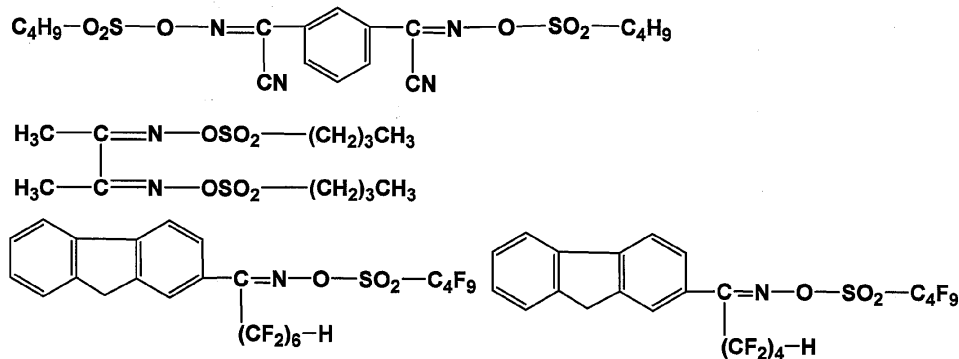
10

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。

【0200】

【化58】



20

30

【0201】

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

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

40

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

【0202】

50

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

レジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.5~60質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましく、1~40質量部がさらに好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0203】

本発明において、レジスト組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記の(A)成分と(B)成分に該当しない窒素有機化合物成分(D)(以下「(D)成分」という。)を含有してもよい。

10

(D)成分としては、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記の(B)成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いればよい。たとえば脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられ、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~20であることが好ましい。

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

20

アルキル基、およびヒドロキシアルキル基におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状である場合、その炭素数は2~20であることがより好ましく、2~8であることがさらに好ましい。

該アルキル基が環状である場合(シクロアルキル基である場合)、その炭素数は、3~30であることが好ましく、3~20がより好ましく、3~15がさらに好ましく、炭素数4~12であることが特に好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。該アルキル基は単環式であってもよく、多環式であってもよい。具体的には、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、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等を例示できる。前記モノシクロアルカンとして、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、前記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。

30

前記アルキルアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミンが挙げられる。

40

前記アルキルアルコールアミンの具体例としては、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рилジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等が挙げられる。

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。

50

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

その他の脂肪族アミンとして、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチルアミン等が挙げられる。

10

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。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

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

【0204】

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

20

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

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

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

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

30

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-j-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。

【0205】

40

本発明において、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。

【0206】

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

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるのであればよく、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。

50

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体 [これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) が好ましい]；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル (EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤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 (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、シクロヘキサノン、ELが好ましい。

20

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比 (質量比) は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。たとえば極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。また、極性溶剤としてPGMEおよびシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA:(PGME+シクロヘキサノン)の質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さら

30

に好ましくは3:7~7:3である。また、(S)成分として、その他には、PGMEA、EL、または前記PGMEAと極性溶剤との混合溶媒と、 γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

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

【0207】

本発明のレジストパターン形成方法によれば、ポジ型現像プロセスにより、微細なレジストパターンを良好なリソグラフィ特性にて安定に形成できる。

40

本発明のレジストパターン形成方法においては、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a1) を有する樹脂成分 (A1) を含有するレジスト組成物と、極性有機溶剤を含有する現像液と、を組み合わせたポジ型現像プロセスが用いられる。

該レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部では、構成単位 (a1) における酸分解性基が酸の作用により分解して極性基を生じる。これにより、現像の際、樹脂成分 (A1) と現像液との親和性が高まることで、レジスト膜の露光部が溶解、除去されて解像する、と推測される。加えて、露光部と未露光部とのコントラストが良好に得られやすいことで、ラフネスが低減されやすい等、リソグラフィ特性が向上する。また、本発明においては、極性有機溶剤を含有する現像液が用いられている。極性有機溶剤はその表面張力が水に比べて小さいため、アルカリ水溶液と異なり、

