

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-114336

(P2015-114336A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C08F 220/12 (2006.01)	C08F 220/12	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2013-253651 (P2013-253651)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成25年12月6日 (2013.12.6)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882 弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	堀 洋一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶剤現像ネガ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 溶剤現像ネガ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】 酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分(A)を含有するレジスト組成物であって、基材成分(A)がエーテル含有環式基を有する構成単位(a14)を有する高分子化合物(A1)と、1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位(a13-1)又は該構成単位(a13-1)中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位(a13-2)を有する高分子化合物(A2)と、を有することを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分(A)を含有するレジスト組成物であって、

基材成分(A)がエーテル含有環式基を有する構成単位(a14)を有する高分子化合物(A1)と、

1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位(a13-1)又は該構成単位(a13-1)中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位(a13-2)を有する高分子化合物(A2)と、を有することを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

10

【請求項 2】

前記エーテル含有環式基が、オキシラン含有環式基又はオキセタン含有環式基である、請求項1に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

【請求項 3】

前記高分子化合物(A1)及び(A2)が、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を有する、請求項1又は2に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

【請求項 4】

前記構成単位(a14)が、高分子化合物(A1)を構成する全構成単位の合計に対し、40モル%以下である、請求項1又は2に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物。

【請求項 5】

支持体上に、請求項1～3のいずれか1項に記載の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含む溶剤現像ネガ型レジストパターン形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

30

【0002】

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

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

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

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化(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。

40

【0003】

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

このような要求を満たすレジスト材料として、従来、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化学増幅型レジスト組成物が用いられている。たとえば上記現像液がアルカリ現像液(アルカリ現

50

像プロセス)の場合、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂成分(ベース樹脂)と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用によりベース樹脂の極性が增大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。そのためアルカリ現像することにより、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。一方で、有機溶剤を含む現像液(有機系現像液)を用いた溶剤現像プロセスを適用した場合、ベース樹脂の極性が增大すると相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。このようにネガ型のレジストパターンを形成する溶剤現像プロセスをネガ型現像プロセスとい

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-025723号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

溶剤現像ネガ型プロセスにおいては、露光部がパターンとして残るため、アルカリ現像プロセスに比べて、パターンの膜減りや、エッチング耐性が不足する等の課題があった。

20

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、パターンの膜べりが生じにくく、エッチング耐性にすぐれた溶剤現像ネガ型レジスト組成物、及びレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第一の態様は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分(A)を含有するレジスト組成物であって、基材成分(A)がエーテル含有環式基を有する構成単位(a14)を有する高分子化合物(A1)と、1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位(a13-1)又は該構成単位(a13-1)中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位(a13-2)を有する高分子化合物(A2)と、を有することを特徴とする溶剤現像ネガ型レジスト組成物である。

30

本発明の第二の態様は、支持体上に、前記第一の態様の溶剤現像ネガ型レジスト組成物を用いて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現像してレジストパターンを形成する工程を含む溶剤現像ネガ型レジストパターン形成方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、パターンの膜べりが生じにくく、エッチング耐性にすぐれた溶剤現像ネガ型レジスト組成物、及びレジストパターン形成方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

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

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

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

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で

50

置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

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

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ）のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

アクリル酸エステルは、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基（R）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 β 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、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたアクリル酸エステルを置換アクリル酸エステルとすることがある。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」とすることがある。

「ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体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。

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を有機基で置換したもの、 β 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンのベンゼン環に、水酸基以外の置換基が結合したもの、等が挙げられる。なお、 α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

ヒドロキシスチレンの α 位の水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体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。

「ビニル安息香酸誘導体」とは、ビニル安息香酸の α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子を有機基で置換したもの、 β 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のベンゼン環に、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基が結合したもの、等が挙げられる。なお、 α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体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。

上記 α 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、炭素数1～5のアルキル基（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。

10

20

30

40

50

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

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

「置換基を有していてもよい」と記載する場合、水素原子(-H)を1価の基で置換する場合と、メチレン基(-CH₂-)を2価の基で置換する場合の両方を含む。

10

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【0009】

レジスト組成物

本発明のレジスト組成物は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解性が減少する基材成分(A)を含有するレジスト組成物であって、基材成分(A)がエーテル含有環式基を有する構成単位(a14)を有する高分子化合物(A1)と、1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位(a13-1)又は該構成単位(a13-1)中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位(a13-2)を有する高分子化合物(A2)と、を有することを特徴とする。

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

20

【0010】

<基材成分；(A)成分>

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物を意味する。

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

30

「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

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

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。本明細書および特許請求の範囲において「高分子化合物」は分子量が1000以上の重合体を示す。

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

(A)成分としては、樹脂を用いてもよく、低分子化合物を用いてもよく、これらを併用してもよい。

40

(A)成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するものであってもよく、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少するものであってもよい。

また、本発明において(A)成分は、露光により酸を発生するものであってもよい。

本発明において、(A)成分は、エーテル含有環式基を有する構成単位(a14)を有する高分子化合物(A1)と、1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位(a13-1)又は該構成単位(a13-1)中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位(a13-2)を有する高分子化合物(A2)と、を有する。

【0011】

50

[高分子化合物 (A 1)]

(構成単位 (a 1 4))

本発明のレジスト組成物は、基材成分 (A) がエーテル含有環式基を有する構成単位 (a 1 4) を有する高分子化合物 (A 1) を含有する。本発明において、「エーテル含有環式基」とは、環状の炭化水素の炭素が酸素で置換された構造 (環状エーテル) を含有する環式基を意味する。環状エーテルをひとつ目の環として数え、環状エーテルのみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

構成単位 (a 1 4) 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、エーテル含有環式基としては、3 ~ 7 員環の環状エーテルから水素原子を1つ除いた基、たとえばオキシラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテルから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。本発明において「エーテル含有環式基」は、オキシラン基含有環式基、又はオキセタン基含有環式基であることが好ましい。また、エーテル含有多環式基としては、環状エーテルを有するビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10

20

30

40

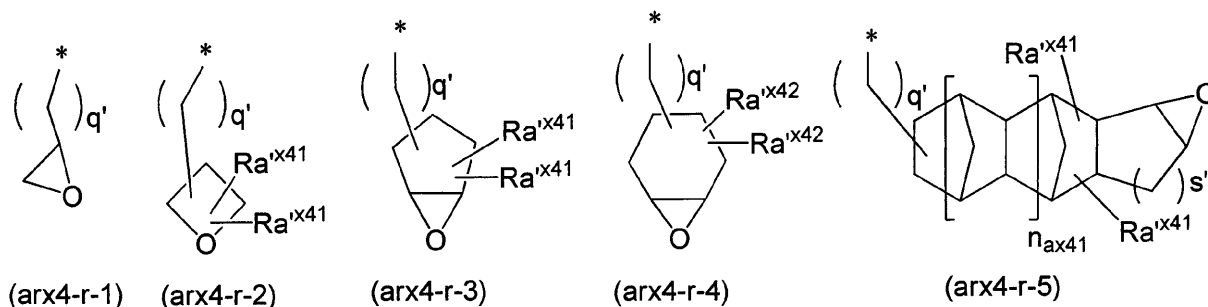
50

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。

具体的には、下記式 (arx4-r-1) ~ (arx4-r-5) のいずれかで表される基が挙げられる。

【0012】

【化1】



10

[式中、 Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり；

20

Ra'^{x42} は互いに結合して橋かけ環構造を形成しても良い。 q' は0または1である。

s' は0または1である。 n_{ax41} は0又は1である。 $*$ は結合手である。]

【0013】

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基である。

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} におけるアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

30

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} における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。

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} におけ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、フッ素原子が好ましい。

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} における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。

40

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} における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。

Ra'^{x41} 、 Ra'^{x42} における $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ における R'' は、いずれも、水素原子または炭素数1~15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基である。

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

50

が特に好ましい。

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

R^{a'x41}、R^{a'x42}における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。

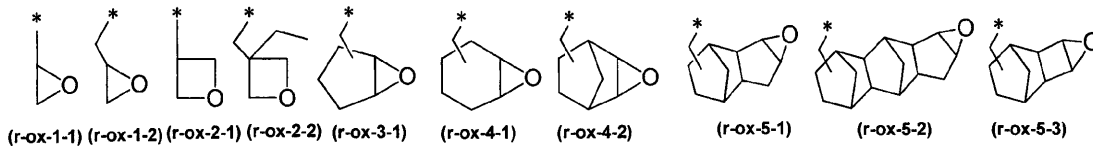
q'は0または1である。s'は0または1である。n_{a'x41}は0又は1である。

【0014】

以下に、式(a_rx₄-r-1)～(a_rx₄-r-5)のいずれかで表される基の具体例を示す。下記式中、*は結合手である。

【0015】

【化2】

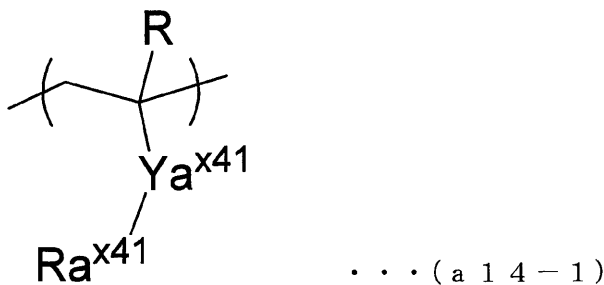


【0016】

本発明において、構成単位(a₁₄)としては、下記式(a₁₄-1)で表される構成単位が好ましい。

【0017】

【化3】



[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、Y^{a'x41}は単結合または2価の連結基であり、R^{a'x41}は前記一般式(a_rx₄-r-1)～(a_rx₄-r-5)のいずれかで表される基である。]

【0018】

式(a₁₄-1)、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。

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

Y^{a'x41}の単結合または2価の連結基についての説明は、後述する一般式(a₂-1

) 中の、 $Y a^{21}$ の説明と同様である。

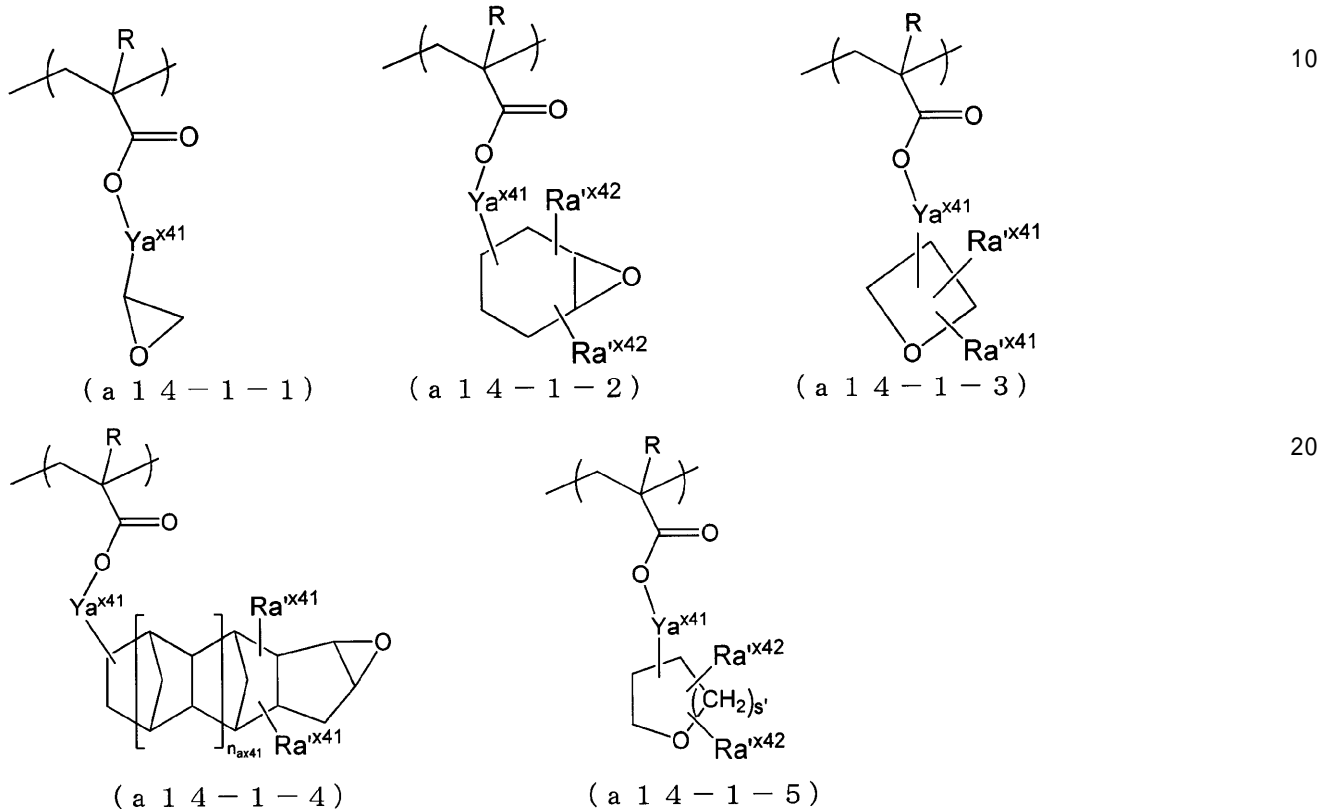
$R a^{x41}$ は前記一般式 (a x 4 - r - 1) ~ (a x 4 - r - 5) のいずれかで表される基である。

【 0 0 1 9 】

以下に、前記一般式 (a 1 4 - 1) で表される構成単位的具体例を例示する。

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



10

20

30

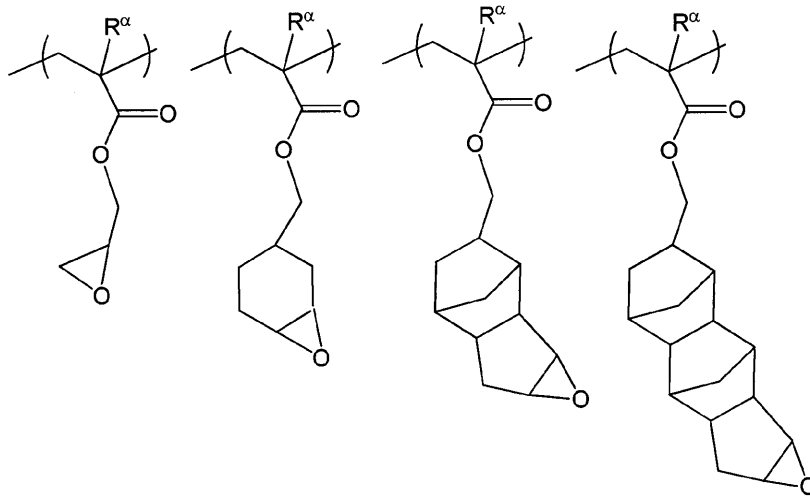
[式中、 R 、 $R a'^{x41}$ 、 $R a'^{x42}$ 、 $Y a^{x41}$ 、 q' 、 s' 、 n_{ax41} はそれぞれ前記同様である。]

【 0 0 2 1 】

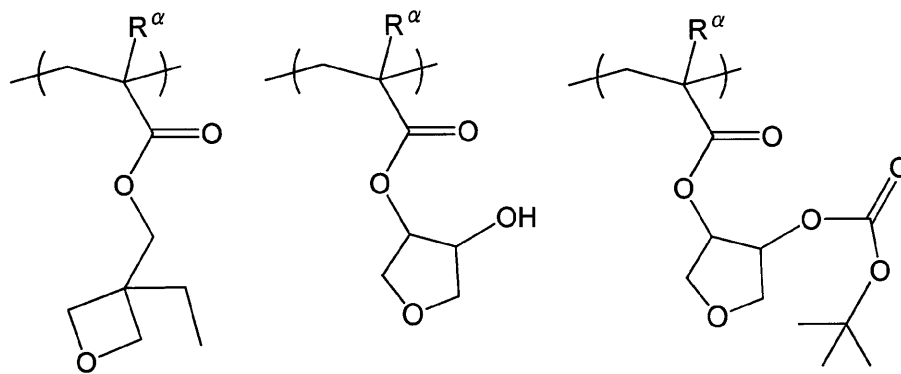
以下に、前記一般式 (a 1 4 - 1 - 1) ~ (a 1 4 - 1 - 5) のいずれかで表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、 R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 2 2 】

【化5】



10



20

【0023】

(A1)成分中の構成単位(a14)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、40モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましく、5~25モル%であることがさらに好ましい。上記範囲とすることにより効率的に架橋反応が進行すると考えられる。

30

【0024】

本発明において、高分子化合物(A1)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(「構成単位(a1)」)として、以下に説明する。)を有することが好ましい。

【0025】

(構成単位(a1))

構成単位(a1)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である。

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

40

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て極性基を生じる基が挙げられる。

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基(-SO₃H)等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に-OHを含有する極性基(以下「OH含有極性基」ということがある。)が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

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

ここで「酸解離性基」とは、

(i)酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開

50

裂し得る酸解離性を有する基、又は、

(i i) 酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、の双方をいう。

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、(A 1) 成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

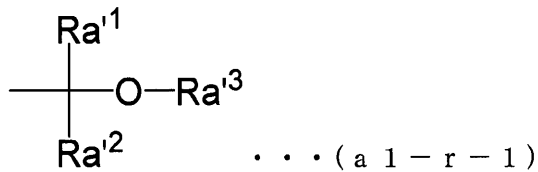
【 0 0 2 6 】

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。

上記極性基のうち、カルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a 1 - r - 1) で表される酸解離性基 (以下、便宜上「アセタール型酸解離性基」ということがある) が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

【 化 6 】



[式中、 Ra^1 、 Ra^2 は水素原子またはアルキル基、 Ra^3 は炭化水素基、 Ra^3 は、 Ra^1 、 Ra^2 のいずれかと結合して環を形成してもよい。]

【 0 0 2 8 】

式 (a 1 - r - 1) 中、 Ra^1 、 Ra^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。

【 0 0 2 9 】

Ra^3 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく；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、1,1-ジメチルエチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、2,2,2-ジメチルブチル基等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

Ra^3 が環状の炭化水素基となる場合、脂肪族でも芳香族でもよく、また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 1 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 ~ 8 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、シクロオクタン等が挙げられる。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 1 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。

【 0 0 3 1 】

芳香族炭化水素基となる場合、含まれ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

10

20

30

40

50

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。

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1つ除いた基（アリール基）；前記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）；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。

【0032】

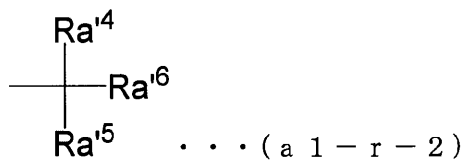
Ra'^3 が、 Ra'^1 、 Ra'^2 のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0033】

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式（a1-r-2）で表される酸解離性基が挙げられる（下記式（a1-r-2）で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第3級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある）。

【0034】

【化7】



[式中、 $Ra'^4 \sim Ra'^6$ は炭化水素基であり、 Ra'^5 、 Ra'^6 は互いに結合して環を形成してもよい。]

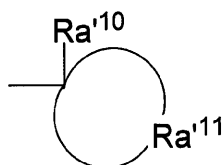
【0035】

$Ra'^4 \sim Ra'^6$ の炭化水素基としては前記 Ra'^3 と同様のものが挙げられる。 Ra'^4 は炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。 Ra'^5 、 Ra'^6 が互いに結合して環を形成する場合、下記一般式（a1-r2-1）で表される基が挙げられる。

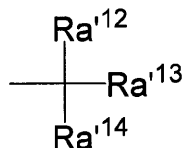
一方、 $Ra'^4 \sim Ra'^6$ が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式（a1-r2-2）で表される基が挙げられる。

【0036】

【化8】



(a1-r2-1)



(a1-r2-2)

[式中、 Ra'^{10} は炭素数1～10のアルキル基、 Ra'^{11} は Ra'^{10} が結合した炭素原子と共に脂肪族環式基を形成する基、 $Ra'^{12} \sim Ra'^{14}$ は、それぞれ独立に炭化水素基を示す。]

【0037】

式（a1-r2-1）中、 Ra'^{10} の炭素数1～10のアルキル基のアルキル基は、式（a1-r-1）における Ra'^3 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた

10

20

30

40

50

基が好ましい。式 (a 1 - r 2 - 1) 中、R a ' 1 1 が構成する脂肪族環式基は、式 (a 1 - r - 1) における R a ' 3 の環状のアルキル基として挙げた基が好ましい。

【 0 0 3 8 】

式 (a 1 - r 2 - 2) 中、R a ' 1 2 及び R a ' 1 4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であることが好ましく、該アルキル基は、式 (a 1 - r - 1) における R a ' 3 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基がより好ましく、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキル基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。

