

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5244657号  
(P5244657)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G O 3 F 7/039</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F 7/039	6 O 1
<b>C O 8 F 220/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 220/38	

請求項の数 12 (全 103 頁)

(21) 出願番号	特願2009-56809 (P2009-56809)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成21年3月10日 (2009.3.10)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-210934 (P2010-210934A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成22年9月24日 (2010.9.24)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成23年12月20日 (2011.12.20)		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	平野 智之
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物、レジストパターン形成方法、高分子化合物

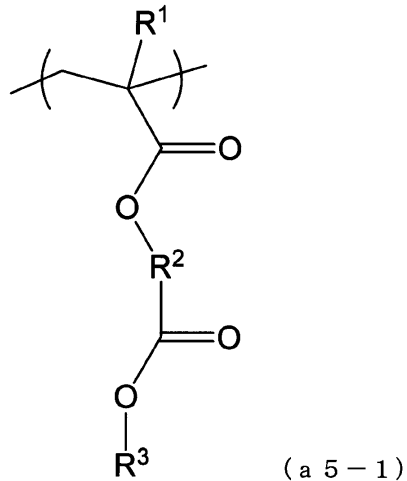
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

前記基材成分(A)が、芳香族基を有する構成単位(a0)、下記一般式(a5-1)で表される構成単位(a5)、および酸解離性溶解抑制基を含む構成単位(a1)を有する高分子化合物(A1)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化 1】



10

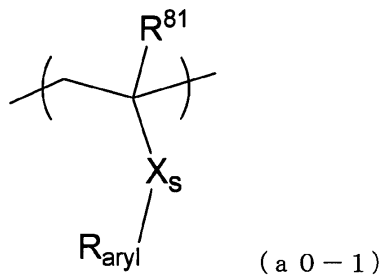
[ 式中、 $R^1$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $R^2$  は 2 価の連結基であり、 $R^3$  は、その環骨格中に  $-SO_2-$  を含む環式基である。 ]

## 【請求項 2】

芳香族基を有する構成単位 (a0) が、下記一般式 (a0-1) で表される構成単位であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

20

## 【化 2】



30

[ 式中、 $R^{81}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $X_s$  は単結合または 2 価の連結基であり、 $R_{aryl}$  は置換基を有していても良い芳香族基である。 ]

## 【請求項 3】

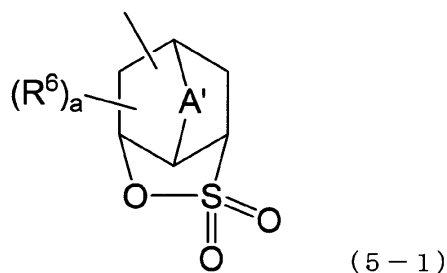
前記  $R^3$  が、その環骨格中に  $-O-SO_2-$  を含む環式基である請求項 1 または 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 4】

前記  $R^3$  が、下記一般式 (5-1) で表される請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

40

## 【化 3】



50

[ 式中、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、a は 0 ~ 2 の整数であり、R<sup>6</sup> はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、-COOR<sup>6</sup>、-OC(=O)R<sup>6</sup>、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R<sup>7</sup> は水素原子またはアルキル基である。]

【請求項 5】

前記 R<sub>aryl</sub> は、少なくとも 1 つの水素原子が、水酸基またはアルキルカルボニルオキシ基で置換されている請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

含窒素有機化合物 (D) を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

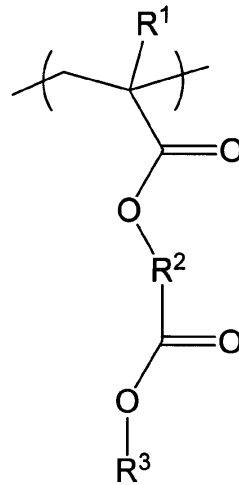
【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【請求項 8】

芳香族基を有する構成単位 (a<sub>0</sub>)、下記一般式 (a<sub>5</sub>-1) で表される構成単位 (a<sub>5</sub>)、および酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 (a<sub>1</sub>) を有する高分子化合物。

【化 4】



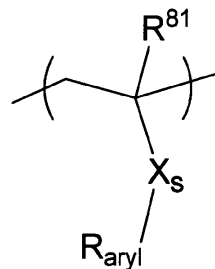
(a<sub>5</sub>-1)

[ 式中、R<sup>1</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、R<sup>2</sup> は 2 価の連結基であり、R<sup>3</sup> は、その環骨格中に -SO<sub>2</sub>- を含む環式基である。]

【請求項 9】

芳香族基を有する構成単位 (a<sub>0</sub>) が、下記一般式 (a<sub>0</sub>-1) で表される構成単位であることを特徴とする請求項 8 記載の高分子化合物。

【化 5】



(a<sub>0</sub>-1)