50

レジストパターンの膨潤や倒れの発生が抑制され、レジストパターンが安定に形成される。

【実施例】

【0208】

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

本実施例では、化学式(1)で表される単位を「化合物(1)」と記載し、他の式で表される化合物についても同様に記載する。

【0209】

〔(A1)成分合成例1：高分子化合物(1)の合成〕

10

温度計、還流管及び窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコ内で、10.00g(58.77mmol)の化合物(1)と、29.42g(117.54mmol)の化合物(2)と、4.63g(19.59mmol)の化合物(3)とを56.60gのメチルエチルケトン(MEK)に溶解させた。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)22.52mmolを添加し溶解させた。

これを、80 に加熱した30.70gのMEKに、窒素雰囲気下、4時間かけて滴下した。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。

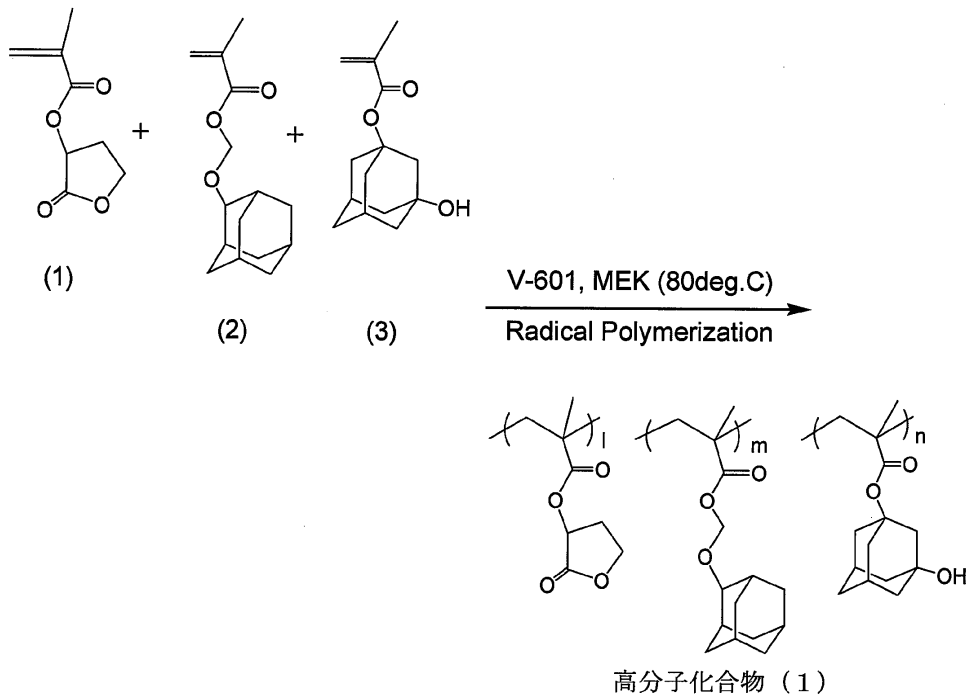
得られた反応重合液を、大量のメタノールに滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉末をろ別し、メタノールにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物(1)26.4gを得た。

20

この高分子化合物(1)について、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は8300であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.96であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ¹³C-NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は1/m/n=30.8/53.7/15.5であった。