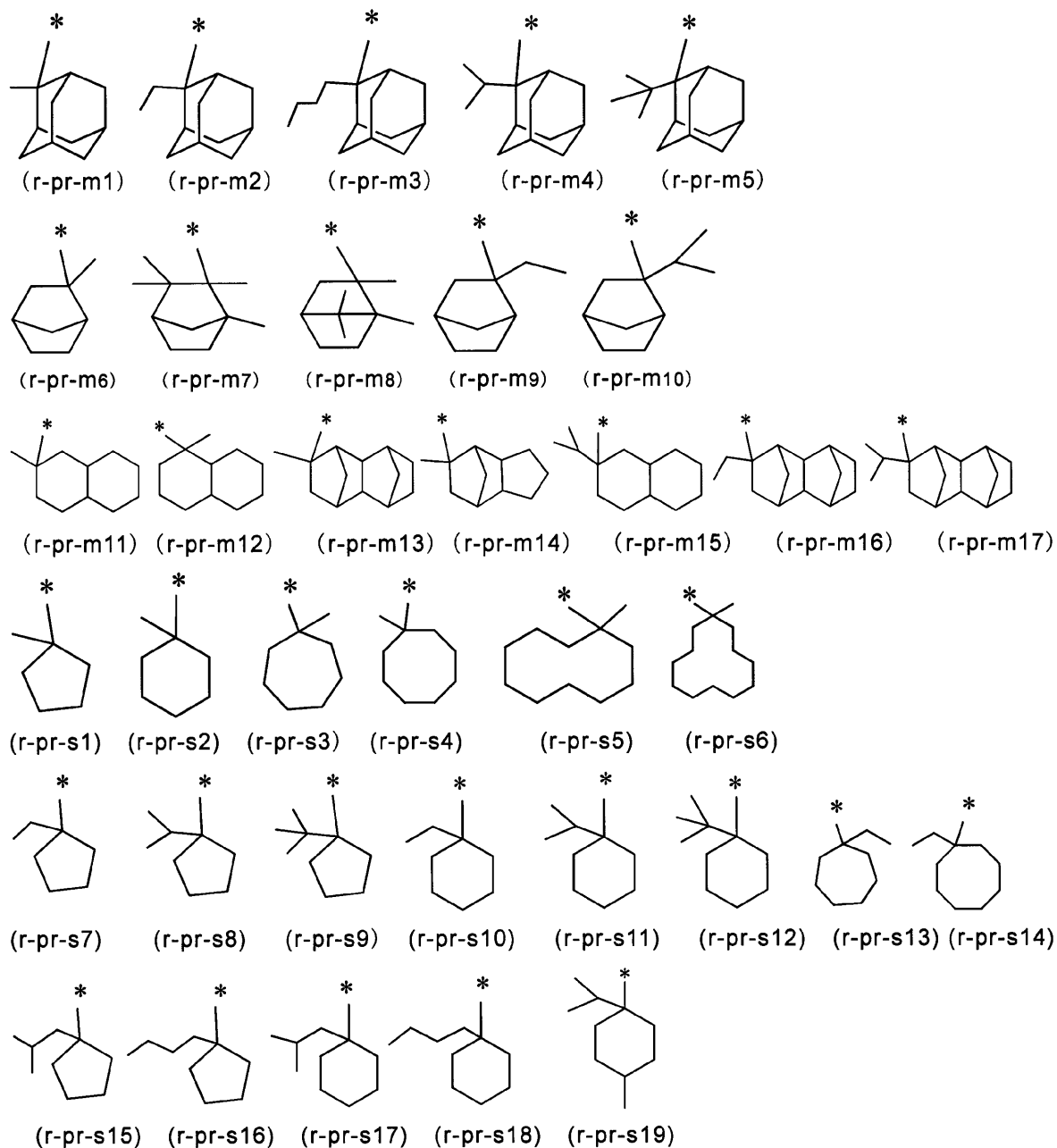
式 (a 1 - r 2 - 2) 中、R a ' 1 3 は、式 (a 1 - r - 1) における R a ' 3 の炭化水素基として例示された直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましい。これらの中でも、R a ' 3 の環状のアルキル基として挙げられた基であることがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

前記式 (a 1 - r 2 - 1) の具体例を以下に挙げる。以下の式中、「 * 」は結合手を示す。

【 0 0 4 0 】

【化 9】



10

20

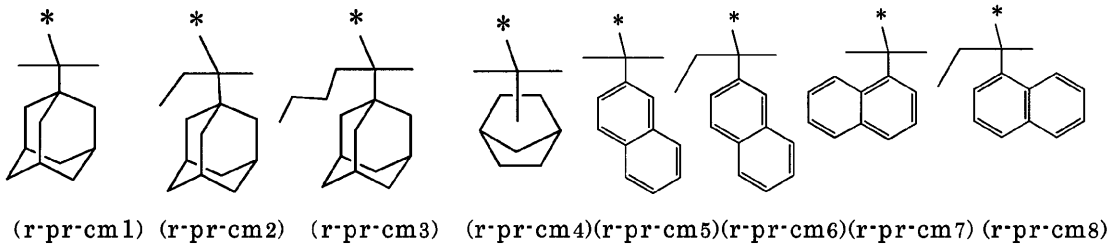
30

【 0 0 4 1 】

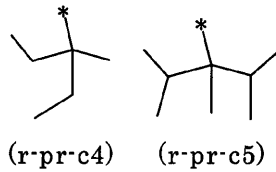
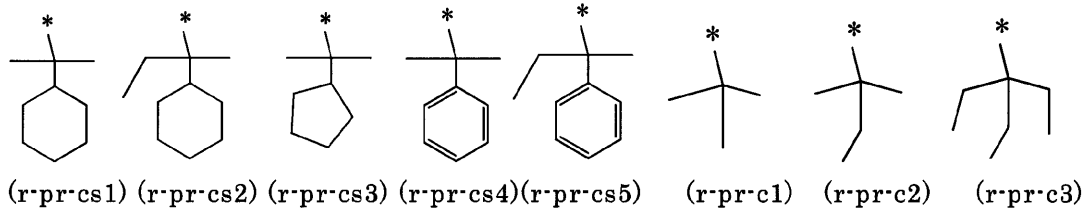
前記式 (a 1 - r 2 - 2) の具体例を以下に挙げる。

【 0 0 4 2 】

【化 1 0】



10



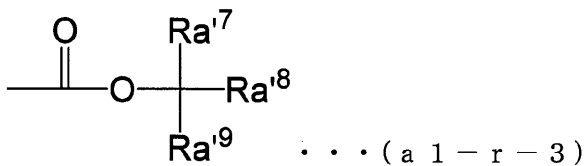
20

【 0 0 4 3】

また、上記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基 (以下、便宜上「第 3 級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある) が挙げられる。

【 0 0 4 4】

【化 1 1】



30

[式中、 $R a'7 \sim R a'9$ はアルキル基を示す。]

【 0 0 4 5】

式 (a 1 - r - 3) 中、 $R a'7 \sim R a'9$ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

また、各アルキル基の合計の炭素数は、3 ~ 7 であることが好ましく、3 ~ 5 であることがより好ましく、3 ~ 4 であることが最も好ましい。

40

【 0 0 4 6】

構成単位 (a 1) 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；ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位；ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

【 0 0 4 7】

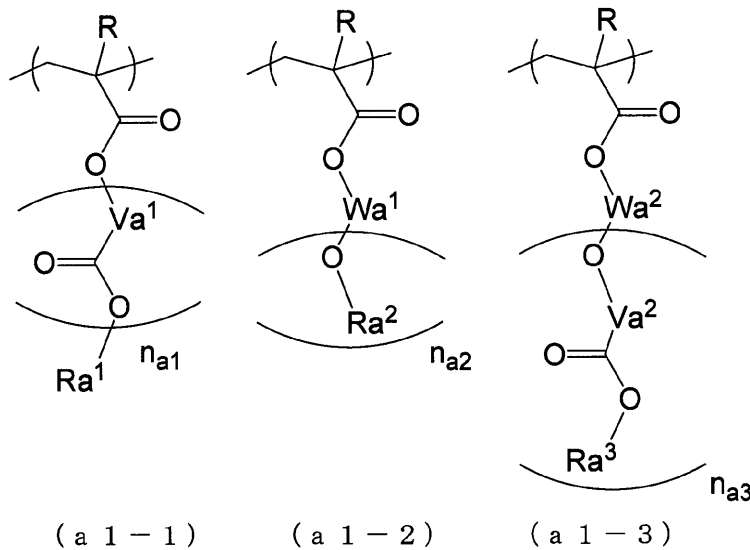
50

構成単位 (a 1) としては、上記のなかでも、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

構成単位 (a 1) として、下記一般式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 3) のいずれかで表される構成単位が好ましく、当該構成単位を2種以上組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 8 】

【 化 1 2 】



10

20

[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る。V a ¹ はエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を有していてもよい2価の炭化水素基であり、n_{a1} は 0 ~ 2 であり、

R a ¹ は上記式 (a 1 - r - 1) ~ (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基である。

W a ¹ は n_{a2} + 1 価の炭化水素基であり、n_{a2} は 1 ~ 3 である。

R a ² は上記式 (a 1 - r - 1) または (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基である。

。

W a ² は n_{a3} + 1 価の炭化水素基であり、n_{a3} は 1 ~ 3 であり、

30

V a ² はエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を有していてもよい2価の炭化水素基であり、

R a ³ は上記式 (a 1 - r - 1) ~ (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基である。]

【 0 0 4 9 】

前記一般式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 3) 中、前記一般式中 (a 1 - 1) 中、V a ¹ の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。V a ¹ 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。

40

また V a ¹ としては上記2価の炭化水素基がエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を介して結合したものが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

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 [- C H ₂ -]、エチレン基 [- (C H ₂) ₂ -]、トリメチレン基 [- (C H ₂) ₃ -]、テトラメチレン基 [- (C H ₂) ₄ -]、ペンタメチレン基 [- (C H ₂) ₅ -] 等が挙げられる。

50

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

10

【0051】

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。

20

【0052】

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 $W a^1$ 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。

30

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、ビフェニル、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。

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。

40

【0053】

前記式 (a1-2) 中、 $W a^1$ における $n_{a,2} + 1$ 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該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し、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。前記脂肪族炭化水素基としては、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、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪

50

族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられ、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) の $V a^1$ と同じ基が挙げられる。

前記 $n_{a_2} + 1$ 価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

【 0 0 5 4 】

前記式 (a 1 - 3) 中、 $W a^2$ における $n_{a_3} + 1$ 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該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し、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。前記脂肪族炭化水素基としては、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、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられ、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) の $V a^1$ と同じ基が挙げられる。

10

前記 $n_{a_3} + 1$ 価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

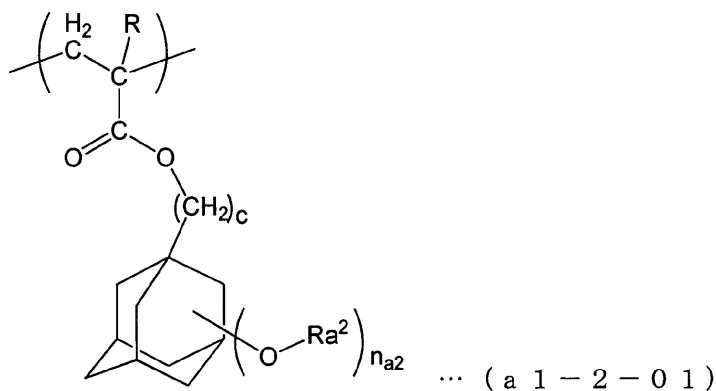
前記式 (a 1 - 3) 中、 $V a^2$ は式 (a 1 - 1) の $V a^1$ と同じ基が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

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

【 0 0 5 6 】

【 化 1 3 】



20

30

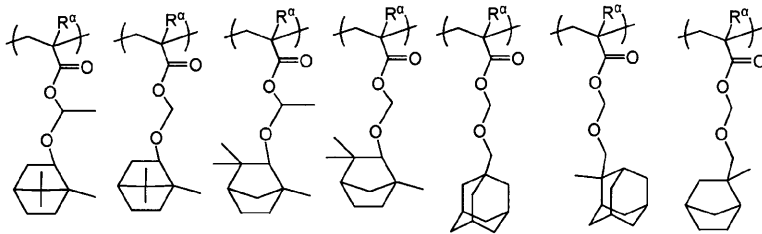
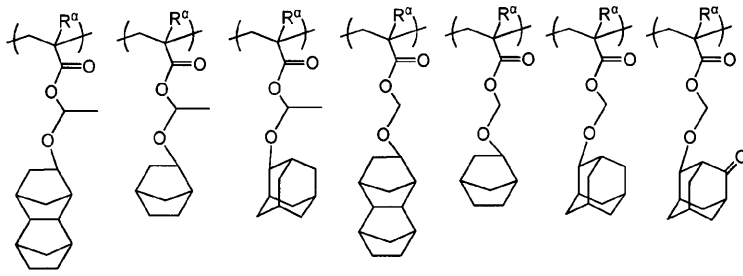
【 0 0 5 7 】

式 (a 1 - 2 - 0 1) 中、 $R a^2$ は上記式 (a 1 - r - 1) または (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基である。 n_{a_2} は 1 ~ 3 の整数であり、1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。 c は 0 ~ 3 の整数であり、0 又は 1 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。 R は前記と同じである。

以下に上記式 (a 1 - 1)、(a 1 - 2) の具体例を示す。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。

【 0 0 5 8 】

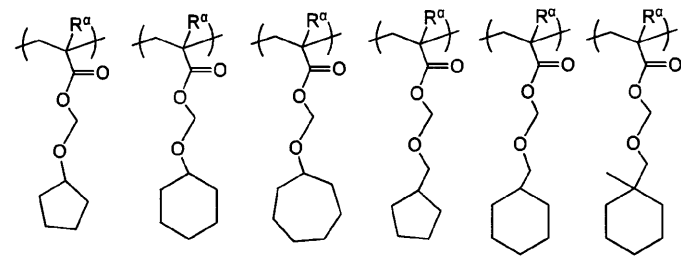
【化 1 4】



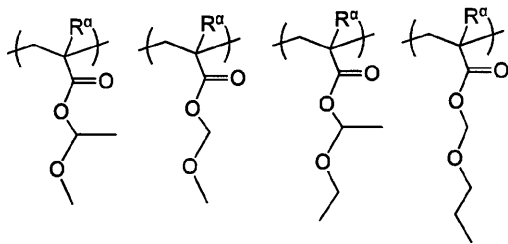
10

【 0 0 5 9】

【化 1 5】



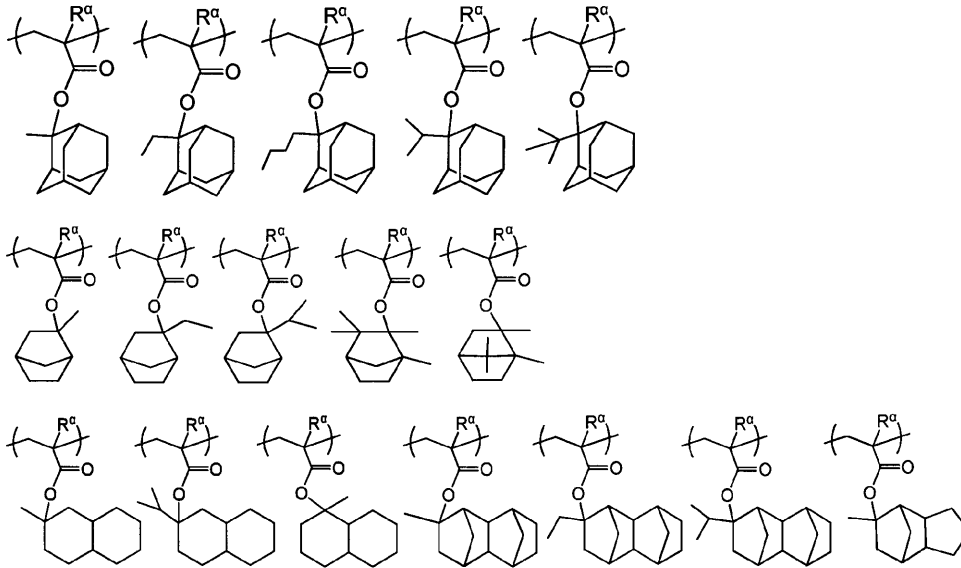
20



30

【 0 0 6 0】

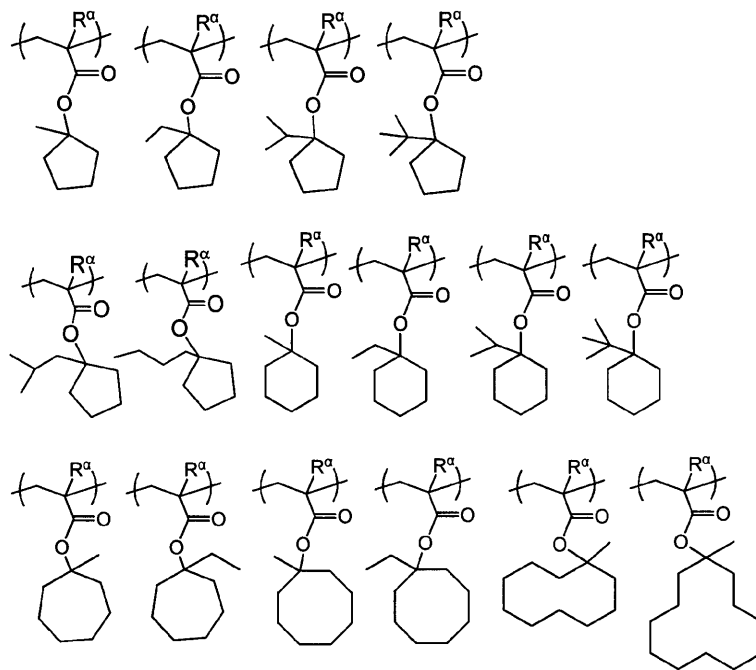
【化 1 6】



10

【 0 0 6 1】

【化 1 7】

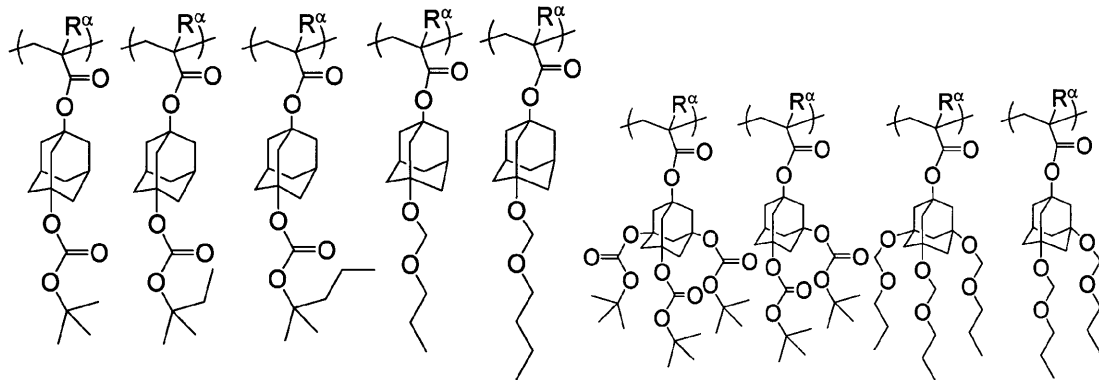


20

30

【 0 0 6 2】

【化 1 8】



10

【0063】

(A1)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、20~80モル%が好ましく、20~75モル%がより好ましく、25~70モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、感度、解像性、LWR等のリソグラフィ特性も向上する。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0064】

本発明において、高分子化合物(A1)は、さらに、構成単位(a2)、構成単位(a3)、構成単位(a5)又は構成単位(a9)を含有していてもよい。

20

【0065】

(構成単位(a2))

構成単位(a2)は、ラクトン含有環式基を含む構成単位である。

構成単位(a2)のラクトン含有環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。

なお、前記構成単位(a1)がその構造中にラクトン含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位(a2)にも該当するが、このような構成単位は構成単位(a1)に該当し、構成単位(a2)には該当しないものとする。

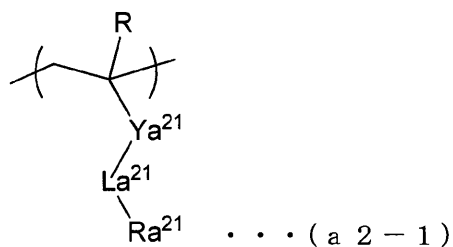
30

【0066】

構成単位(a2)は、下記一般式(a2-1)で表される構成単位であることが好ましい。

【0067】

【化 1 9】



40

[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、 $Y a^{21}$ は単結合または2価の連結基であり、 $L a^{21}$ は-O-、-COO-、-CON(R')-、-OCO-、-CONHCO-又は-CONHCS-であり、R'は水素原子またはメチル基を示す。ただし $L a^{21}$ が-O-の場合、 $Y a^{21}$ は-CO-にはならない。 $R a^{21}$ はラクトン含有環式基である。]

【0068】

50

$V a^{21}$ 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。

【0069】

(置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基)

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

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

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられ、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) における $V a^1$ で例示した基が挙げられる。

10

【0070】

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、カルボニル基等が挙げられる。

【0071】

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

20

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

環状の脂肪族炭化水素基としては、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) における $V a^1$ で例示した基が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

30

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

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

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

環状の脂肪族炭化水素基は、その環構造を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されてもよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。

40

【0072】

2 価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基としては、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) における $V a^1$ で例示された基が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基は、当該芳香族炭化水素基が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基中の芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基等が挙げられる。

前記置換基としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチ

50

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、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

【0073】

(ヘテロ原子を含む2価の連結基)

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。

【0074】

Y^{21} がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、該連結基として好ましいものとして、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (*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。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、一般式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}$ 、 $-Y^{22}$ 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。

前記ヘテロ原子を含む2価の連結基が $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ の場合、その*H*はアルキル基、アシル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、アシル基等)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 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}$ 、 $-Y^{22}$ 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2価の連結基としての説明で挙げた「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

Y^{21} としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Y^{22} としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1~3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}$ 、 $-Y^{22}$ で表される基において、*m'*は0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m'}$ 、 $-Y^{22}$ で表される基としては、式 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}$ で表される基が特に好ましい。なかでも、式 $-(CH_2)_a$ 、 $-C(=O)-O-(CH_2)_b$ で表される基が好ましい。該式中、*a'*は、1~10の整数であり、1~8の整数が好ましく、1~5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。*b'*は、1~10の整数であり、1~8の整数が好ましく、1~5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

【0075】

本発明における Y^{21} としては、単結合、又はエステル結合 $[-C(=O)-O-]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはこれらの組合せであることが好ましい。