[ 式中、R<sup>8</sup><sub>1</sub> 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

10

20

30

40

50

アルキル基であり、 $X_s$ は単結合または2価の連結基であり、 $R_{aryl}$ は置換基を有していても良い芳香族基である。]

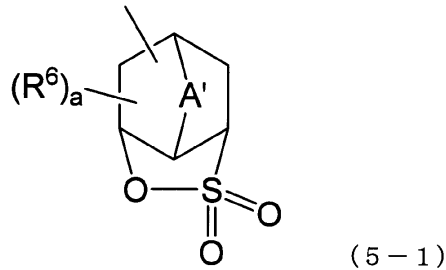
【請求項10】

前記 $R^3$ が、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基である請求項8または9に記載の高分子化合物。

【請求項11】

前記 $R^3$ が、下記一般式(5-1)で表される請求項8~10のいずれか一項に記載の高分子化合物。

【化6】



10

[式中、 $A'$ 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、 $a$ は0~2の整数であり、 $R^6$ はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、 $R''$ は水素原子またはアルキル基である。]

20

【請求項12】

前記 $R_{aryl}$ は、少なくとも1つの水素原子が、水酸基またはアルキルカルボニルオキシ基で置換されている請求項9~11のいずれか一項に記載の高分子化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物の基材成分として利用できる新規な高分子化合物、該高分子化合物を含有するポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リソグラフィー技術においては、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、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。

40

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、 $g$ 線、 $i$ 線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、 $KrF$ エキシマレーザーや、 $ArF$ エキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長の $F_2$ エキシマレーザー、電子線、 $EUV$ (極紫外線)や $X$ 線などについても検討が行われている。

【0003】

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

このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する

50

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。

例えば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、酸発生剤から酸が発生し、該酸の作用により樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性が增大して、露光部がアルカリ現像液に対して可溶となる。

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている（たとえば特許文献1参照）。ここで、「（メタ）アクリル酸」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸と、2位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリル酸エステル」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、1位に水素原子が結合したアクリレートと、2位にメチル基が結合したメタクリレートの一方あるいは両方を意味する。

また、レジストのベース樹脂として、芳香族基を導入したものが開示されている（例えば特許文献2～5）。

また、現在、化学増幅型レジスト用のベース樹脂としては、リソグラフィー特性等の向上のために、複数の構成単位を含有するものが用いられている。たとえばポジ型の場合には、通常、酸発生剤から発生した酸の作用により解離する酸解離性溶解抑制基を有する構成単位を含み、さらに、水酸基等の極性基を有する構成単位、ラクトン構造を有する構成単位等を含むものが用いられている。これらのうち、ラクトン構造を有する構成単位は、一般的に、レジスト膜の基板に対する密着性向上、アルカリ現像液との親和性等を向上させ、リソグラフィー特性の向上に寄与すると考えられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-241385号公報

【特許文献2】特開2002-088124号公報

【特許文献3】特開2002-107933号公報

【特許文献4】特開2006-276458号公報

【特許文献5】特開2007-146142号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、応用分野の拡大等が予想されるなか、リソグラフィー用途に使用できる新規な材料に対する要求がある。たとえばパターンの微細化が進むにつれ、レジスト材料にも解像性、感度、パターン形状等の種々のリソグラフィー特性の向上が求められる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、リソグラフィー特性に優れたポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分（A）、および露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含有するポジ型レジスト組成物であって、前記基材成分（A）が、芳香族基を有する構成単位（a0

10

20

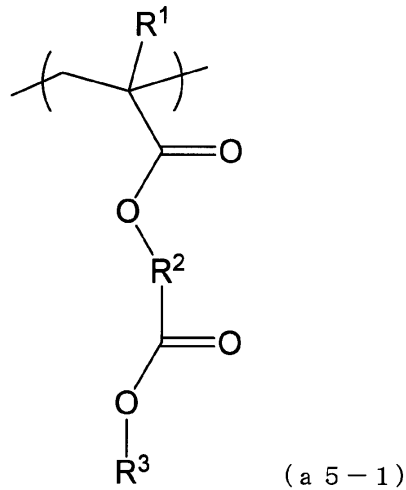
30

40

50

)、下記一般式 ( a 5 - 1 ) で表される構成単位 ( a 5 )、および酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 ( a 1 ) を有する高分子化合物 ( A 1 ) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【化 1】



10

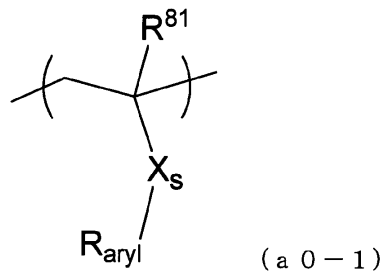
[ 式中、 $R^1$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $R^2$  は 2 価の連結基であり、  
は、その環骨格中に - S O <sub>2</sub> - を含む環式基である。 ]