【0210】

【化59】



30

40

【0211】

〔(A1)成分合成例2～18：高分子化合物(2)～(18)の合成〕

高分子化合物(2)～(18)は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記

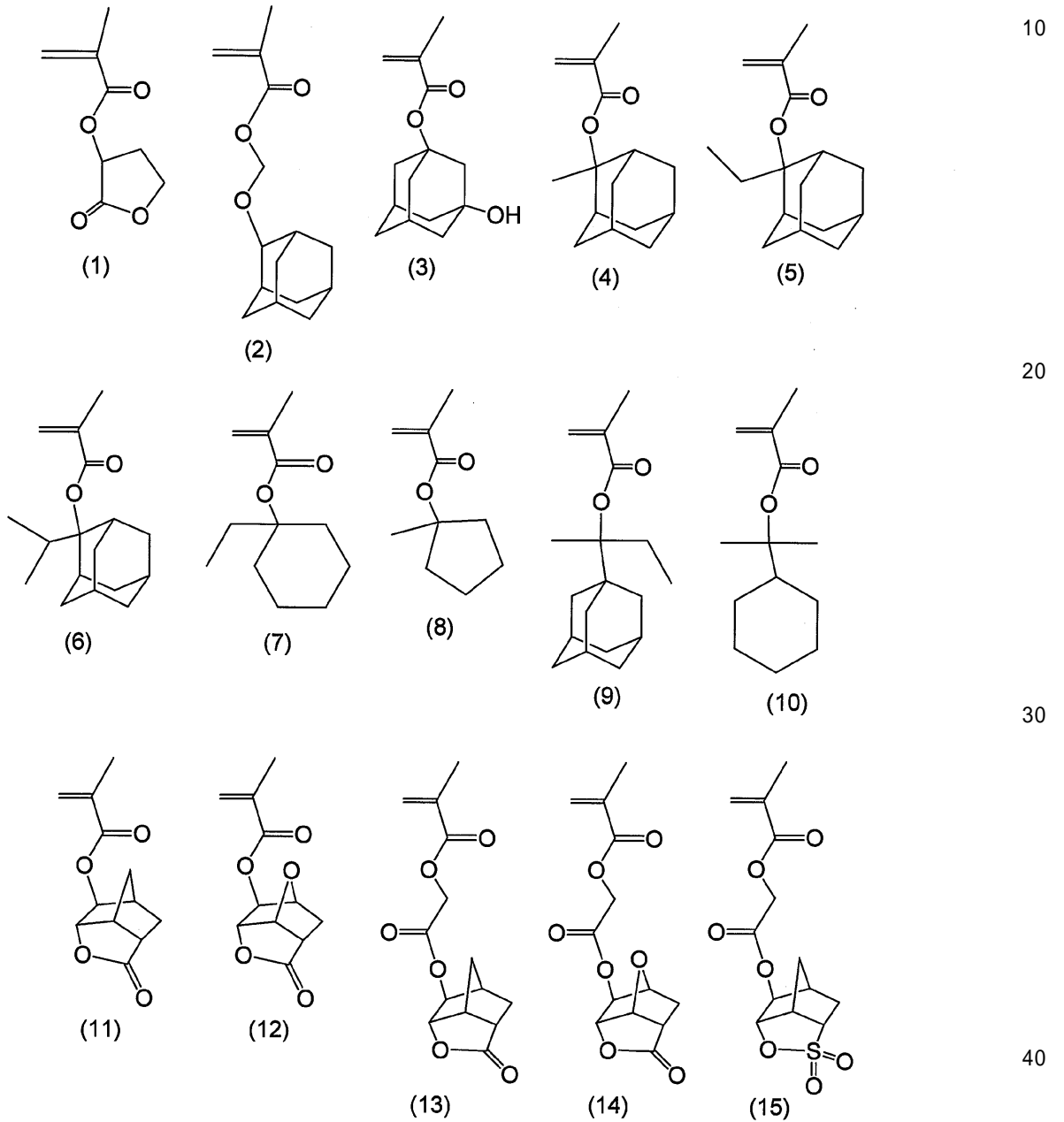
50

化合物(1)~(15)を所定のモル比で用いた以外は、上記(A1)成分合成例1と同様の方法により合成した。

各高分子化合物について、各構成単位を誘導する化合物、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ^{13}C -NMR)により求めた共重合組成比、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量、及び分子量分散度(Mw/Mn)を表1に示す。