【0076】

10

20

30

40

50

前記式 (a 2 - 1) 中、 $R a^{21}$ はラクトン含有環式基である。

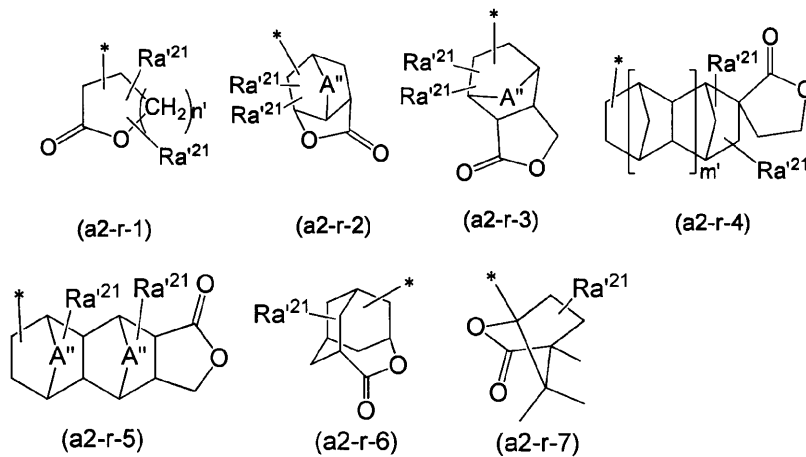
【 0 0 7 7 】

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

ラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) で表される基が挙げられる。以下、「*」は結合手を表す。

【 0 0 7 8 】

【 化 2 0 】



10

20

[式中、 $R a^{21}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； 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、 n' は 0 ~ 2 の整数であり、 m' は 0 または 1 である。]

30

【 0 0 7 9 】

前記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) 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。 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 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。 A'' としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。 $R a^{21}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記一般式 (a 0) における V_0^{a1} における 2 価の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。

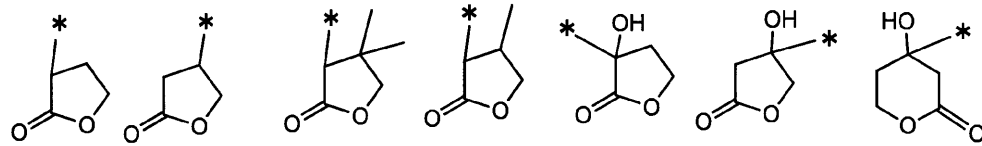
40

【 0 0 8 0 】

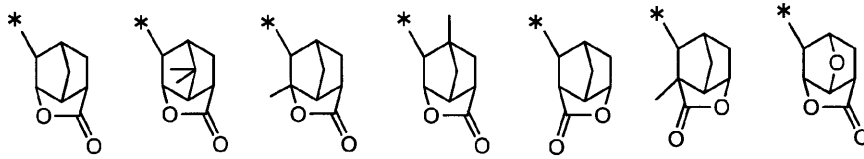
下記に一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) で表される基の具体例を挙げる。

【 0 0 8 1 】

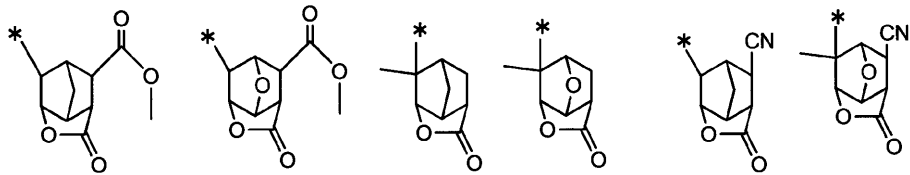
【化 2 1】



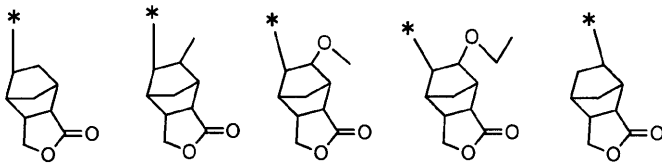
(r-lc-1-1) (r-lc-1-2) (r-lc-1-3) (r-lc-1-4) (r-lc-1-5) (r-lc-1-6) (r-lc-1-7)



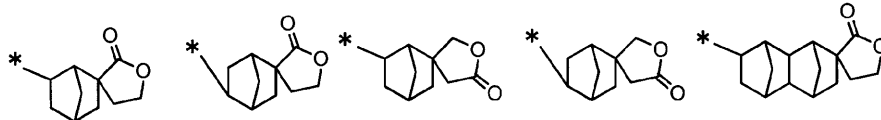
(r-lc-2-1) (r-lc-2-2) (r-lc-2-3) (r-lc-2-4) (r-lc-2-5) (r-lc-2-6) (r-lc-2-7)



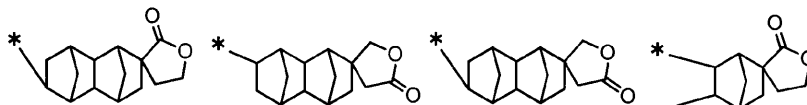
(r-lc-2-8) (r-lc-2-9) (r-lc-2-10) (r-lc-2-11) (r-lc-2-12) (r-lc-2-13)



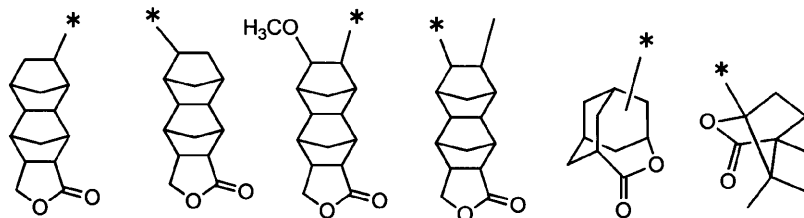
(r-lc-3-1) (r-lc-3-2) (r-lc-3-3) (r-lc-3-4) (r-lc-3-5)



(r-lc-4-1) (r-lc-4-2) (r-lc-4-3) (r-lc-4-4) (r-lc-4-5)



(r-lc-4-6) (r-lc-4-7) (r-lc-4-8) (r-lc-4-9)



(r-lc-5-1) (r-lc-5-2) (r-lc-5-3) (r-lc-5-4) (r-lc-6-1) (r-lc-7-1)

【0082】

上記の中でも、前記一般式 (a2-r-1)、(a2-r-2) で表される基が好ましく、前記化学式 (r-lc-1-1) ~ (r-lc-1-7)、(r-lc-2-1) ~ (r-lc-2-13) のいずれかの基がより好ましい。

【0083】

(A1) 成分が有する構成単位 (a2) は1種でも2種以上でもよい。

(A1) 成分が構成単位 (a2) を有する場合、構成単位 (a2) の割合は、当該 (A

10

20

30

40

50

1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～80モル%であることが好ましく、5～70モル%であることがより好ましく、10～65モル%であることがさらに好ましく、10～60モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、DOF、CDU等の種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

【0084】

(構成単位(a3))

構成単位(a3)は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(ただし、上述した構成単位(a1)、(a2)に該当するものを除く)である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与すると考えられる。また(A)成分の現像液に対する溶解性の調整が容易となり、感度やレジストパターン形状等を改善することができると考えられる。

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

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

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

【0085】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されることなく任意のものが使用可能である。構成単位(a3)としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

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

レジスト組成物の感度を向上させる点では、式(a3-1)で表される構成単位を有することが好ましい。一方、レジストパターン形状を改善させる点で、式(a3-2)で表される構成単位または式(a3-3)で表される構成単位を有することが好ましい。

【0086】

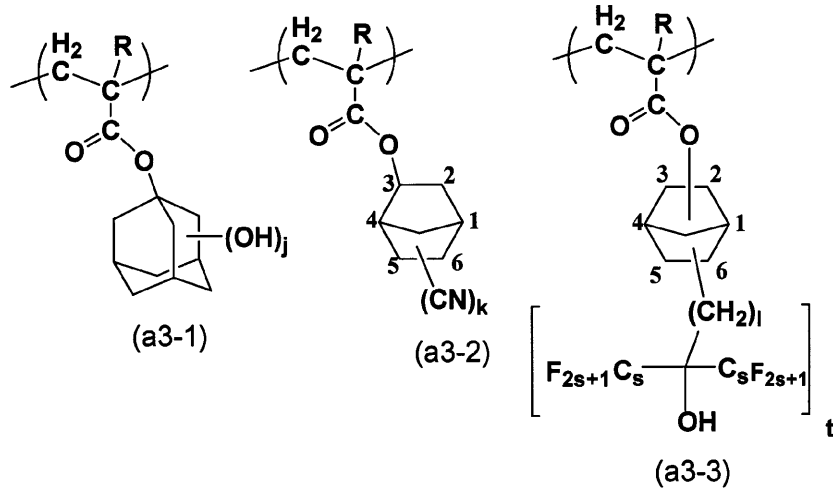
10

20

30

40

【化 2 2】



10

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

【 0 0 8 7 】

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

20

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

【 0 0 8 8 】

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

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

30

【 0 0 8 9 】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 3) は 1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 3) の割合は、当該樹脂成分 (A 1) を構成する全構成単位の合計に対し、5 ~ 50 モル % であることが好ましく、5 ~ 40 モル % がより好ましく、5 ~ 25 モル % がさらに好ましい。

構成単位 (a 3) の割合を下限値以上とすることにより、構成単位 (a 3) 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。

40

【 0 0 9 0 】

(構成単位 (a 4))

構成単位 (a 4) は、酸非解離性環式基を含む構成単位である。(A 1) 成分が構成単位 (a 4) を有することにより、形成されるレジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。また、(A 1) 成分の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に有機溶剤現像の場合に、解像性、レジストパターン形状等の向上に寄与すると考えられる。

構成単位 (a 4) における「酸非解離性環式基」は、露光により (B) 成分から酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステ

50

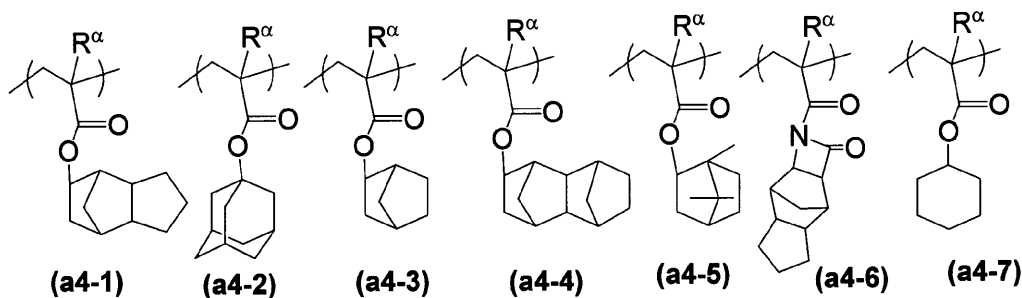
ルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用 (好ましくはA r Fエキシマレーザー用) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデシル基、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 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4 - 1) ~ (a 4 - 7) の構造のものを例示することができる。

【 0 0 9 1 】

【 化 2 3 】



[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 9 2 】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 4) 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 (a 4) を (A 1) 成分に含有させる際、構成単位 (a 4) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~30モル%であることが好ましく、10~20モル%であることがより好ましい。

【 0 0 9 3 】

(構成単位 (a 5))

構成単位 (a 5) は、前記一般式 (a 2 - 1) で表される構成単位であって、前記一般式 (a 2 - 1) 中の R^{a 2 1} がカーボネート含有環式基、又は - S O₂ - 含有環式基である構成単位である。

【 0 0 9 4 】

「 - S O₂ - 含有環式基」とは、その環骨格中に - S O₂ - を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 - S O₂ - における硫黄原子 (S) が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に - S O₂ - 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 O₂ - 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。

R¹ における環状の炭化水素基としての - S O₂ - 含有環式基は、特に、その環骨格中に - O - S O₂ - を含む環式基、すなわち - O - S O₂ - 中の - O - S - が環骨格の一部を形成するスルトン (s u l t o n e) 環を含有する環式基であることが好ましい。 - S O₂ - 含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (a 5 - r - 1) ~ (a 5 - r - 4) で表される基が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

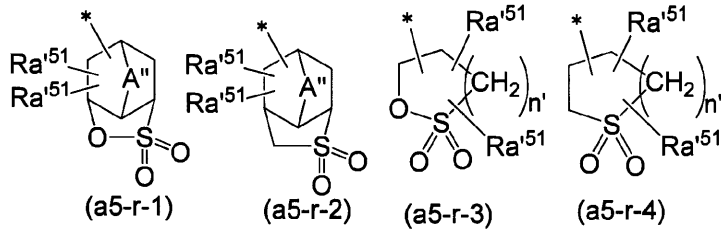
10

20

30

40

【化24】



[式中、 Ra'^{51} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0~2の整数である。]

10

【0096】

前記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)中、 A'' は前記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中の A'' と同様である。 Ra'^{51} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、前記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中の Ra'^{21} と同様である。

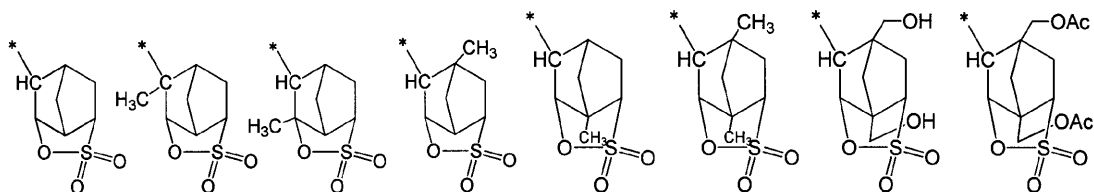
20

【0097】

下記に一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)で表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

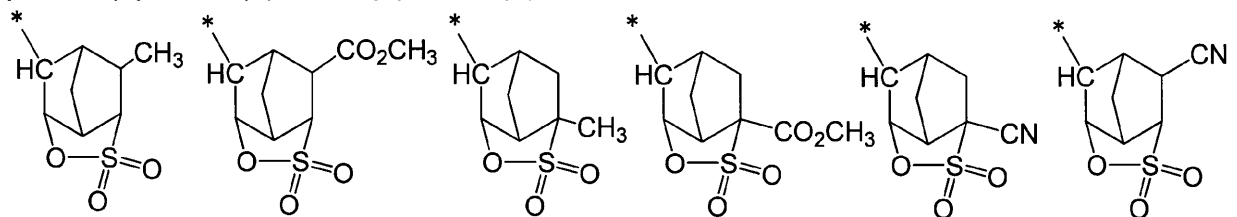
【0098】

【化25】

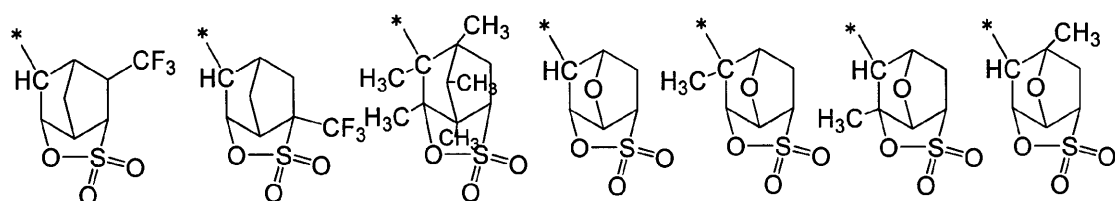


30

(r-sl-1-1) (r-sl-1-2) (r-sl-1-3) (r-sl-1-4) (r-sl-1-5) (r-sl-1-6) (r-sl-1-7) (r-sl-1-8)



(r-sl-1-9) (r-sl-1-10) (r-sl-1-11) (r-sl-1-12) (r-sl-1-13) (r-sl-1-14)

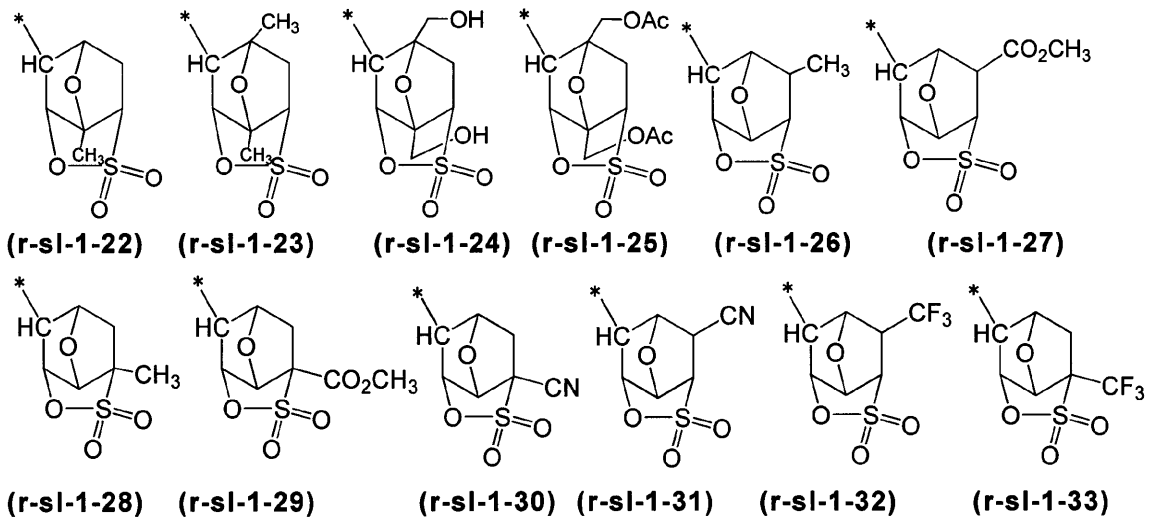


(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

40

【0099】

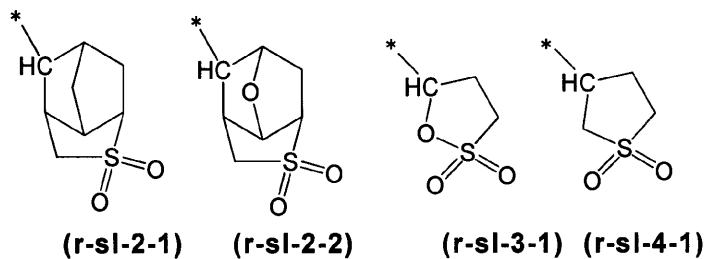
【化 2 6】



10

【 0 1 0 0】

【化 2 7】



20

【 0 1 0 1】

-SO₂-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)、(r-sl-1-3-1)および(r-sl-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(r-sl-1-1)で表される基が最も好ましい。

30

【 0 1 0 2】

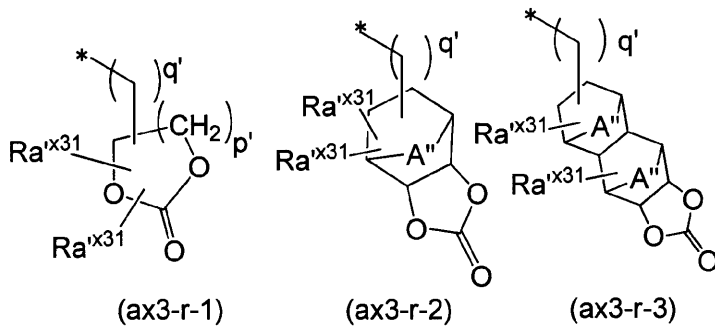
「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に-O-C(=O)-O-を含む環(カーボネート環)を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

40

Ra²¹における環状の炭化水素基としてのカーボネート環含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式(ax3-r-1)~(ax3-r-3)で表される基が挙げられる。

【 0 1 0 3】

【化28】



10

[式中、 Ra'^{x31} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； 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 p' は0~3の整数であり、 q' は0または1である。]

【0104】

前記一般式(ax3-r-1)~(ax3-r-3)中の A'' は、 A'' は前記一般式(a2-r-1)中の A'' と同様である。

20

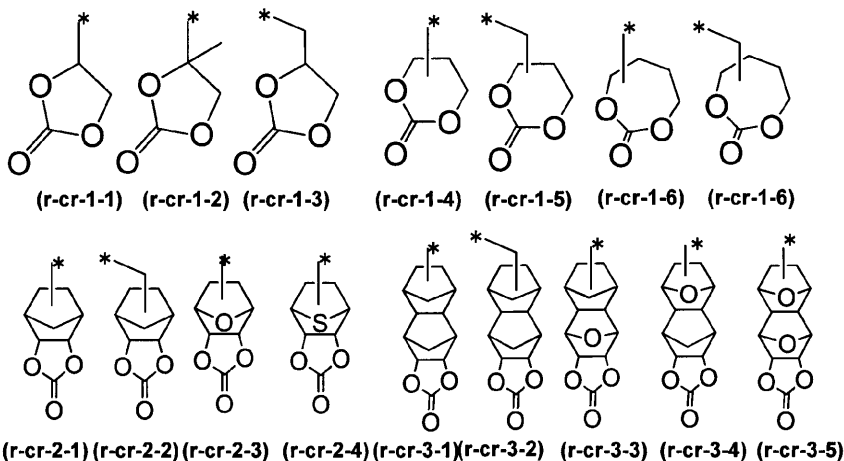
Ra'^{x31} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中の Ra'^{x21} の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0105】

下記に一般式(ax3-r-1)~(ax3-r-3)で表される基の具体例を挙げる。

【0106】

【化29】



30

40

【0107】

上記の中でも、 $-SO_2-$ 含有環式基が好ましく、前記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)のいずれかの基がより好ましい。

【0108】

(A1)成分が有する構成単位(a5)は1種でも2種以上でもよい。

(A1)成分が構成単位(a5)を有する場合、構成単位(a5)の割合は、当該(A1)

50

成分を構成する全構成単位の合計に対し、1～80モル%であることが好ましく、5～70モル%であることがより好ましく、10～65モル%であることがさらに好ましく、10～60モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a5)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、DOF、CDU等の種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

【0109】

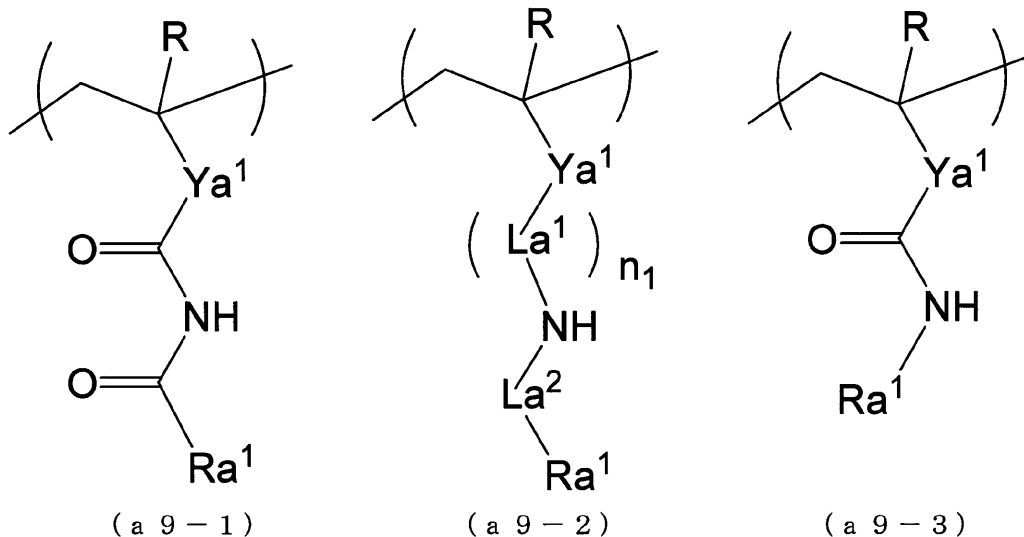
(構成単位(a9))

本発明において、高分子化合物(A1)は、下記一般式(a9-1)～(a9-3)のいずれかで表される構成単位である。

10

【0110】

【化30】



20

[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、Ya¹は単結合または2価の連結基であり、La¹、La²はそれぞれ独立に、-SO₂-又は-C(=O)-であり(ただし、La²が-SO₂-のときYa¹は鎖状の2価の連結基である)。n₁は0または1である。Ra¹は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。]

30

【0111】

一般式(a9-1)～(a9-3)中、Rについての説明は前記同様である。

一般式(a9-1)～(a9-3)中、Ya¹は単結合または2価の連結基であり、前記一般式(a2-1)中の、Ya²の説明と同様である。

一般式(a9-2)中のYa¹の連結基としては、La²が-C(=O)-のときは、-C(=O)O-Va⁰¹-、-C(=O)NH-Va⁰¹-が好ましい。

40

Va⁰¹はアルキレン基又は環状の脂肪族炭化水素基であって、(ポリ)シクロアルキレン基であることが好ましい。

La²が-SO₂-のときは単結合、または-C(=O)O-Va⁰¹-、(Va⁰¹はアルキレン基)が好ましい。さらにLa²が-SO₂-のときは、Ya¹が単結合、La¹が-C(=O)- (n₁は1)であることが好ましい。

Ra¹は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、n₁、n₂は0または1であり、少なくとも一方は1である。

【0112】

Ra¹における、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状の

50

アルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基としては、後述する一般式 (b - 1) ~ (b - 3) 中の、 R^{101} 、 $R^{104} \sim R^{108}$ における置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基と同様である。

【0113】

本発明において、 $R a^1$ における置換基を有していてもよい環式基としては、上記のなかでも1価の脂環式炭化水素基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。

$R a^1$ における1価の脂環式炭化水素基は、炭素数3 ~ 20が好ましく、炭素数3 ~ 12がより好ましく、多環式でもよく、単環式でもよい。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1個以上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 ~ 8のものが好ましく、炭素数3 ~ 6のものがより好ましい。具体的にはシクロプロパン、シクロブタン、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1個以上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 ~ 20のものが好ましく、炭素数7 ~ 12のものがより好ましい。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。

$R a^1$ におけるアリール基は、炭素数6 ~ 18であるものが好ましく、炭素数6 ~ 10であるものがより好ましく、具体的にはフェニル基が特に好ましい。

$R a^1$ におけるアラルキル基は、炭素数1 ~ 8のアルキレン基と上記「 $R a^1$ におけるアリール基」とが結合したものが好ましい例として挙げられる。炭素数1 ~ 6のアルキレン基と上記「 $R a^1$ におけるアリール基」とが結合したアラルキル基がより好ましく、炭素数1 ~ 4のアルキレン基と上記「 $R a^1$ におけるアリール基」とが結合したアラルキル基が特に好ましい。

$R a^1$ における炭化水素基は、当該炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていることが好ましく、当該炭化水素基の水素原子の30 ~ 100%がフッ素原子で置換されていることがより好ましい。なかでも、上述したアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基であることが特に好ましい。

【0114】

$R a^1$ における炭化水素基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、炭素数1 ~ 5のアルキル基、ハロゲン原子、オキソ基 (= O)、水酸基 (- OH)、アミノ基 (- NH₂)、- SO₂ - NH₂ 等が挙げられる。また、その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もよい。該ヘテロ原子を含む置換基としては、- O -、- NH -、- N =、- C (= O) - O -、- S -、- S (= O)₂ -、- S (= O)₂ - O - が挙げられる。

$R a^1$ において、置換基を有する炭化水素基としては、前記の一般式 (a2 - r - 1) ~ (a2 - r - 7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、一般式 (a5 - r - 1) ~ (a5 - r - 4) でそれぞれ表される - SO₂ - 含有環式基；下記化学式で表される、置換アリール基、置換 (ポリ) シクロアルキル基、1価の複素環式基などが挙げられる。以下の式中、* は結合手である。

【0115】

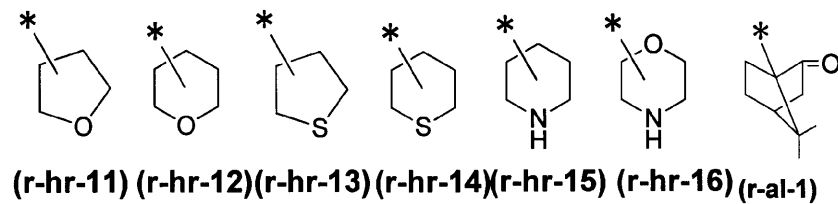
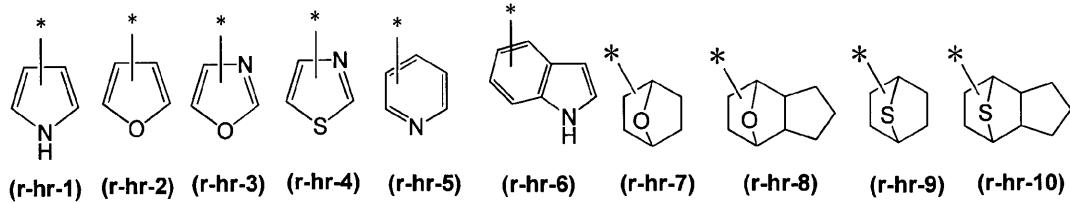
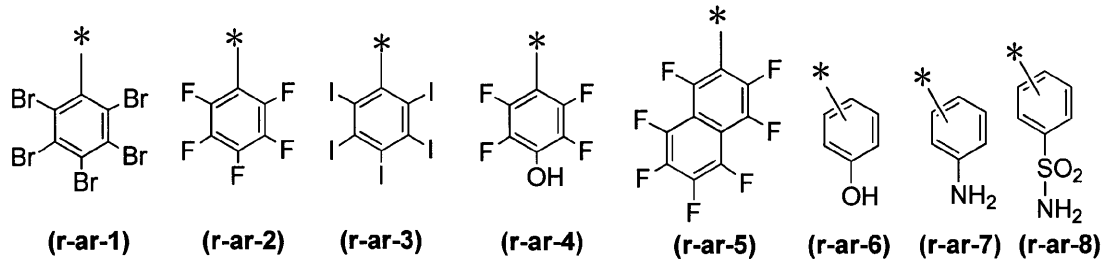
10

20

30

40

【化 3 1】



10

20

【0116】

本発明において、 $R a^1$ における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基としては、炭素数1~8が好ましく、炭素数1~6がより好ましく、炭素数1~4がさらに好ましく、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が好ましいものとして挙げられる。

$R a^1$ におけるフッ素化アルキル基としては、上記のアルキル基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。

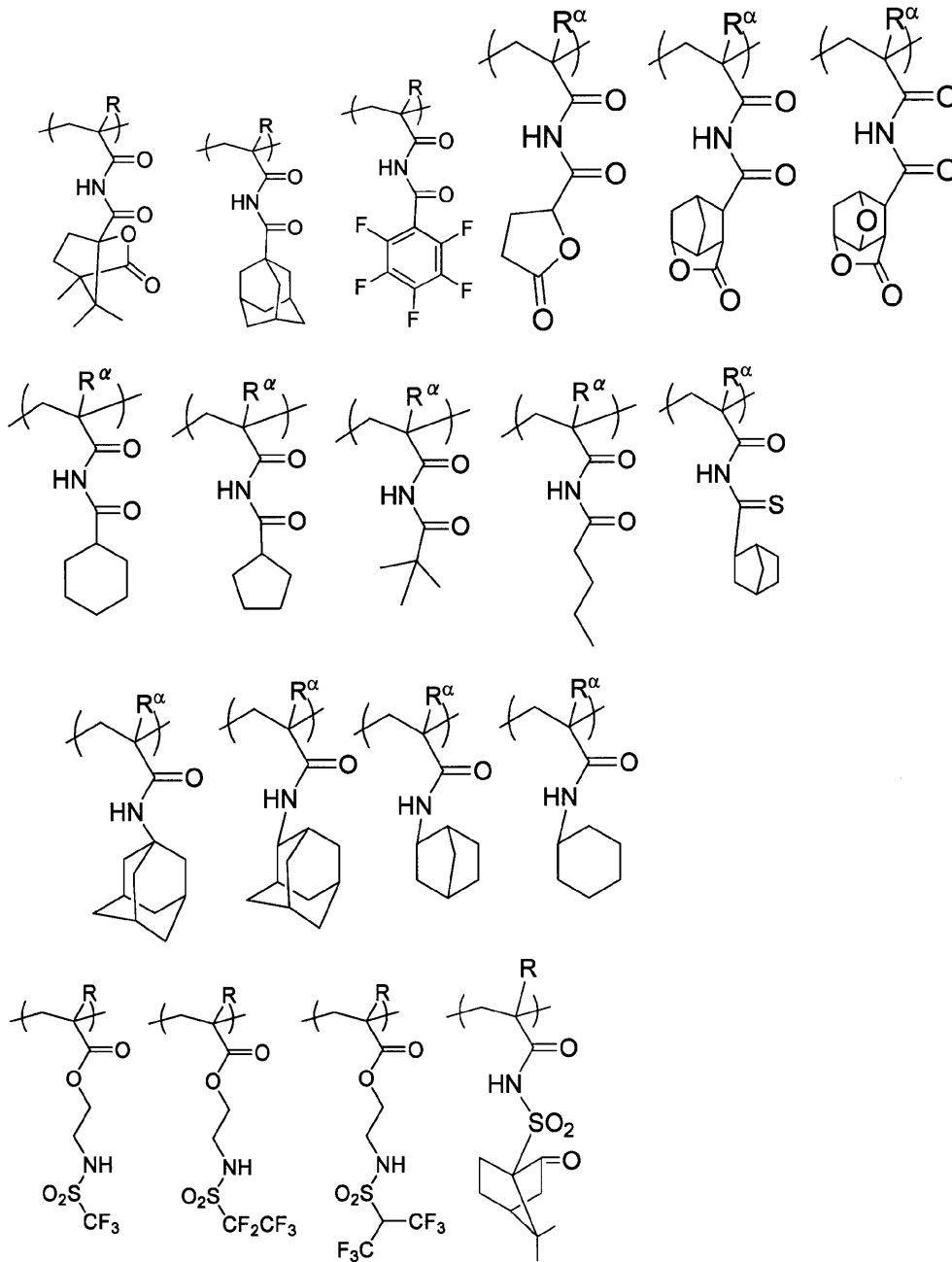
【0117】

以下に構成単位(a9)の具体例を示す。式中のRは前記同様である。Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

30

【0118】

【化 3 2】



10

20

30

【0119】

(A1)成分が有する構成単位(a9)は、1種でもよく2種以上でもよい。

(A1)成分中の構成単位(a9)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~50モル%であることが好ましく、5~45モル%がより好ましく、10~40モル%がさらに好ましい。

40

構成単位(a9)の割合を下限値以上とすることによって、感度やLWR等のリソグラフィ特性が向上する。また、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなり、良好な形状のレジストパターンが得られやすい。

【0120】

本発明において、(A1)成分は、構成単位(a14)と構成単位(a1)とを有する高分子化合物であることが好ましく、さらに構成単位(a14)と、構成単位(a2)及び(a5)から選択される1以上の構成単位とを有する高分子化合物であることがより好ましい。かかる高分子化合物としては、構成単位(a14)と構成単位(a1)及び(a2)の繰返し構造とからなる高分子化合物、構成単位(a14)と構成単位(a1)、(

50

a 2) 及び (a 5) の繰返し構造とからなる高分子化合物；構成単位 (a 1 4) と構成単位 (a 1)、(a 2)、(a 3) 及び (a 5) の繰返し構造とからなる高分子化合物等が挙げられる。

【0121】

(A 1) 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。

【0122】

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

また、(A 1) 成分には、上記重合の際に、たとえば HS - CH₂ - CH₂ - CH₂ - C(CF₃)₂ - OH のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に -C(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高分子化合物は、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たものを用いてもよい。

【0123】

(A 1) 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。

(A) 成分中の (A 1) 成分の割合は、(A) 成分の総質量に対して、5 ~ 75 質量% が好ましく、10 ~ 70 質量% がより好ましく、20 ~ 60 質量% がさらに好ましい。上記範囲とすることにより、後述する高分子化合物 (A 2) と効率的に架橋反応することができ、パターンの膜ベリを減少させ、リソグラフィー特性が向上すると考えられる。

【0124】

[高分子化合物 (A 2)]

本発明において、高分子化合物 (A 2) は、1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位 (a 1 3 - 1) 又は該構成単位 (a 1 3 - 1) 中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位 (a 1 3 - 2) を有する。

(構成単位 (a 1 3 - 1))

構成単位 (a 1 3 - 1) は、1級アルコール系水酸基、2級アルコール系水酸基、若しくは鎖状の3級アルコール系水酸基を含有する構成単位である。

構成単位 (a 1 3 - 1) としては、例えば、下記一般式 (a 1 3 - 1 - 1) ~ (a 1 3 - 1 - 3) のいずれかで表される構成単位が挙げられる。

【0125】

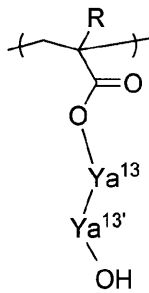
10

20

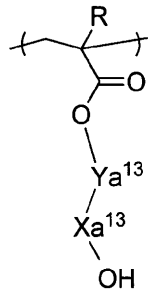
30

40

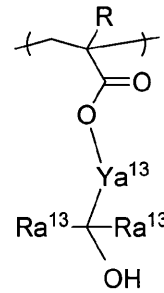
【化 3 3】



(a 1 3 - 1 - 1)



(a 1 3 - 1 - 2)



(a 1 3 - 1 - 3)

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、Y a^{1 3} は単結合又は 2 価の連結基であり、Y a^{1 3'} は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、X a^{1 3} は環状の炭化水素基であり、R a^{1 3}、R a^{1 3'} はそれぞれ炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。R a^{1 3}、R a^{1 3'} は同一であっても異なってもよい。]

【 0 1 2 6 】

式中、R についての説明は前記同様である。

Y a^{1 3} の単結合又は 2 価の連結基についての説明は、前記一般式 (a 2 - 1) 中の Y a^{2 1} の説明と同様である。

20

Y a^{1 3'} は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、無置換のアルキル基であることが好ましい。無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状のアルキル基であることが好ましい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、n - プロピレン基、n - ブチレン基が挙げられ、メチレン基又はエチレン基であることが好ましい。

X a^{1 3} は環状の炭化水素基であり、単環式又は多環式の脂環式炭化水素基が挙げられる。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 1 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 ~ 8 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、シクロオクタン等が挙げられる。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 1 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 ~ 1 2 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。

30

R a^{1 3}、R a^{1 3'} はそれぞれ炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。R a^{1 3}、R a^{1 3'} は同一であっても異なってもよい。R a^{1 3}、R a^{1 3'} としては、前記 R についての説明と同様である。

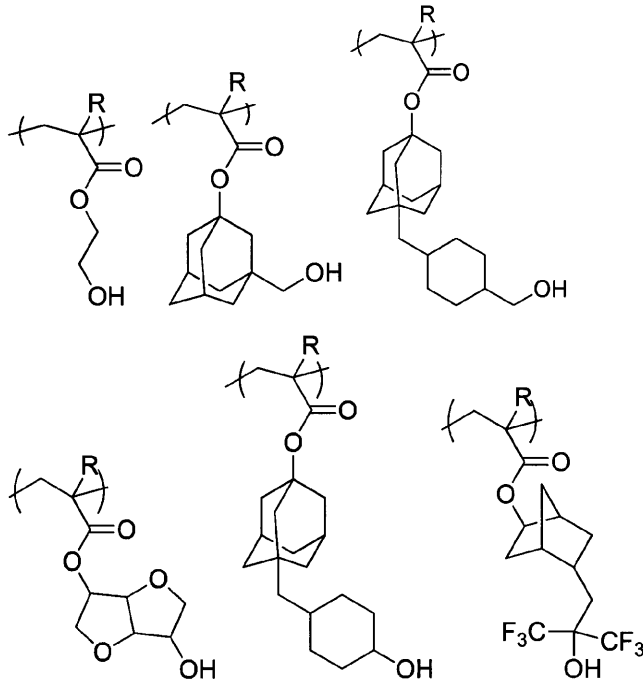
【 0 1 2 7 】

構成単位 (a 1 3 - 1) の具体例を下記に示す。下記式中、R は前記同様である。

【 0 1 2 8 】

40

【化 3 4】



10

20

【 0 1 2 9 】

(A 2) 成分が有する構成単位 (a 1 3 - 1) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

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

構成単位 (a 1 3 - 1) の割合を上記範囲とすることにより、パターン膜の膜ベリを減少させ、リソグラフィ特性が向上すると考えられる。

【 0 1 3 0 】

(構成単位 (a 1 3 - 2))

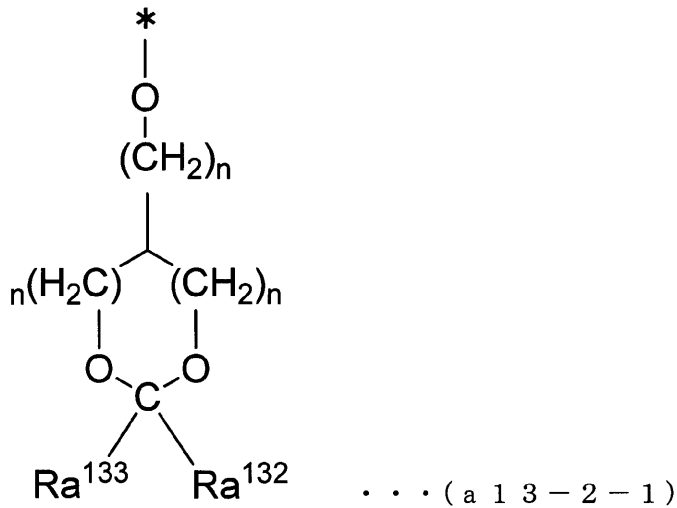
構成単位 (a 1 3 - 2) は、前記構成単位 (a 1 3 - 1) 中の水酸基が酸分解性基で保護されてなる構成単位である。

より具体的には、前記一般式 (a 1 3 - 1 - 1) ~ (a 1 3 - 1 - 3) のいずれかで表される構成単位の水酸基が、酸分解性基で保護された基、ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 - メタノールの水酸基が酸分解性基で保護された基、アクリル酸エステルの水酸基が酸分解性基で保護された基、又は下記一般式 (a 1 3 - 2 - 1) で表される基を有する構成単位が挙げられる。

30

【 0 1 3 1 】

【化 3 5】



10

[式中、 n はそれぞれ独立に $0 \sim 5$ の整数であり、 $R a^{133}$ 、 $R a^{132}$ は炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基である。]

【0132】

式 (a 1 3 - 2 - 1) 中、 $R a^{133}$ 、 $R a^{132}$ の炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等が挙げられ、メチル基又はエチル基が好ましい。 n はそれぞれ独立に $0 \sim 5$ の整数である。

20

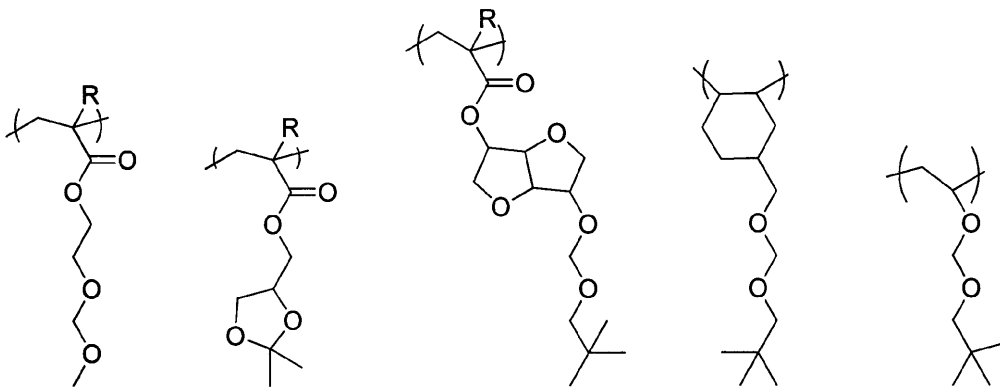
構成単位 (a 1 3 - 2) における、水酸基を保護する酸分解性基としては、前記一般式 (a 1 - r - 1) で表される酸解離性基 (「アセタール型酸解離性基」) が好ましい。

【0133】

構成単位 (a 1 3 - 2) の具体例を下記に示す。下記式中、 R は前記同様である。

【0134】

【化 3 6】



30

40

【0135】

(A 2) 成分が有する構成単位 (a 1 3 - 1) 又は (a 1 3 - 2) は、1 種でもよく 2 種以上でもよい。

(A 2) 成分中の構成単位 (a 1 3 - 1) の割合は、(A 2) 成分を構成する全構成単位に対し、50 モル% 以下が好ましく、45 モル% 以下がより好ましく、10 ~ 40 モル% であることがさらに好ましい。