【0212】

【化60】



【0213】

【表 1】

	各構成単位を誘導する化合物	共重合組成比	Mw	Mw/Mn
高分子化合物1	(1)/(2)/(3)	30.8/53.7/15.5	8300	1.96
高分子化合物2	(1)/(4)/(3)	30.2/58.2/11.6	7900	1.64
高分子化合物3	(11)/(4)/(3)	30.1/57.5/12.4	7400	1.62
高分子化合物4	(12)/(4)/(3)	30.3/57.8/11.9	7500	1.62
高分子化合物5	(13)/(4)/(3)	32.4/57.0/10.6	8200	1.63
高分子化合物6	(14)/(4)/(3)	31.0/58.1/10.9	8200	1.65
高分子化合物7	(15)/(4)/(3)	30.4/58.4/11.2	7800	1.60
高分子化合物8	(15)/(5)/(3)	31.1/57.8/11.1	7400	1.59
高分子化合物9	(15)/(6)/(3)	32.4/56.7/10.9	7500	1.63
高分子化合物10	(15)/(6)/(3)	41.9/42.5/15.6	7200	1.61
高分子化合物11	(15)/(7)/(3)	31.7/57.2/11.1	8000	1.65
高分子化合物12	(1)/(6)/(5)/(3)	31.4/42.1/6.5/20.0	8600	1.66
高分子化合物13	(15)/(6)/(5)/(3)	30.6/43.5/5.4/20.5	8400	1.67
高分子化合物14	(1)/(15)/(6)/(4)/(3)	10.4/20.5/40.2/15.2/13.7	8900	1.65
高分子化合物15	(1)/(15)/(6)/(5)/(3)	10.3/20.4/40.8/15.0/13.5	8500	1.65
高分子化合物16	(1)/(15)/(6)/(8)/(3)	10.7/19.8/40.5/14.8/14.2	8400	1.63
高分子化合物17	(1)/(15)/(6)/(7)/(3)	10.9/19.4/40.7/14.9/14.1	8200	1.61
高分子化合物18	(1)/(15)/(9)/(10)/(3)	10.1/19.0/42.3/15.2/13.4	8000	1.58

10

20

30

【0214】

<レジスト組成物の調製>

表 2 に示す各成分を混合、溶解してレジスト組成物(1)~(18)をそれぞれ調製した。

40

【0215】

【表 2】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	(S)成分	
レジスト組成物(1)	(A)-1 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(2)	(A)-2 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(3)	(A)-3 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(4)	(A)-4 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(5)	(A)-5 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(6)	(A)-6 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(7)	(A)-7 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(8)	(A)-8 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(9)	(A)-9 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(10)	(A)-10 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(11)	(A)-11 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(12)	(A)-12 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(13)	(A)-13 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(14)	(A)-14 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(15)	(A)-15 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(16)	(A)-16 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(17)	(A)-17 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]
レジスト組成物(18)	(A)-18 [100]	(B)-1 [6.7]	(B)-2 [2.6]	(D)-1 [0.6]	(E)-1 [0.75]	(S)-1 [1590]	(S)-2 [1060]

10

20

30

【0216】

表 2 中、[] 内の数値は配合量（質量部）であり、各略号はそれぞれ以下の意味を有する。

(A) - 1 ~ (A) - 18 : 前記の高分子化合物(1) ~ 高分子化合物(18)。

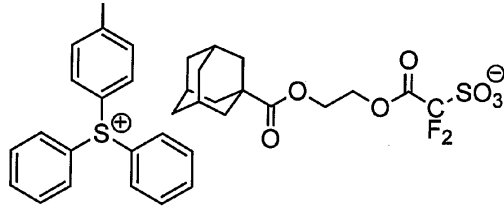
(B) - 1 : 下記化学式(B) - 1 で表される化合物。

(B) - 2 : 下記化学式(B) - 2 で表される化合物。

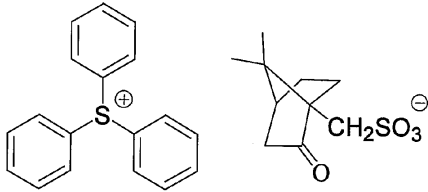
【0217】

40

【化61】



... (B) - 1



... (B) - 2

10

【0218】

(D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

(E) - 1 : サリチル酸。

(S) - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

(S) - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル。

【0219】

< ポジ型現像によるレジストパターン形成 >

(実施例 1 ~ 21、比較例 1 ~ 5)

有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、プリューワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチのシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で、205で60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

該有機系反射防止膜上に、上記で調製したレジスト組成物を、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で、表3~7に示す各ベーク温度(PAB,)で60秒間のプレベーク(PAB)を行い、乾燥することにより、膜厚140nmのレジスト膜を形成した。

30

次に、該レジスト膜に対して、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製; NA(開口数)=0.60、2/3 Annular)により、ライン幅160nm/ピッチ320nmのラインアンドスペースパターン(LSパターン)をターゲットとするフォトマスク(6%ハーフトーン)を介して、前記レジスト膜に対してArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射した。