(A 2) 成分中の構成単位 (a 1 3 - 2) の割合は、(A 2) 成分を構成する全構成単位に対し、65 モル% 以下が好ましく、60 モル% 以下がより好ましく、20 ~ 50 モル% であることがさらに好ましい。

構成単位 (a 1 3 - 1) 又は (a 1 3 - 2) の割合を上記範囲とすることにより、パタ

50

ーンの膜ペリを減少させ、リソグラフィ特性が向上すると考えられる。

【0136】

本発明において、高分子化合物(A2)は、前記構成単位(a1)を有することが好ましい。

(A2)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A2)成分を構成する全構成単位に対し、20~80モル%が好ましく、20~75モル%がより好ましく、25~70モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、感度、解像性、LWR等のリソグラフィ特性も向上する。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0137】

本発明において、(A2)成分は、構成単位(a13-1)又は(a13-2)と構成単位(a2)及び(a1)から選択される1以上の構成単位とを有する高分子化合物であることが好ましい。かかる高分子化合物としては、構成単位(a13-1)又は(a13-2)と構成単位(a1)及び(a2)の繰返し構造とからなる高分子化合物、構成単位(a13-1)又は(a13-2)と構成単位(a1)、(a2)及び(a5)の繰返し構造とからなる高分子化合物；構成単位(a14)と構成単位(a1)、(a2)及び(a5)の繰返し構造とからなる高分子化合物等が挙げられる。

【0138】

(A2)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。

(A)成分中の(A2)成分の割合は、(A)成分の総質量に対して、5~90質量%が好ましく、10~80質量%がより好ましく、20~60質量%がさらに好ましい。上記範囲とすることにより、パターンの膜ペリを減少させ、リソグラフィ特性が向上すると考えられる。

【0139】

本発明においては、基材成分(A)が、上記高分子化合物(A1)及び高分子化合物(A2)とを有することにより、パターンの膜ペリが生じにくく、エッチング耐性にすぐれた溶剤現像ネガ型レジスト組成物とすることができる。その理由は以下のように推察される。

本発明においては、高分子化合物(A1)及び高分子化合物(A2)を混合した状態で用いることにより、露光部において高分子化合物(A1)と高分子化合物(A2)との間で架橋反応が起こるため、高分子化合物を一種用いた場合に比べて、露光部の分子量の増大に寄与できると考えられる。

また、従来、水酸基を含有する構成単位は溶剤現像ネガ型レジスト組成物には一般的には採用されていなかったが、本発明者らの検討により、水酸基を含有する構成単位を有する高分子化合物と、架橋性のエーテル含有環式基を有する構成単位を有する高分子化合物とを混合することにより、露光部における架橋反応により、現像液に対して難溶化することが見出された。

さらに、本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物は、架橋反応により三次元化できるため、エッチング耐性に優れたものできると推察される。

【0140】

<酸発生剤成分；(B)成分>

本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物は、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という。)を含有していることが好ましい。(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

このような酸発生剤としては、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挙げられる。なかでも、オニウム塩系酸発生剤を用いるのが

10

20

30

40

50

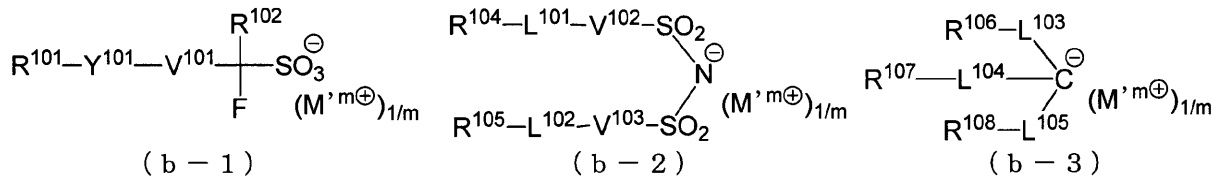
好ましい。

【0141】

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式 (b-1) で表される化合物 (以下「(b-1)成分」ともいう)、一般式 (b-2) で表される化合物 (以下「(b-2)成分」ともいう)、又は一般式 (b-3) で表される化合物 (以下「(b-3)成分」ともいう) を用いることができる。

【0142】

【化37】



10

[式中、 R^{101} 、 $R^{104} \sim R^{108}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。 $R^{106} \sim R^{107}$ のいずれか2つは、相互に結合して環を形成していてもよい。 R^{102} はフッ素原子または炭素数1~5のフッ素化アルキル基である。 Y^{101} は単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。 $V^{101} \sim V^{103}$ はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。 $L^{101} \sim L^{102}$ はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。 $L^{103} \sim L^{105}$ はそれぞれ独立に単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。 M'^{m+} はm価の有機カチオンである。]

20

【0143】

{アニオン部}

・(b-1)成分のアニオン部

式 (b-1) 中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。

30

【0144】

(置換基を有していてもよい環式基)

前記環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、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。

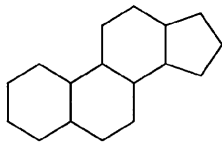
R^{101} における芳香族炭化水素基は、前記式 (a1-1) の Va^1 における2価の芳香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または2以上の芳香環を含む芳香族化合物から水素原子を1つ除いたアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基は、前記式 (a1-1) の Va^1 における2価の脂肪族炭化水素基で挙げたモノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。ポリシクロアルカンとして、中でも、アダマンチル基、ノルボルニル基等の架橋環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカン、ステロイド骨格を有する環式基等の縮合環系の多環式骨格を有するポリシクロアルカンがより好ましい。本明細書中におけるステロイド骨格とは、3つの六員環及び1つの五員環がつながった下記に示される骨格 (st) を意味する。

40

【0145】

【化38】



... (s t)

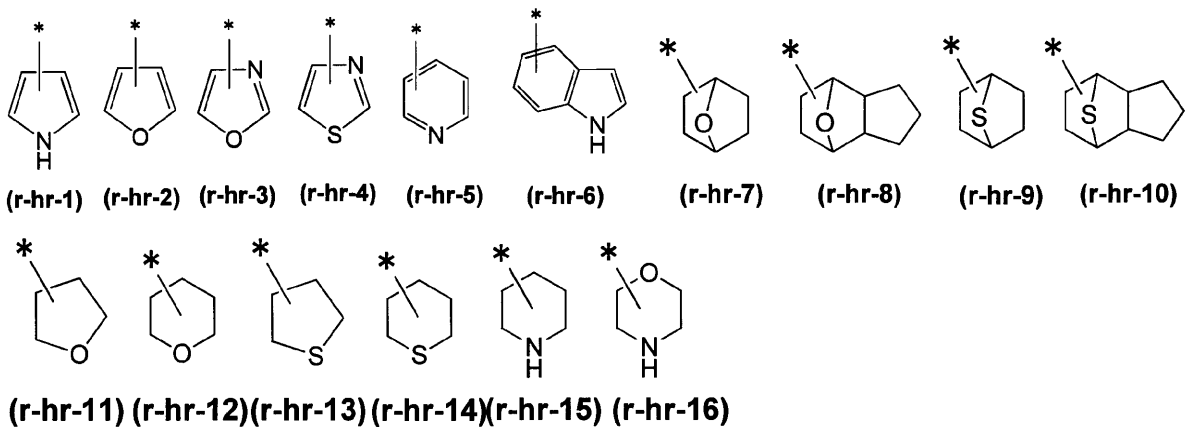
【0146】

また、 R^{101} における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよく、具体的には上記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) でそれぞれ表される -SO₂-含有環式基、その他以下に挙げる複素環式基が挙げられる。

10

【0147】

【化39】



20

【0148】

R^{101} の環状の炭化水素基における置換基としては、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、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

30

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。

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-ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

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

置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等の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。

40

【0149】

(置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基)

R^{101} の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

直鎖状のアルキル基としては、炭素数が1~20であることが好ましく、1~15であることがより好ましく、1~10が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、

50

オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

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

【0150】

(置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基)

R^{101} の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5がより好ましく、2～4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、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。分岐鎖状のアルケニル基としては、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。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【0151】

R^{101} の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、たとえば、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、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記 R^{101} における環式基等が挙げられる。

【0152】

なかでも、 R^{101} は、置換基を有していてもよい環式基が好ましく、置換基を有していてもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基などが好ましい。

【0153】

式(b-1)中、 Y^{101} は、単結合または酸素原子を含む2価の連結基である。

Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、該 Y^{101} 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、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-)、オキシカルボニル基(-O-C(=O)-)、アミド結合(-C(=O)-NH-)、カルボニル基(-C(=O)-)、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせに、さらにスルホニル基(-SO₂-)が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記式(y-a1-1)～(y-a1-7)でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

【0154】

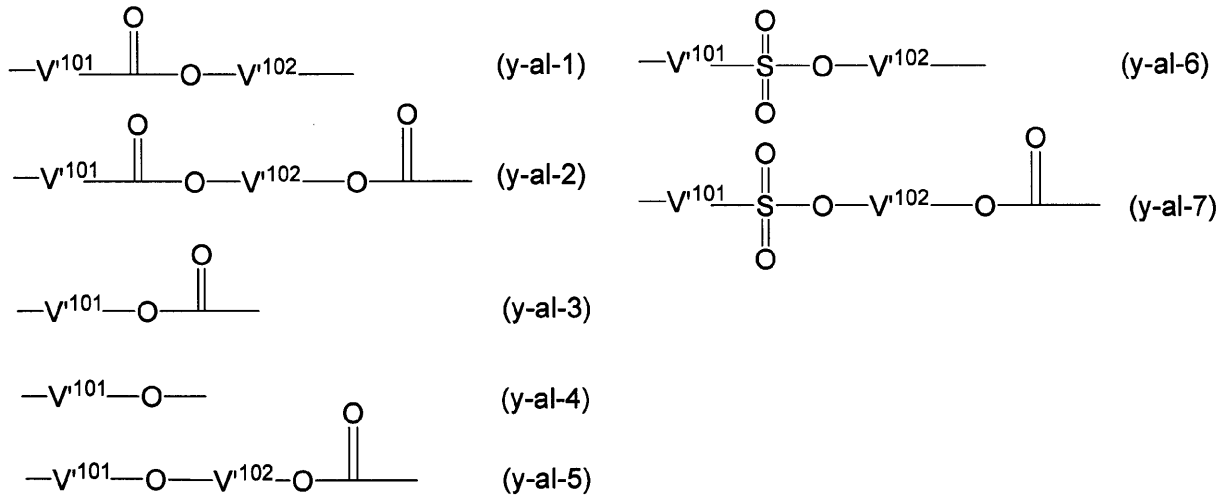
10

20

30

40

【化 4 0】



10

[式中、 V'^{101} は単結合または炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、 V'^{102} は炭素数 1 ~ 30 の 2 価の飽和炭化水素基である。]

【 0 1 5 5】

V'^{102} における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基であることが好ましい。

20

【 0 1 5 6】

V'^{101} および V'^{102} におけるアルキレン基としては、直鎖状のアルキレン基でもよく分岐鎖状のアルキレン基でもよく、直鎖状のアルキレン基が好ましい。

V'^{101} および V'^{102} におけるアルキレン基として、具体的には、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。

30

また、 V'^{101} 又は V'^{102} における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素数 5 ~ 10 の 2 価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式 (a 1 - r - 1) 中の $R a'^3$ の環状の脂肪族炭化水素基から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、1, 5 - アダマンチレン基または 2, 6 - アダマンチレン基がより好ましい。

40

【 0 1 5 7】

Y^{101} 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、上記式 (y - a 1 - 1) ~ (y - a 1 - 5) でそれぞれ表される連結基が好ましい。

【 0 1 5 8】

式 (b - 1) 中、 V^{101} は、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。 V^{101} におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数 1 ~ 4 であることが好ましい。 V^{101} におけるフッ素化アルキレン基としては、 V^{101} におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、 V^{101} は、単結合、又は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキレン基であることが好ましい。

50

【0159】

式 (b - 1) 中、 R^{102} は、フッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。 R^{102} は、フッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0160】

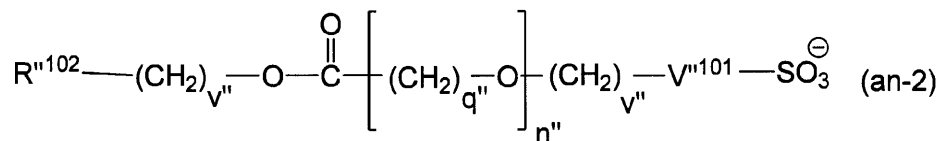
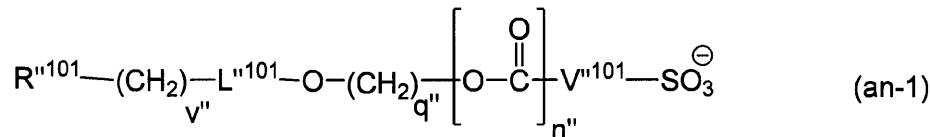
(b - 1) 成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、

Y^{101} が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； Y^{101} が酸素原子を含む 2 価の連結基である場合、下記式 (an - 1) ~ (an - 3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

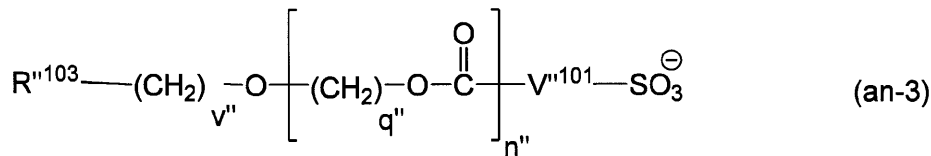
10

【0161】

【化41】



20



[式中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (r - hr - 1) ~ (r - hr - 6) でそれぞれ表される基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基であり； R^{102} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (a2 - r - 1) ~ (a2 - r - 7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式 (a5 - r - 1) ~ (a5 - r - 4) でそれぞれ表される -SO₂- 含有環式基であり； R^{103} は、置換基を有していてもよい芳香族環式基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり； V^{101} は、フッ素化アルキレン基であり； L^{101} は、-C(=O)- 又は -SO₂- であり； v'' はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 q'' はそれぞれ独立に 1 ~ 20 の整数であり、 n'' は 0 または 1 である。]

30

【0162】

R^{101} 、 R^{102} および R^{103} の置換基を有していてもよい脂肪族環式基は、前記 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、 R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

40

【0163】

R^{103} における置換基を有していてもよい芳香族環式基は、前記 R^{101} における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、 R^{101} における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0164】

R^{101} における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基は、前記 R^{101} における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。 R^{103} における置換

50

基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、前記 R^{101} における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。 V^{101} は、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のフッ素化アルキレン基であり、特に好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ である。

【0165】

・(b-2)成分のアニオン部

式(b-2)中、 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式(b-1)中の R^{101} と同様のものが挙げられる。ただし、 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。

R^{104} 、 R^{105} は、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

該鎖状のアルキル基の炭素数は 1 ~ 10 であることが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 7、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。 R^{104} 、 R^{105} の鎖状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、 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、酸の強度が強くなり、また、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。前記鎖状の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ル基である。

式(b-2)中、 V^{102} 、 V^{103} は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式(b-1)中の V^{101} と同様のものが挙げられる。

式(b-2)中、 L^{101} ~ L^{102} は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

【0166】

・(b-3)成分のアニオン部

式(b-3)中、 R^{106} ~ R^{108} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式(b-1)中の R^{101} と同様のものが挙げられる。

L^{103} ~ L^{105} は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。

【0167】

{カチオン部}

式(b-1)、(b-2)及び(b-3)中、 M^{m+} は、前記式(b-1)の化合物におけるカチオン以外の m 価の有機カチオンであり、なかでもスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであることが好ましく、下記の一般式(c a - 1) ~ (c a - 4) でそれぞれ表されるカチオンが特に好ましい。

【0168】

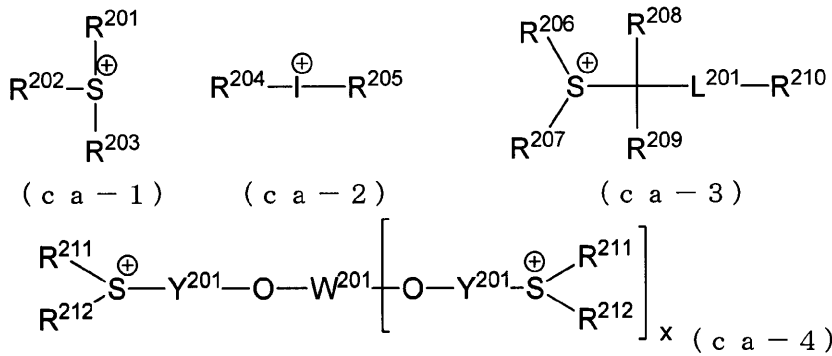
10

20

30

40

【化 4 2】



10

[式中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表し、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、 R^{210} は置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基、アルケニル基、又は $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり、 L^{201} は $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を表し、 Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表し、 x は 1 または 2 であり、 W^{201} は $(x+1)$ 価の連結基を表す。]

20

【0169】

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ におけるアリール基としては、炭素数 6 ~ 20 の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数 1 ~ 30 のものが好ましい。

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が 2 ~ 10 であることが好ましい。

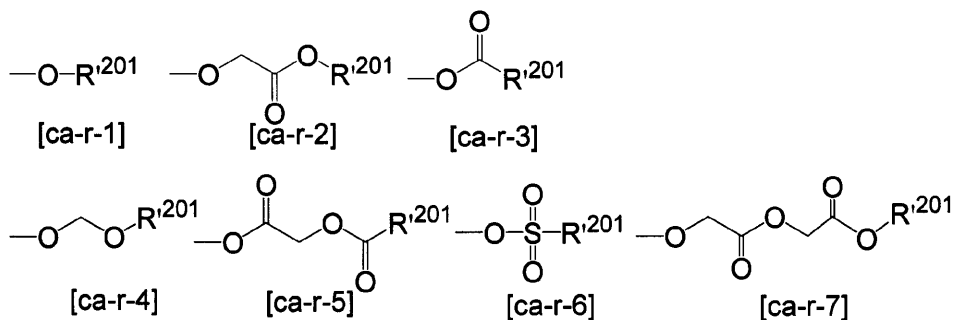
$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{210} \sim \text{R}^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリーレン基、アリーレンチオ基、下記式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

30

置換基としてのアリーレンチオ基におけるアリール基としては、 R^{101} で挙げたものと同様であり、具体的にフェニルチオ基又はビフェニルチオ基が挙げられる。

【0170】

【化 4 3】



40

[式中、 R^{201} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい環式基、鎖状のアルキル基、または鎖状のアルケニル基である。]

【0171】

50

R^{201} の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる他、置換基を有していてもよい環式基又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基として上記式 (a1-r-2) で表される酸解離性基と同様のものも挙げられる。

【0172】

$R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (該 R_N は炭素数 1~5 のアルキル基である。) 等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む 1 つの環が、イオウ原子を含めて、3~10 員環であることが好ましく、5~7 員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、たとえばチオフエン環、チアゾール環、ベンゾチオフエン環、チアントレン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、9H-チオキサテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオフエニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

10

【0173】

$R^{208} \sim R^{209}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1~5 のアルキル基を表し、水素原子又は炭素数 1~3 のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合相互に結合して環を形成してもよい。

20

【0174】

R^{210} は、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、又は置換基を有していてもよい $-SO_2$ -含有環式基である。

R^{210} におけるアリール基としては、炭素数 6~20 の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R^{210} におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数 1~30 のものが好ましい。

R^{210} におけるアルケニル基としては、炭素数が 2~10 であることが好ましい。

R^{210} における、置換基を有していてもよい $-SO_2$ -含有環式基としては、上記一般式 (a2-1) 中の R^{a21} の「 $-SO_2$ -含有環式基」と同様のものが挙げられ、上記一般式 (a5-r-1) で表される基が好ましい。

30

【0175】

Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。

Y^{201} におけるアリーレン基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} における芳香族炭化水素基として例示したアリール基から水素原子を 1 つ除いた基が挙げられる。

Y^{201} におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上記一般式 (a1-1) 中の V^{a11} における 2 価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0176】

前記式 (ca-4) 中、 x は、1 または 2 である。

40

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

W^{201} における 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、前記一般式 (a2-1) における Y^{a21} と同様の炭化水素基が例示できる。 W^{201} における 2 価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

W^{201} における 3 価の連結基としては、前記 W^{201} における 2 価の連結基から水素原子を 1 個除いた基、前記 2 価の連結基にさらに前記 2 価の連結基が結合した基などが挙げられる。 W^{201} における 3 価の連結基としては、アリーレン基に 2 個のカルボニル基

50

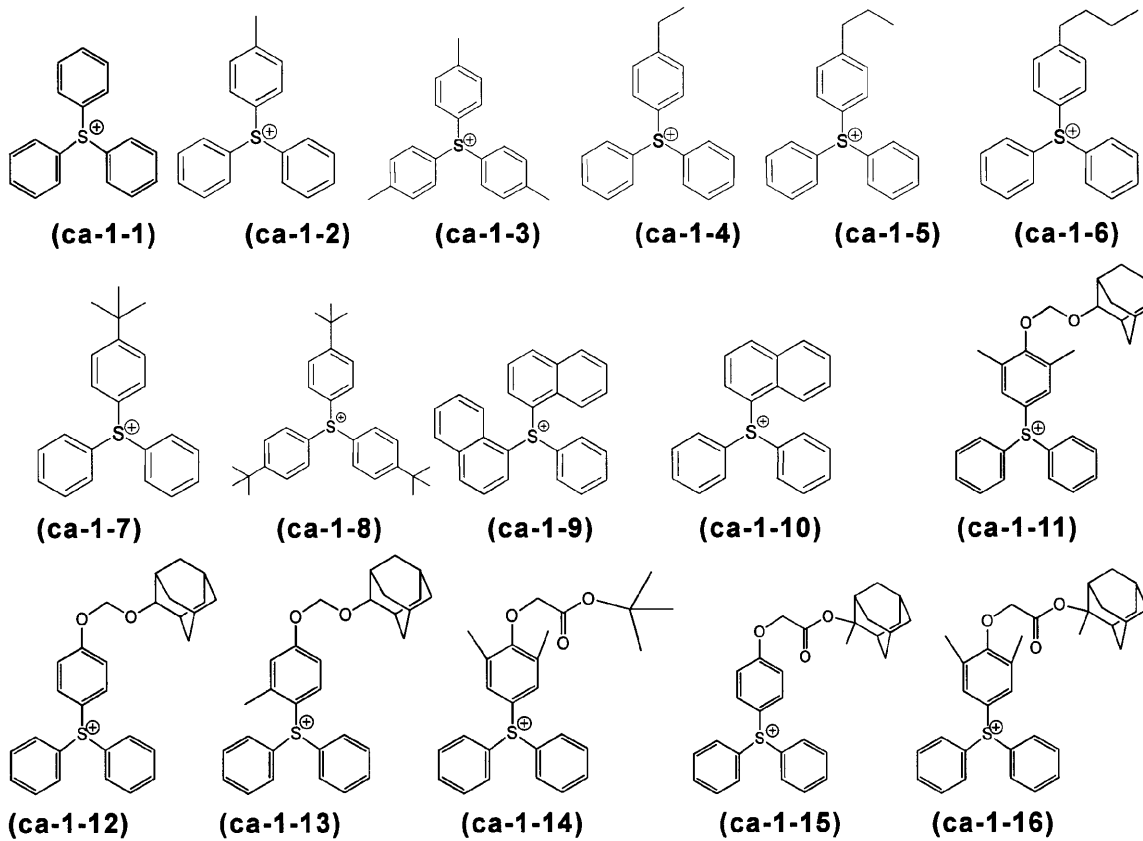
が結合した基が好ましい。

【0177】

式(c a - 1)で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式(c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 63)でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0178】

【化44】



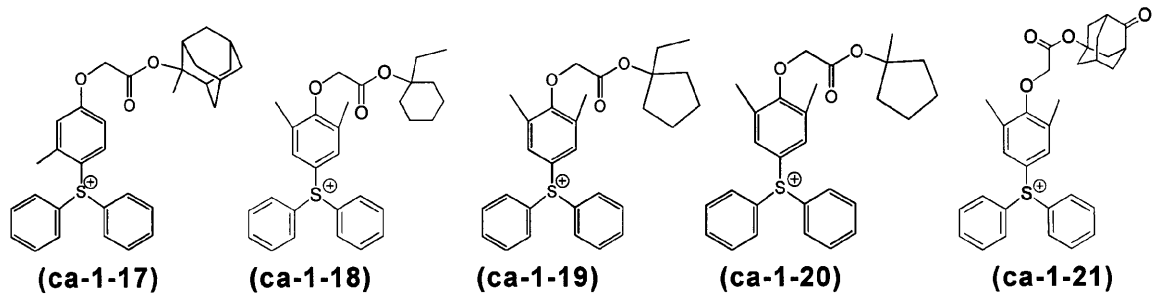
10

20

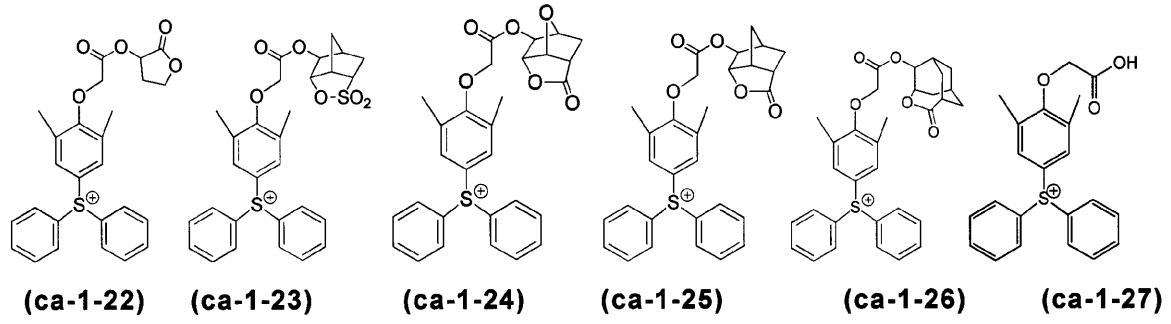
30

【0179】

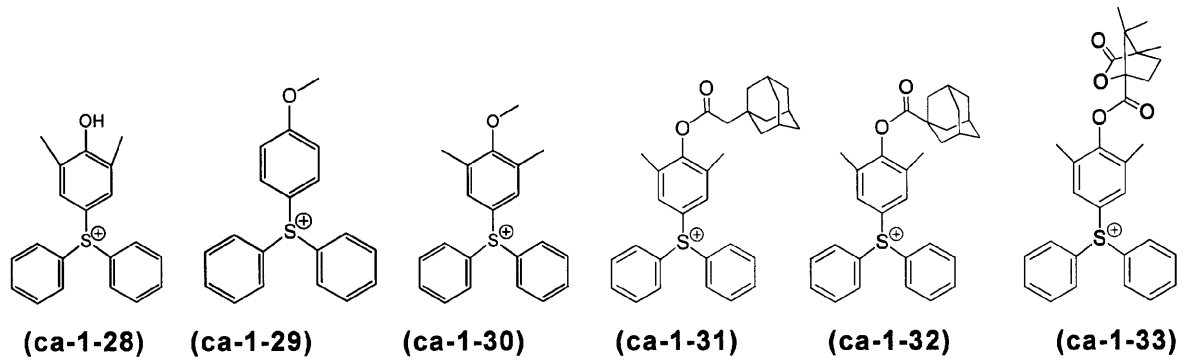
【化 4 5】



10



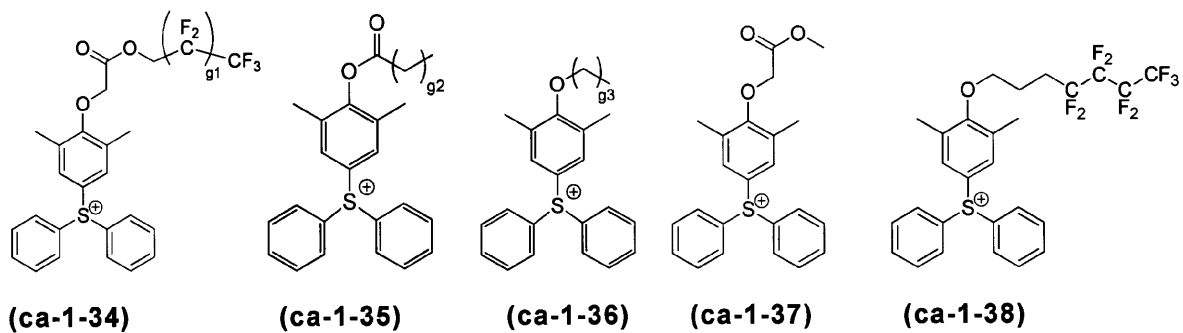
20



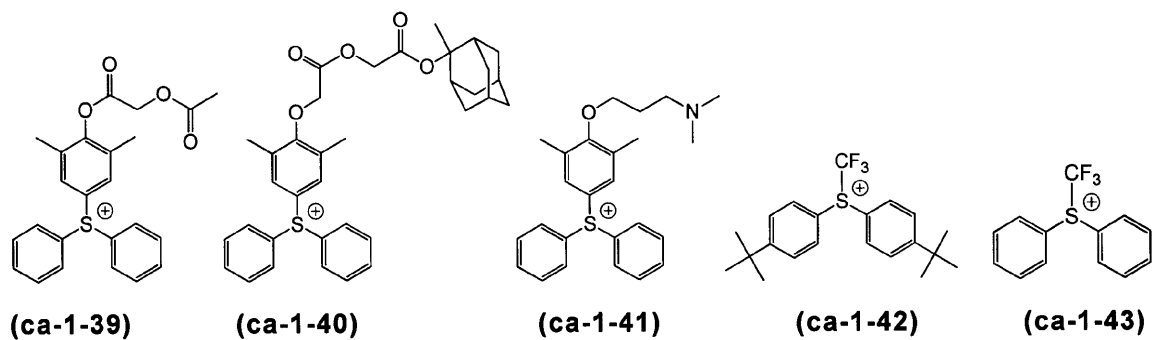
【 0 1 8 0 】

30

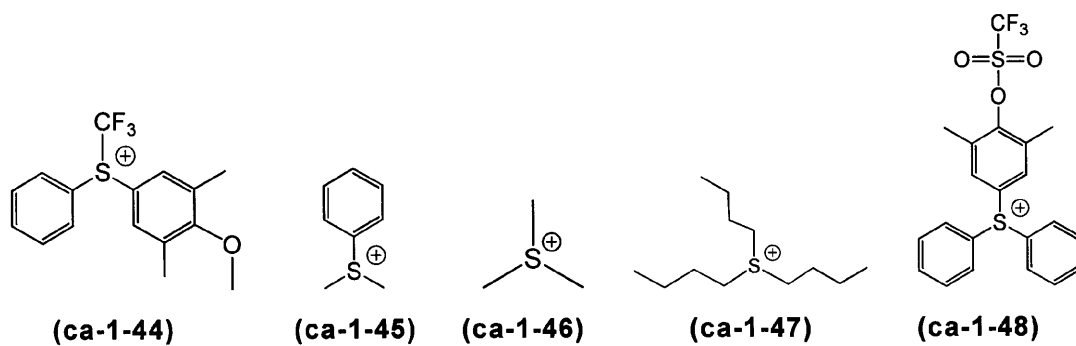
【化 4 6】



10



20

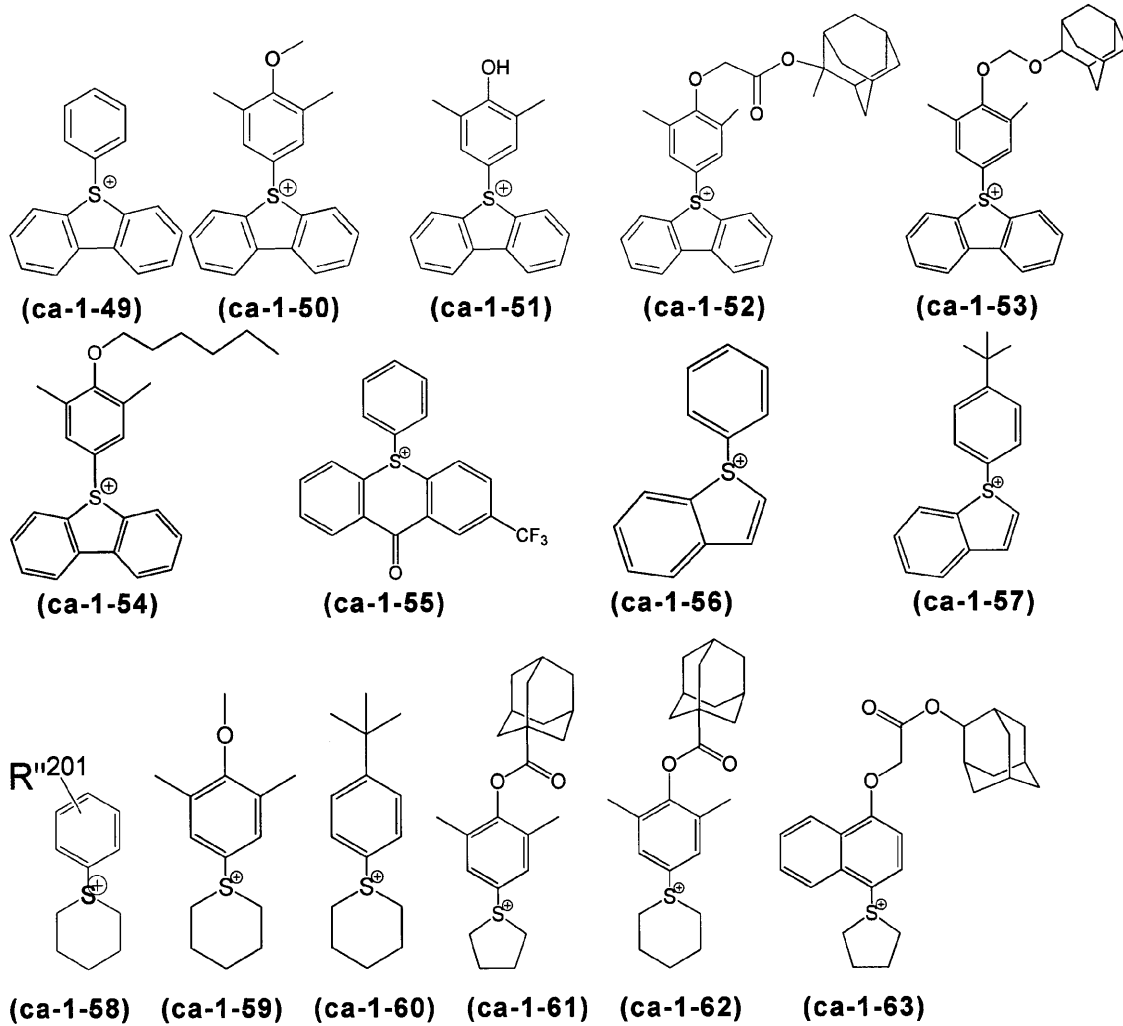


30

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

【 0 1 8 1 】

【化 4 7】



10

20

30

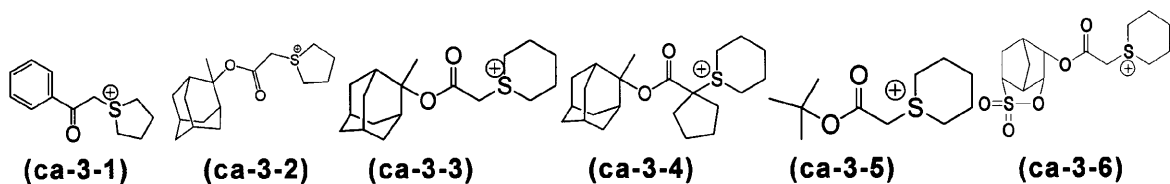
[式中、 R''^{201} は水素原子又は置換基であつて、置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。]

【0182】

前記式 (ca-3) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0183】

【化 4 8】



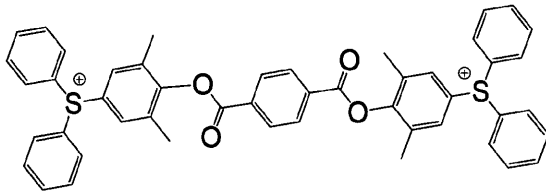
40

【0184】

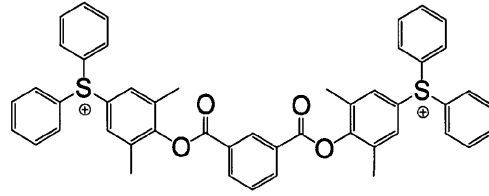
前記式 (ca-4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0185】

【化49】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

【0186】

10

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

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

【0187】

<塩基性化合物成分；(D)成分>

本発明のレジスト組成物は、(A)成分に加えて、または(A)成分および(B)成分に加えて、さらに、酸拡散制御剤成分(以下「(D)成分」ともいう。)を含有してもよい。

20

(D)成分は、前記(B)成分等から露光により発生する酸をトラップするクエンチャー(酸拡散制御剤)として作用するものである。

本発明における(D)成分は、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基(D1)(以下「(D1)成分」という。)であってもよく、該(D1)成分に該当しない含窒素有機化合物(D2)(以下「(D2)成分」という。)であってもよい。

【0188】

[(D1)成分]

(D1)成分を含有するレジスト組成物とすることで、レジストパターンを形成する際に、露光部と非露光部のコントラストを向上させることができる。

30

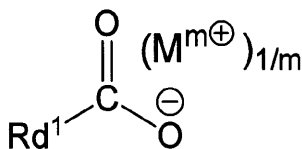
(D1)成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式(d1-1)で表される化合物(以下「(d1-1)成分」という。)、下記一般式(d1-2)で表される化合物(以下「(d1-2)成分」という。)及び下記一般式(d1-3)で表される化合物(以下「(d1-3)成分」という。)からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

(d1-1)~(d1-3)成分は、露光部においては分解して酸拡散制御性(塩基性)を失うためクエンチャーとして作用せず、未露光部においてクエンチャーとして作用する。

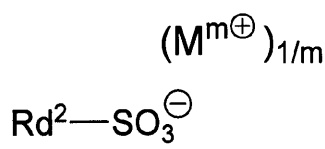
【0189】

40

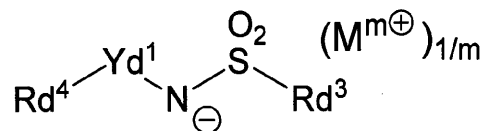
【化50】



(d1-1)



(d1-2)



(d1-3)

[式中、Rd¹~Rd⁴は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい

50

鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。ただし、式 (d 1 - 2) 中の R_{d^2} における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 Y_{d^1} は単結合、または 2 価の連結基である。 M^{m+} はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

【0190】

{ (d 1 - 1) 成分 }

・アニオン部

式 (d 1 - 1) 中、 R_{d^1} は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 $R_{1^0 1}$ と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、 R_{d^1} としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状の炭化水素基が好ましい。これらの基が有していてもよい置換基としては水酸基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としてはフェニル基もしくはナフチル基がより好ましい。

前記脂肪族環式基としては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

前記鎖状の炭化水素基としては、鎖状のアルキル基が好ましい。鎖状のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；1 - メチルエチル基、1 - メチルプロピル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、1 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、4 - メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基；が挙げられる。

【0191】

前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素数は、1 ~ 11 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 4 がさらに好ましい該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

R_{d^1} としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

【0192】

以下に (d 1 - 1) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

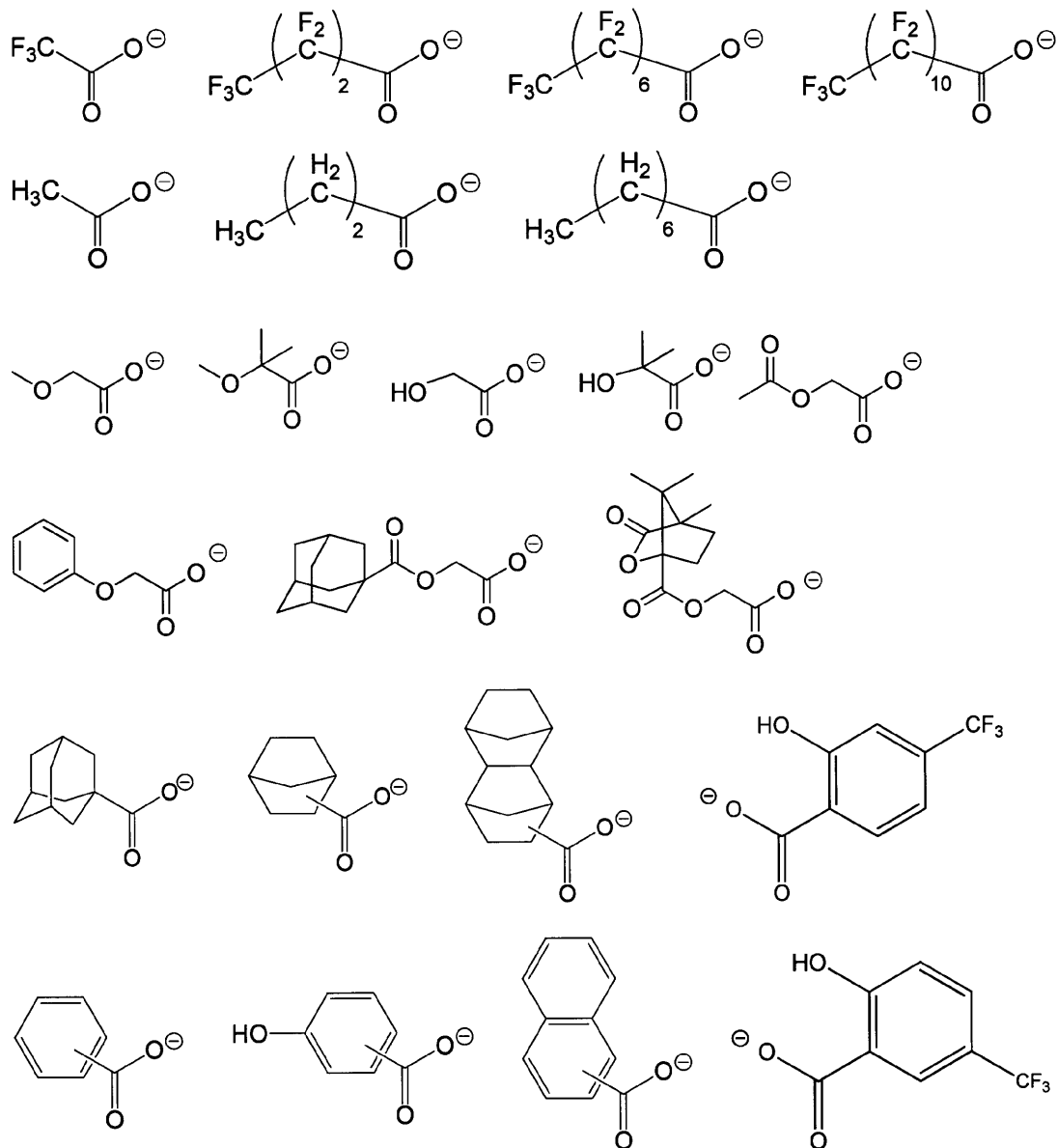
【0193】

10

20

30

【化 5 1】



10

20

30

【0194】

・カチオン部

式(d1-1)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。

M^{m+} の有機カチオンとしては、特に限定されず、例えば、前記一般式(c a - 1) ~ (c a - 4)でそれぞれ表されるカチオンと同様のものが挙げられ、前記式(c a - 1 - 1) ~ (c a - 1 - 63)でそれぞれ表されるカチオンが好ましい。