そして、表3~7に示す各ベーク温度(PEB,)で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行い、表3~7に示す現像液をそれぞれ用いて、23で60秒間の現像を行った。その後、比較例の場合のみ、純水を用いて23で60秒間水リンスし、振り切り乾燥をそれぞれ行った。

その結果、いずれの例においても、レジスト膜の露光部が溶解、除去されて、幅160nmのラインが等間隔(ピッチ320nm)に配置されたLSパターンが形成された。該LSパターンが形成される最適露光量Eop(mJ/cm²)を表3~7に示した。

40

表中、MeOHはメタノール、EtOHはエタノール、IPAはイソプロピルアルコール、TMAHは2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(商品名: NMD-3、東京応化工業(株)製)をそれぞれ意味する。

【0220】

[LWR(ラインワイズラフネス)の評価]

前記Eopで形成されたライン幅160nm、ピッチ320nmのLSパターンにおいて、測長SEM(走査型電子顕微鏡、加速電圧800V、商品名: S-9380、日立製作所社製)により、ライン幅を、ラインの長手方向に400箇所測定し、その結果から標

50

準偏差 (s) の3倍値 (3s) を求め、5箇所 の3s について平均化した値を「LWR (nm)」として算出した。その結果を表3~7に示した。

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

【0221】

[パターン倒れ耐性の評価]

ライン幅160nm、ピッチ320nmをターゲット寸法とするLSパターン形成において、選択的露光における露光時間を次第に長くし、Eopより露光量を大きくしていったときにパターンが倒れる直前のライン幅(解像している限界の寸法)を測定した。その結果を「パターン倒れ(nm)」として表3~7に示した。

【0222】

【表3】

	実施例1	実施例2	比較例1
レジスト組成物	(1)		
現像液	MeOH	EtOH	TMAH
PAB/PEB (°C)	120/100	120/100	120/100
Eop (mJ/cm ²)	25	24	28
LWR (nm)	8.6	10.4	11.3
パターン倒れ (nm)	45.6	40.9	75.5

10

20

【0223】

【表4】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6	比較例3	実施例7	比較例4	実施例8	比較例5
レジスト組成物	(2)				(3)		(4)		(5)	
現像液	MeOH	EtOH	IPA	TMAH	MeOH	TMAH	MeOH	TMAH	MeOH	TMAH
PAB/PEB (°C)	120/120				120/120		120/120		120/120	
Eop (mJ/cm ²)	29	29	31	32	31	36	30	35	26	29
LWR (nm)	9.1	10.2	10.8	12.4	8.2	11.8	8.5	12.4	8.0	10.9
パターン倒れ (nm)	47.9	45.7	44.8	81.1	48.4	82.0	47.1	81.4	47.4	80.3

30

【0224】

【表5】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
レジスト組成物	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
現像液	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
PAB/PEB (°C)	120/120	120/120	120/100	100/85	100/85
Eop (mJ/cm ²)	26	25	24	23	27
LWR (nm)	8.1	7.8	8.3	7.5	8.7
パターン倒れ (nm)	47.8	46.6	46.9	47.0	43.9

40

【0225】

【表 6】

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
レジスト組成物	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
現像液	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
PAB/PEB (°C)	120/100	100/85	100/85	100/90	100/85
Eop (mJ/cm ²)	23	25	22	26	24
LWR (nm)	7.2	7.6	7.3	8.0	7.9
パターン倒れ (nm)	47.8	45.9	47.4	45.8	47.8

10

【0226】

【表 7】

	実施例19	実施例20	実施例21
レジスト組成物	(16)	(17)	(18)
現像液	MeOH	MeOH	MeOH
PAB/PEB (°C)	100/90	100/85	100/85
Eop (mJ/cm ²)	25	24	24
LWR (nm)	7.4	8.3	8.4
パターン倒れ (nm)	46.9	48.0	49.1

20

【0227】

表3～7の結果から、実施例1～21の方法で形成されたレジストパターンは、それぞれ対応する比較例1～5の方法で形成されたレジストパターンに比べて、ラフネスがより低減され、また、パターンが倒れにくいことが分かる。

フロントページの続き

(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

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2010-134239(JP,A)
特開2010-134418(JP,A)
特開2008-292975(JP,A)
特開2010-139996(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/32
G03F 7/039