40

(d1-1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0195】

{(d1-2)成分}

・アニオン部

式(d1-2)中、 R^{d2} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられる。

ただし、 R^{d2} における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない(フッ素置換されていない)ものとする。これにより、(d1-2)成分のアニオンが適

50

式 (d 1 - 3) 中、 $R d^4$ は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられる。

中でも、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、環式基であることが好ましい。

$R d^4$ におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。 $R d^4$ のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。

$R d^4$ におけるアルコキシ基は、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*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。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【 0 2 0 1 】

$R d^4$ におけるアルケニル基は、上記 R^{101} と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、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を有していても良い。

【 0 2 0 2 】

$R d^4$ における環式基は、上記 R^{101} と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。 $R d^4$ が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。また、 $R d^4$ が芳香族基である場合、EUV等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。

【 0 2 0 3 】

式 (d 1 - 3) 中、 $Y d^1$ は、単結合、または 2 価の連結基である。

$Y d^1$ における 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 (脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、前記式 (a 2 - 1) における $Y a^{21}$ の 2 価の連結基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

$Y d^1$ としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

【 0 2 0 4 】

以下に (d 1 - 3) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【 0 2 0 5 】

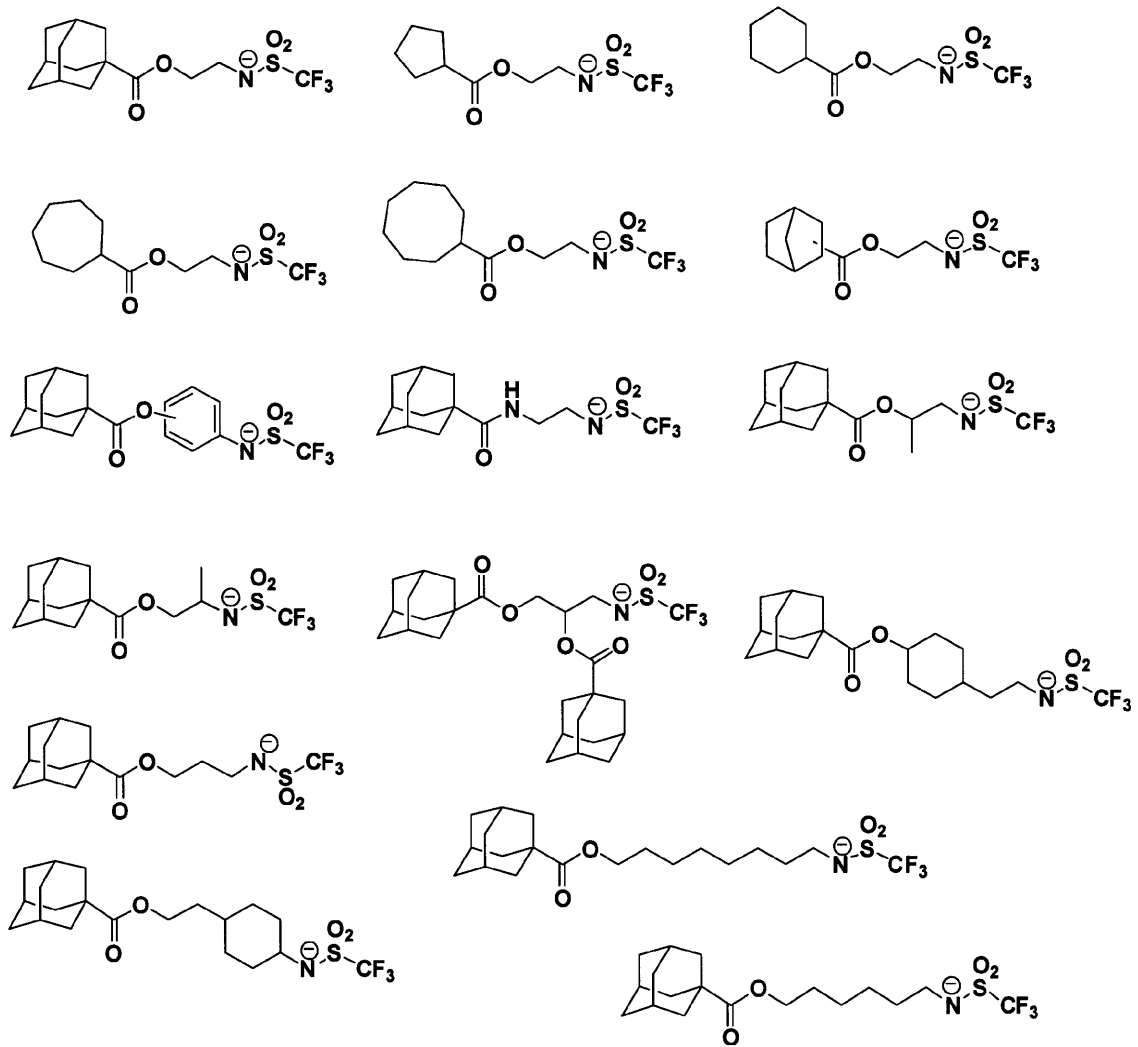
10

20

30

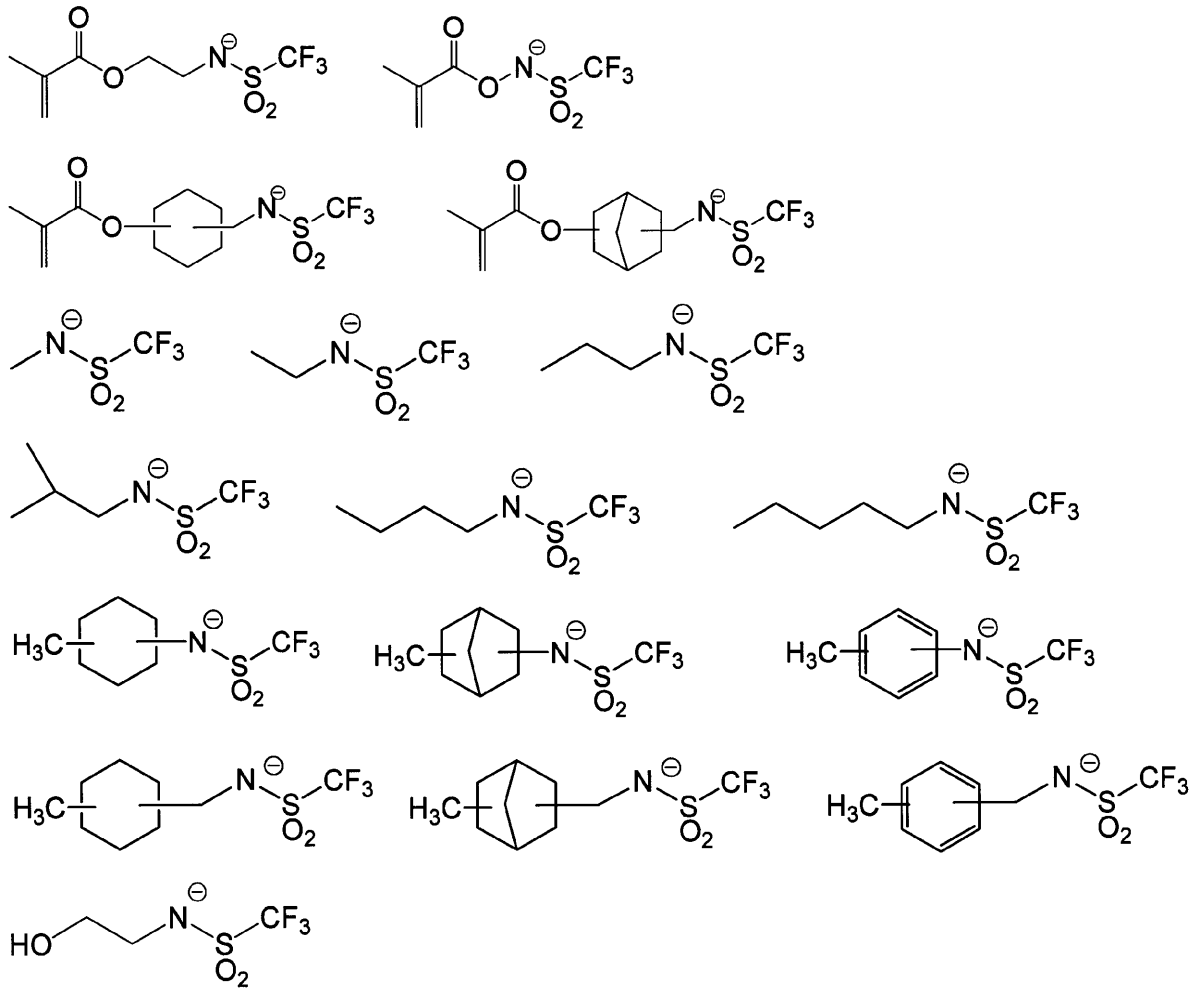
40

【化 5 3】



【 0 2 0 6 】

【化 5 4】



10

20

30

【0207】

・カチオン部

式(d1-3)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d1-1)中の M^{m+} と同様である。

(d1-3)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0208】

(D1)成分は、上記(d1-1)～(d1-3)成分のいずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、0.5～8質量部であることがより好ましく、1～8質量部であることがさらに好ましい。

40

(D1)成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィ特性及びレジストパターン形状が得られる。一方、上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0209】

前記の(d1-1)成分、(d1-2)成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

【0210】

(D1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～10.0質量部であることが好ましく、0.5～8.0質量部であることがより好ましく、1.0～8.0

50

0 質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソグラフィ特性及びレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0211】

((D2) 成分)

(D) 成分は、上記 (D1) 成分に該当しない窒素有機化合物成分 (以下、(D2) 成分という。) を含有していてもよい。

(D2) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであり、且つ (D1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。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1~12であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン (アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン) 又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数5~10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-ペンチルアミン又はトリ-n-オクチルアミンが特に好ましい。

【0212】

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

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

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

【0213】

その他の脂肪族アミンとしては、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、トリエタノールアミントリアセテート等が挙げられ、トリエタノールアミントリアセテートが好ましい。

【0214】

また、(D2) 成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

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

【0215】

(D2)成分は、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。

(D2)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等が向上する。

【0216】

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

本発明のレジスト組成物が(D)成分を含有する場合、(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.1~15質量部であることが好ましく、0.3~12質量部であることがより好ましく、0.5~12質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、レジスト組成物とした際、LWR等のリソグラフィ特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0217】

[(F)成分]

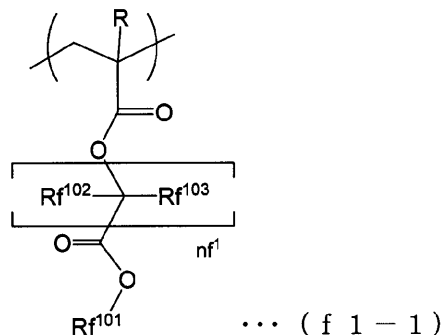
本発明のレジスト組成物は、レジスト膜に撥水性を付与するため、フッ素添加剤(以下「(F)成分」という。)を含有していてもよい。

(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報、に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(F)成分としてより具体的には、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)を有する重合体が挙げられる。前記重合体としては、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー)；下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と、前記構成単位(a1)との共重合体；下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と共重合される前記構成単位(a1)としては、1-エチル-1-シクロオクチル(メタ)アクリレートまたは前記式(a1-2-01)で表される構成単位が好ましい。

【0218】

【化55】



[式中、Rは前記同様であり、Rf¹⁰²およびRf¹⁰³はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、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を表し、Rf¹⁰²およびRf¹⁰³は同じであっても異なってもよい。nf¹は1~5の整数であり、Rf¹⁰¹はフッ素原子を含む有機基である。]

【0219】

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

式 (f 1 - 1) 中、 $R f^{102}$ および $R f^{103}$ 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、特にフッ素原子が好ましい。 $R f^{102}$ および $R f^{103}$ の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、上記 R の炭素数 1 ~ 5 の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い。 $R f^{102}$ および $R f^{103}$ の炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数 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。なかでも $R f^{102}$ および $R f^{103}$ としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

10

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

【0220】

式 (f 1 - 1) 中、 $R f^{101}$ はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであつてもよく、炭素数は 1 ~ 20 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 15 であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 10 が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の 25% 以上がフッ素化されていることが好ましく、50% 以上がフッ素化されていることがより好ましく、60% 以上がフッ素化されていることが、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから、特に好ましい。

20

なかでも、 $R f^{101}$ としては、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、メチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が最も好ましい。

【0221】

(F) 成分の重量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、1000 ~ 50000 が好ましく、5000 ~ 40000 がより好ましく、10000 ~ 30000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

30

(F) 成分の分散度 (Mw / Mn) は、1.0 ~ 5.0 が好ましく、1.0 ~ 3.0 がより好ましく、1.2 ~ 2.5 が最も好ましい。

【0222】

(F) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

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

【0223】

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

40

【0224】

[(E) 成分]

本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物には、(特に前記 (D 0) 成分以外の酸拡散制御剤成分を用いる場合において) 感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物 (E) (以下、(E) 成分という。) を含有させることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、

50

安息香酸、サリチル酸などが好適である。

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

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

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

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

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

(E) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

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

【0225】

[(S) 成分]

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

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

たとえば、
 - ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン、メチル - n - ペンチルケトン（2 - ヘプタノン）、メチルイソペンチルケトン、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、ジメチルスルホキシド（DMSO）などを挙げることができる。

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

なかでも、PGMEA、PGME、
 - ブチロラクトン、EL が好ましい。

また、PGMEA と極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEA と極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤として EL 又はシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA : EL 又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2 である。また、極性溶剤として PGME を配合する場合は、PGMEA : PGME の質量比は、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2、さ

10

20

30

40

50

らに好ましくは3 : 7 ~ 7 : 3である。

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5とされる。

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

【0226】

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

10

【0227】

本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物は、現像後の残膜性に優れる。その理由は定かではないが、以下のように推察される。本発明のレジスト組成物が含有する光崩壊性クエンチャー(D0)は、露光によりpKaが2.0以上である酸を発生するためクエンチング効果が高く、露光部で分解した(D0)成分のアニオンが酸の溶解阻害効果を有し、残膜性に優れると推察される。

【0228】

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、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。

20

まず支持体上に、本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク(ポストアプライベーク(PAB))処理を、たとえば80 ~ 150の温度条件にて40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施してレジスト膜を形成する。次に、該レジスト膜に対し、例えばArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク(マスクパターン)を介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行った後、ベーク(ポストエクスポージャーベーク(PEB))処理を、たとえば80 ~ 150の温度条件にて40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施す。該レジスト膜を、有機系現像液を用いて現像処理した後、好ましくは有機溶剤を含有するリンス液を用いて

30

リンス処理し、乾燥を行う。

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

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

【0229】

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。

40

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

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

50

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。

【0230】

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。

10

【0231】

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。

20

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、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

30

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。

【0232】

現像に用いる有機系溶剤が含有する有機溶剤としては、基材成分（A）（露光前の基材成分（A））を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ニトリル系溶剤等が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。ケトン系溶剤としてはメチルアミルケトン（2-ヘプタノン）が好ましい。

40

【0233】

ケトン系溶剤は、構造中にC-C(=O)-Cを含む有機溶剤である。エステル系溶剤は、構造中にC-C(=O)-O-Cを含む有機溶剤である。アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤であり、「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。アミド系溶剤は構造中にアミド基を含む有機溶剤である。エーテル系溶剤は構造中にC-O-Cを含む有機溶剤である。有機溶剤

50

の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤は、炭化水素からなり、置換基（水素原子および炭化水素基以外の基または原子）を有さない炭化水素溶剤である。

【0234】

各溶剤の具体例として、ケトン系溶剤としては、たとえば、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、アセトン、4 - ヘプタノン、1 - ヘキサノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、メチルアミルケトン（2 - ヘプタノン）等が挙げられる。

10

【0235】

エステル系溶剤としては、たとえば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2 - メトキシブチルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、4 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - エチル - 3 - メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2 - エトキシブチルアセテート、4 - エトキシブチルアセテート、4 - プロポキシブチルアセテート、2 - メトキシペンチルアセテート、3 - メトキシペンチルアセテート、4 - メトキシペンチルアセテート、2 - メチル - 3 - メトキシペンチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシペンチルアセテート、3 - メチル - 4 - メトキシペンチルアセテート、4 - メチル - 4 - メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、プロピル - 3 - メトキシプロピオネート等が挙げられる。

20

30

40

【0236】

ニトリル系溶剤としては、たとえば、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

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

【0237】

有機系現像液を用いた現像処理は、公知の現像方法によって実施でき、該方法としてはたとえば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、支持体表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している支持体上に一定速度で現像液塗

50

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。

【0238】

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

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

リンス液に用いるアルコール系溶剤は、炭素数6～8の1価アルコールが好ましく、該1価アルコールは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらのなかでも、1-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノールが好ましく、1-ヘキサノールまたは2-ヘキサノールがより好ましい。

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

有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としてはたとえば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、前記と同様のものが挙げられ、非イオン性の界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤がより好ましい。

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

リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法において実施でき、該方法としてはたとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

【0239】

エッチング工程

エッチング工程は、前記レジストパターン形成方法により形成されたパターンをマスクとして基板のエッチングを行う工程である。本発明においては、記レジストパターン形成方法により形成されたパターンをマスクとして基板のエッチングを行ってもよい。

エッチングの方法は特に限定されるものではないが、ドライエッチングが好ましく、酸素（ O_2 ）プラズマエッチング、または CF_4 ガス、 CHF_3 ガス、 Ar/CF_4 ガスを用いたエッチングを用いることが効率の点からより好ましく、中でも酸素プラズマエッチングが好ましい。

ドライエッチングの条件は特に限定されるものではなく、前記相分離構造により形成されたパターンの材料や基板表面からの高さに応じて適宜決定することができる。たとえば、酸素プラズマ処理を用いる場合、酸素プラズマ処理時の圧力は、1.33～66.5 Pa（10～50 mtorr）が好ましく、13.3～26.6 Pa（100～200 mtorr）がより好ましい。また、酸素プラズマ処理時のプラズマ出力は、5～500 Wが

好ましく、5～50Wがより好ましい。また、酸素プラズマ処理時の処理時間は、1～100秒が好ましく、2～60秒がより好ましい。また、酸素プラズマ処理の温度は、-30～300が好ましく、0～100がより好ましく、最も好ましくは室温（5～40）である。酸素プラズマ処理に用いるプラズマ装置は、特に限定されず、たとえば、サウスベイ社製（South Bay Technology, USA）のPE-2000プラズマエッチャー（Plasma etcher）などを用いることができる。

本発明の溶剤現像ネガ型レジスト組成物は、架橋によって、現像液に対する溶解性が低くなるため膜ベリを低減させることができる。このため、エッチング工程におけるエッチング耐性に優れたものである。

【実施例】

10

【0240】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0241】

[ポリマー合成例]

温度計、還流管、窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコに、20.00g（117.5mmol）の化合物（A1）、21.44g（109.2mmol）の化合物（B2）、3.34g（23.5mmol）の化合物（D1）を、67.18g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）を2.593g（11.26mmol）添加し、溶解させ滴下液を作成した。

20

MEK 23.75gを80に加熱し、上記滴下液を窒素雰囲気下、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ヘプタン（Heptane）に滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体を濾別、メタノールにて洗浄、乾燥して、目的物であるポリマー1を33.44g得た。

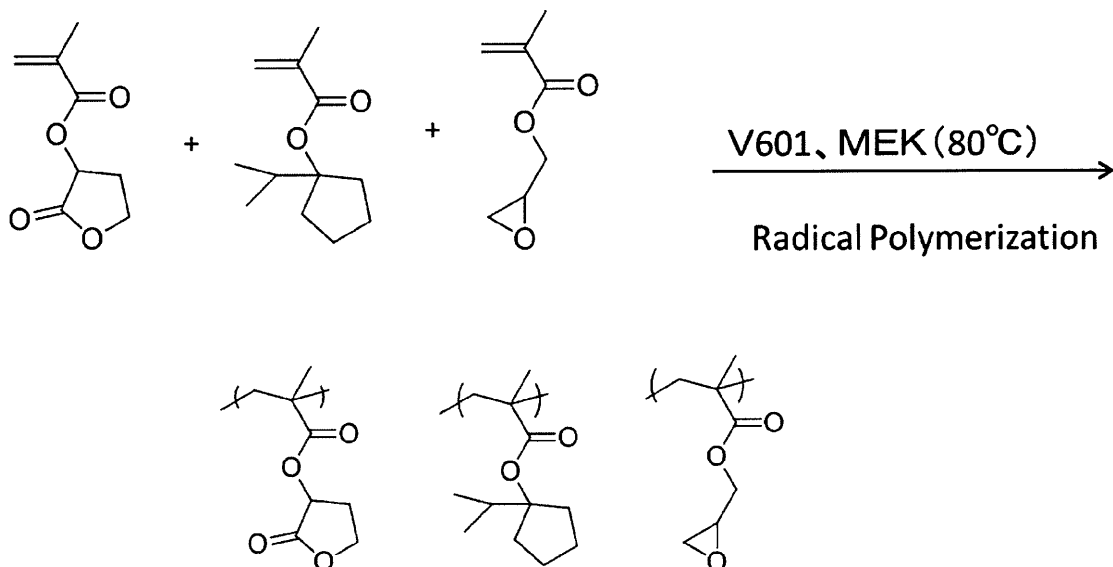
同様の方法で、下記に示す化合物を用い、表1に示す組成比のポリマー2～19を合成した。

これらの高分子化合物について、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）及び分子量分散度（Mw/Mn）、並びにカーボン13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））を以下に示す。

30

【0242】

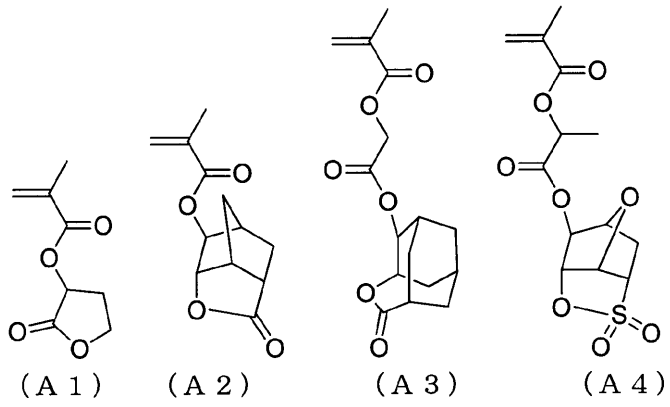
【化56】



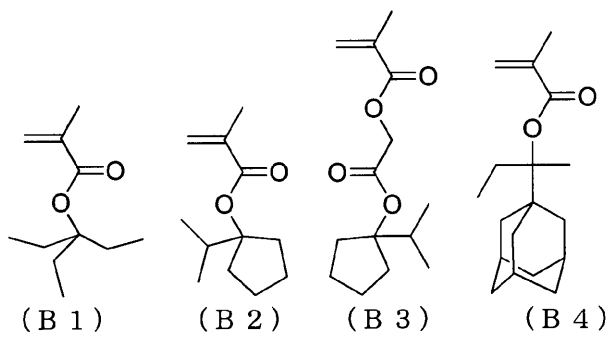
40

50

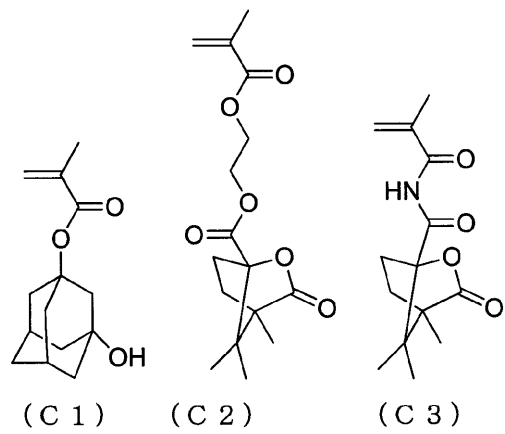
【 0 2 4 3 】
【 化 5 7 】



10



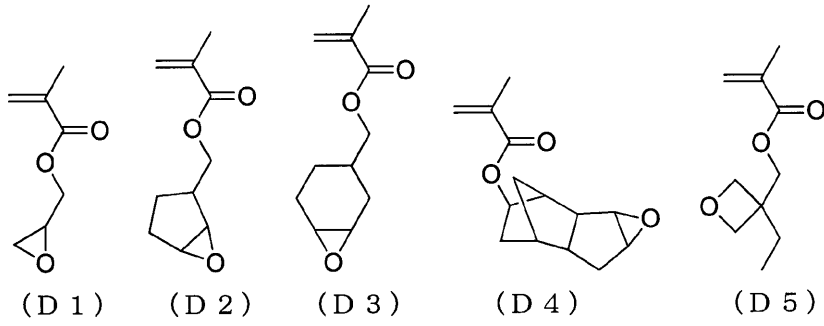
20



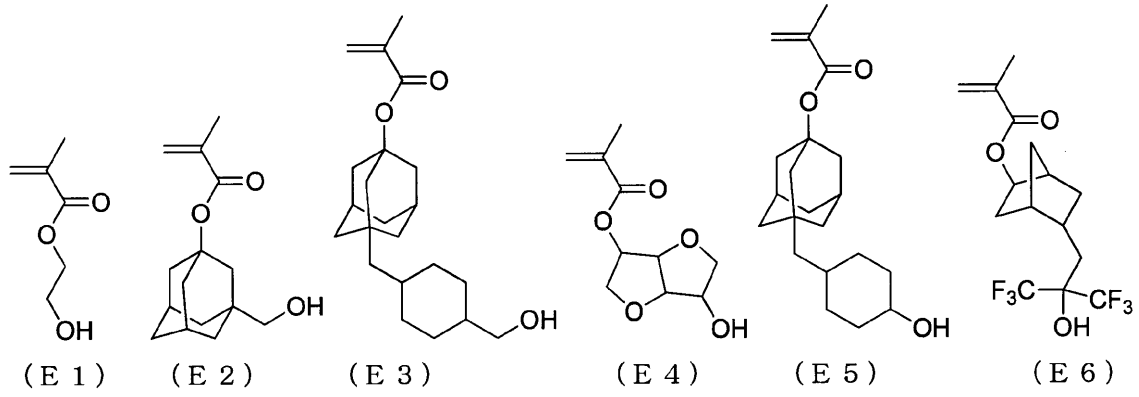
30

【 0 2 4 4 】

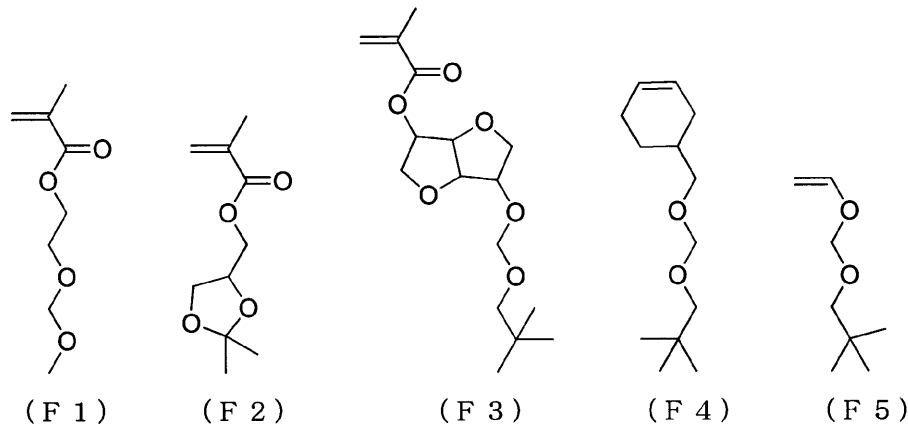
【化 5 8】



10



20



30

【 0 2 4 5 】

【表 1】

ポリマー	ユニット				ユニット組成比 (mol%)				Mw	PDI
	1	2	3	4	1	2	3	4		
1	(A2)	(B2)	(D1)	-	50	40	10	-	6800	1.67
2	(A2)	(B2)	(C1)	(D2)	40	40	10	10	7300	1.71
3	(A1)	(B2)	(C2)	(D3)	25	25	40	10	7300	1.72
4	(A1)	(A4)	(B2)	(D4)	25	25	10	10	6900	1.70
5	(A3)	(B3)	(B4)	(D5)	50	20	20	10	7200	1.70
6	(A3)	(B1)	(C3)	(D1)	30	40	10	20	6700	1.70
7	(A4)	(D1)	-	-	60	40	-	-	3600	1.68
8	(A2)	(B2)	(E1)	-	40	40	20	-	7400	1.74
9	(A1)	(A4)	(B2)	(E2)	20	20	40	20	7300	1.73
10	(A3)	(B3)	(B4)	(E3)	40	20	20	20	7300	1.69
11	(A3)	(B2)	(F2)	(E4)	40	20	20	20	7000	1.67
12	(A2)	(B2)	(F3)	(E5)	40	20	20	20	7200	1.72
13	(A2)	(B2)	(F1)	(E6)	40	20	20	20	7000	1.73
14	(A2)	(F4)	-	-	50	50	-	-	7200	1.68
15	(A2)	(F5)	-	-	50	50	-	-	6700	1.73
16	(A2)	(B2)	(C1)	-	50	40	10	-	7100	1.68
17	(A2)	(B2)	(E1)	(D1)	40	40	10	10	7000	1.67
18	(A2)	(B2)	(F3)	(D1)	40	40	10	10	7300	1.73
19	(A2)	(B2)	(F3)	(D3)	40	40	10	10	6700	1.67

10

20

30

40

【0246】

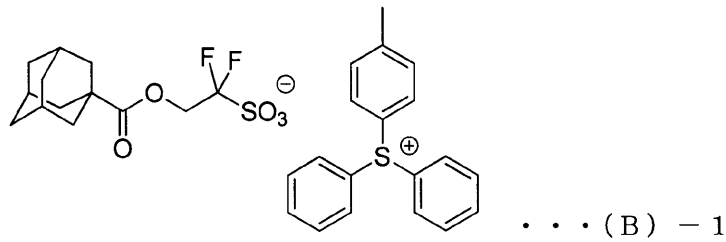
得られた上記高分子化合物 1 ~ 19、それぞれ 100 質量部に、下記化合物 (B) - 1 を 6.0 質量部、下記化合物 (B) - 2 を 3.0 質量部、下記高分子化合物 (F) - 1 を 1.5 質量部、サリチル酸を 0.5 質量部、ブチロラク톤を 0.5 質量部、溶剤 2500 質量部 (PGMEA / PGME / CH = 45 / 30 / 25 の混合溶媒) を配合し、

50

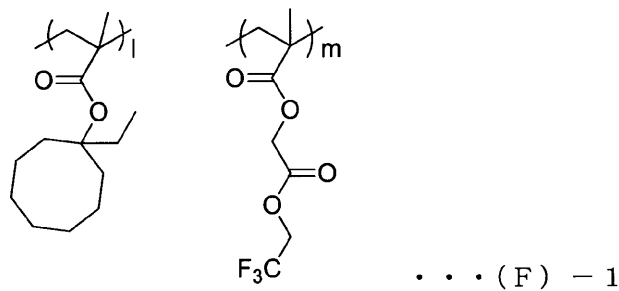
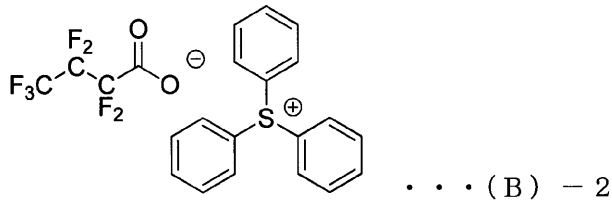
ネガ型レジスト組成物（実施例 1 ~ 11，比較例 1 ~ 7）を調製した。

【0247】

【化59】



10



20

(モル比：1 / m = 77 / 23)、Mwは23100、Mw/Mnは1.78。

【0248】

<ネガ型レジストパターンの形成；実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 7>

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリューワサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚85nmの有機系反射防止膜を形成した。

30

表2~3のネガ型レジスト組成物をそれぞれ、上記反射防止膜上塗布し、ホットプレート上で、100で60秒間のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、ArF露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.07，Crosspole 0.97/0.78 w/Polano，液浸媒体：水）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

その後、90で60秒間のPEB処理を行った。

40

次いで、23にて、酢酸ブチルで13秒間の溶剤現像を行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例においても、ライン幅50nm、（ピッチ100nm）に配置されたラインアンドスペースパターン（以下「LSパターン」という。）が形成された。

【0249】

[ELの評価]

上記LSパターンのラインがターゲット寸法の±5%（47.5nm、52.5nm）の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式によりEL（単位：%）を求めた。その結果を「5%EL」として表2~3に示す。なお、ELは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

50

$$E L (\%) = (| E 1 - E 2 | / E o p) \times 1 0 0$$

上記式中、E 1 は、ライン幅 47.5 nm の L S パターンが形成された際の露光量 (m J / c m ²)、E 2 は、ライン幅 52.5 nm の L S パターンを形成された際の露光量 (m J / c m ²)、E o p は、ライン幅 50 nm、ピッチ 100 nm の L S パターンが形成される最適露光量を示す。E o p は常法により求めた。

【0250】

[L W R (ラインワイズラフネス) 評価]

上記 L S パターンにおいて、測長 S E M (走査型電子顕微鏡、加速電圧 300 V、商品名: S - 9380、日立ハイテクノロジーズ社製) により、スペース幅を、スペースの長手方向に 400 箇所測定し、その結果から標準偏差 (s) の 3 倍値 (3 s) を求め、400 箇所の 3 s について平均化した値を、L W R を示す尺度として算出した。その結果を表 2 ~ 3 に示す。

10

この 3 s 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 L S パターンが得られたことを意味する。

【0251】

[マスクエラーファクタ (M E E F) の評価]

上記 L S パターンの形成と同じ手順に従い、同一露光量において、ラインパターンのターゲットサイズを 45 ~ 54 nm (1 nm 刻み、計 10 点)、とするマスクパターンをそれぞれ用い、ピッチ 100 nm の L S パターンを形成した。このとき、ターゲットサイズ (nm) を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたラインパターンのサイズ (nm) を縦軸にプロットしたときの直線の傾きを M E E F として算出した。M E E F (直線の傾き) は、その値が 1 に近いほどマスク再現性が良好であることを意味する。その結果を表 2 ~ 3 に示す。

20

【0252】

[低露光量での解像性評価]

上記 50 nm (ピッチ 100 nm) の L S パターンが形成される最適露光量 E o p から露光量を減らしていったときの最小解像寸法 (nm) を、走査型電子顕微鏡 S - 9380 (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いて求めた。その結果を「M i n C D (nm)」として表 2 ~ 3 に示す。

【0253】

30

[断面形状の評価]

上記 L S パターンを、測長 S E M (走査型電子顕微鏡、加速電圧 800 V、商品名: S - 9220、日立製作所社製) により、L S パターンを観察した。その結果を「断面形状」として、表 2 ~ 3 に示す。

【0254】

【表 2】

	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	Eop (mJ/cm ²)	5%ELマ ージン (%)	MEEF	MinCD (nm)	LWR (nm)	断面 形状
実施例 1	ポリマー1 (50)	ポリマー8 (50)	26	12.3	3.1	44	3.9	矩形
実施例 2	ポリマー2 (50)	ポリマー8 (50)	27	11.9	3.2	43	3.8	矩形
実施例 3	ポリマー3 (50)	ポリマー8 (50)	27	12.1	3.2	44	4.0	矩形
実施例 4	ポリマー4 (50)	ポリマー9 (50)	26	12.2	3.2	44	3.9	矩形
実施例 5	ポリマー5 (50)	ポリマー10 (50)	28	12.4	3.1	43	3.8	矩形
実施例 6	ポリマー6 (50)	ポリマー11 (50)	28	11.8	3.2	43	4.0	矩形
実施例 7	ポリマー1 (50)	ポリマー12 (50)	27	11.5	3.2	44	4.1	矩形
実施例 8	ポリマー1 (50)	ポリマー13 (50)	28	12.0	3.1	45	3.9	矩形
実施例 9	ポリマー7 (15)	ポリマー8 (85)	27	12.3	3.1	45	4.0	矩形
実施例 10	ポリマー2 (70)	ポリマー14 (30)	29	11.7	3.2	44	4.1	矩形
実施例 11	ポリマー2 (70)	ポリマー15 (30)	29	11.8	3.2	45	4.1	矩形

【 0 2 5 5 】

10

20

30

40

【表 3】

比較例	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	Eop (mJ/cm ²)	5%ELマ ージン (%)	MEEF	MinCD (nm)	LWR (nm)	断面形状
比較例 1	ポリマー16 (100)	-	32	8.1	3.5	48	4.4	逆テーパー
比較例 2	ポリマー1 (50)	-	36	8.4	3.4	47	4.5	逆テーパー
比較例 3	ポリマー8 (100)	-	30	6.2	4	48	5.1	逆テーパー
比較例 4	ポリマー17 (100)	-	34	9.7	3.6	48	4.7	逆テーパー
比較例 5	ポリマー18 (100)	-	34	9.5	3.5	47	4.5	逆テーパー
比較例 6	ポリマー19 (100)	-	33	8.9	3.6	48	4.6	逆テーパー
比較例 7	ポリマー1 (50)	ポリマー16 (50)	33	8.6	3.6	47	4.4	逆テーパー

10

20

30

40

【0256】

上記結果に示したように、環状の第3級アルコール系水酸基を有する構成単位を含むポリマー16を用いた比較例1よりも、鎖状の第3級アルコール系水酸基を有する構成単位を含むポリマーを用いた実施例ポリマーの方が反応性がよいため、架橋反応が進行しやすく、分子量の上昇によって溶解コントラストが上昇し、種々のリソグラフィ特性に優れていた。

【0257】

露光前後の分子量変化

実施例1、5、比較例1、4、7について、露光前後の分子量の変化をゲル浸透クロマ

50

トグラフ (GPC) により測定した。

【GPC測定用サンプル作成方法】

8インチシリコン基板(以下、Bare Siという。)上に、実施例1、5、比較例1、4、7のレジスト組成物を塗布し、ホットプレート上で、100で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、ArF露光装置NSR-302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 0.75)により全面露光した。その後、90で60秒間乾燥させた。

その後、基盤からレジスト膜を剥離し、テトラヒドロフラン溶液に溶解し、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)により測定した。

【0258】

【表4】

	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	Mw	
			露光前	露光後
実施例 1	ポリマー1 (50)	ポリマー8 (50)	7100	24900
実施例 5	ポリマー5 (50)	ポリマー10 (50)	7200	23100
比較例 1	ポリマー1 6 (100)	-	7100	6300
比較例 4	ポリマー1 7 (100)	-	7000	7500
比較例 7	ポリマー1 (50)	ポリマー16 (50)	6900	6600

【0259】

表4に示したように、ポリマー混合により、露光前後で分子内反応に対する分子間反応の割合が大きくなり、分子量がより増大したと推察される。

【0260】

ドライエッチング評価

<ウエハ作成条件>

8インチシリコン基板(以下、Bare Siという。)上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、プリューワサイエンス社製)を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚80nmの有機系反射防止膜を形成した。実施例1、5、比較例1、4、7のレジスト組成物を塗布し、ホットプレート上で、110で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、ArF露光装置NSR-302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 0.75)により全面露光した。露光量は30mJ/cm²とした。その後、90で60秒間乾燥させた。

次いで、23にて、酢酸ブチルで13秒間の溶剤現像を行い、振り切り乾燥を行った。

その後、100で60秒間のポストバークを行った。

<ドライエッチング評価条件>

次いで、上記レジスト膜に対して、下記に示す条件で、フッ化炭素系ガスから得られるプラズマによるドライエッチング(CFプラズマエッチング)を行い、レジスト膜のエッ

チング速度を測定し、エッチング前後のレジスト膜の膜厚の差から、エッチレート（Etch Rate（単位時間あたりにエッチングされた膜の厚さ））を求めた。その結果を表5に示す。

〔CFプラズマエッチング〕

装置：高真空RIE装置（東京応化工業社製；製品名「TCE-3822」）。

ガス：CF₄

出力：400W

チャンパー圧力：40Pa

ステージ温度：40

ガス流速：20mL/min

10

【0261】

【表5】

	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	エッチングレート (nm/s)
実施例 1	ポリマー1 (50)	ポリマー8 (50)	0.42
実施例 5	ポリマー5 (50)	ポリマー10 (50)	0.43
比較例 1	ポリマー16 (100)	-	0.61
比較例 4	ポリマー17 (100)	-	0.56
比較例 7	ポリマー1 (50)	ポリマー16 (50)	0.58

20

【0262】

架橋による三次元化によって、エッチングレートが小さくなったと推察される。

【0263】

30

現像後残膜率

実施例1、5、比較例1、4、7について、現像後の残膜率を測定した。

〔残膜測定用サンプル作成方法〕

8インチシリコン基板（以下、Bare Siという。）上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリューワサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚80nmの有機系反射防止膜を形成した。実施例1、5、比較例1、4、7のレジスト組成物を塗布し、ホットプレート上で、110℃で60秒間のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜に対し、ArF露光装置NSR-302（ニコン社製；NA（開口数）=0.60，0.75）により全面露光した。露光量は各レジスト組成物ごとの最適露光量とした。その後、90℃で60秒間乾燥させた。

40

次いで、23℃にて、酢酸ブチルで13秒間の溶剤現像を行い、振り切り乾燥を行った。

その後、100℃で60秒間のポストバークを行った。

〔残膜率の測定〕

上記〔残膜測定用サンプル作成方法〕にて、各レジスト組成物を用いて形成した膜厚（溶剤現像後の露光部の膜厚）から、次式により残膜率（単位：%）を求めた。

その結果を表6に示す。

残膜率（%）=（FT2/FT1）×100

50

上記式中、FT1は、露光前のレジスト膜厚（nm）、FT2は、LSパターンの膜厚（nm）を示す。

膜厚は、Nanospec 6100A（ナノメトリクス社製）により測定した。

【0264】

【表6】

	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	現像後残膜率(%)
実施例 1	ポリマー1 (50)	ポリマー8 (50)	91
実施例 5	ポリマー5 (50)	ポリマー10 (50)	89
比較例 1	ポリマー1 6 (100)	-	78
比較例 4	ポリマー1 7 (100)	-	81
比較例 7	ポリマー1 (50)	ポリマー16 (50)	79

10

20

【0265】

上記結果に示したように、架橋によって、現像液に対して溶解性が低くなり、架橋ポリマーは通常のポリマーと比べ、少ない脱保護量（少ない膜べり量）でパターン形成が可能であることがわかった。加えて、露光部の架橋構造により、現像膜べりも抑制されていることがわかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 石塚 啓太
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 高木 大地
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 森 貴敬
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AE13P AE18P AF17P AF18P AF38P AF43P AH04 AH12 AH15 AH16
AH19 AH22 AH23 AH24 AH29 AJ12X AJ14X AJ18X AJ23Y AJ35Y
AJ52X AJ64X AJ65X AJ65Y AJ68X AJ69X AN02P AN21P AN38P AN39P
AN42P AN54P BA02P BA28P CA12 CB09 CC01 CC15 FA03 FA05
4J100 AE09Q AL08P AL08Q AL08R AL08S AR05Q BA02Q BA02R BA03R BA03S
BA15Q BB11S BC03Q BC04S BC09R BC53P BC53Q BC53R BC53S BC54R
BC58R BC84Q CA05 CA06 DA01 DA61 JA38