20

【 0 0 0 7 】

本発明の第二の態様は、芳香族基を有する構成単位 ( a 0 ) が、下記一般式 ( a 0 - 1 ) で表される構成単位であることを特徴とする前記第一の態様に記載のポジ型レジスト組成物である。

【化 2】



30

[ 式中、 $R^{81}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $X_s$  は単結合または 2 価の連結基であり、 $R_{aryl}$  は置換基を有していても良い芳香族基である。 ]

【 0 0 0 8 】

40

本発明の第三の態様は、支持体上に、前記第一の態様または前記第二の態様に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

【 0 0 0 9 】

本発明の第四の態様は芳香族基を有する構成単位 ( a 0 )、前記一般式 ( a 5 - 1 ) で表される構成単位 ( a 5 )、および酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 ( a 1 ) を有する高分子化合物である。

【 0 0 1 0 】

本発明の第五の態様は、芳香族基を有する構成単位 ( a 0 ) が、前記一般式 ( a 0 - 1

50

)で表される構成単位であることを特徴とする前記第四の態様に記載の高分子化合物である。

#### 【0011】

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

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

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

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

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

「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、位の炭素原子に水素原子が結合しているアクリル酸エステルのほか、位の炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合しているものも含む概念とする。該位の炭素原子に結合する置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルの位の炭素原子とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、リソグラフィ特性に優れたポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物の基材として利用できる高分子化合物、およびレジストパターン形成方法を提供できる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

##### ポジ型レジスト組成物

本発明のポジ型レジスト組成物(以下、単にレジスト組成物ということがある。)は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分(A)(以下、(A)成分という。)、および放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という。)を含有する。

かかるポジ型レジスト組成物においては、放射線が照射(露光)されると、(B)成分から酸が発生し、該酸の作用により(A)成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を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、当該レジスト膜の、露光部のアルカリ現像液に対する可溶性が増大する一方で、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は変化しないため、アルカリ現像を行うことにより、レジストパターンを形成することができる。

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

前記基材成分として用いられる「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

10

20

30

40

50

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、分子量が500以上4000未満の非重合体を低分子化合物という。

重合体としては、通常、分子量が2000以上のものが用いられる。以下、分子量が2000以上の重合体を高分子化合物という。高分子化合物の場合、「分子量」としてはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）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。以下、高分子化合物を単に「樹脂」ということがある。

#### 【0014】

<(A)成分>

[高分子化合物(A1)]

本発明において、高分子化合物(A1)（以下、(A1)成分という。）は、芳香族含有基を有する構成単位(a0)、前記一般式(a5-1)で表される構成単位(a5)、および酸解離性溶解抑制基を含む構成単位(a1)を有する。酸解離性溶解抑制基を含む構成単位(a1)の主鎖は特に限定されず、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位、酸解離性溶解抑制基を含むビニルモノマーから誘導される構成単位（但し、前記アクリル酸エステルから誘導される構成単位を除く）が好ましい。

10

さらに、本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。

また、本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、または、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、前記構成単位(a1)、および前記構成単位(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

20

#### 【0015】

<構成単位(a5)>

前記式(a5-1)中、R<sup>1</sup>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<sup>1</sup>の炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

30

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

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

#### 【0016】

前記式(a5-1)中、R<sup>2</sup>は2価の連結基である。

40

R<sup>2</sup>としては、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。

前記炭化水素基が「置換基を有する」とは、前記炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

前記炭化水素基は、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。ここで、脂肪族炭化水素基とは、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

前記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。

#### 【0017】

前記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

50



素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

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

【0018】

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

【0019】

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。

【0020】

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

【0021】

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基)、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

前記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。

前記環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数7～12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

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

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

ヘテロ原子を含む2価の連結基として、具体的には、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、カーボネート結合( $-O-C(=O)-O-$ )、 $-NH-$ 、 $-NR^{04}$ ( $R^{04}$ はアルキル基)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 等が挙げられる。また、これらの「ヘテロ原子を含む2価の連結基」と2価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。2価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0022】

$R^2$ は、その構造中に酸解離性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。「

10

20

30

40

50

酸解離性部位」とは、当該有機基内における、露光により発生する酸が作用して解離する部位をいう。R<sup>2</sup>が酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

【0023】

本発明において、R<sup>2</sup>の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基、2価の芳香族炭化水素基、またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。これらの中でも、アルキレン基が特に好ましい。

R<sup>2</sup>がアルキレン基である場合、該アルキレン基は、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~6であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが特に好ましく、炭素数1~3であることが最も好ましい。具体的には、前記で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

R<sup>2</sup>が2価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、前記「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」で挙げた環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

該脂肪族環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

R<sup>2</sup>が2価の芳香族炭化水素基である場合、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

【0024】

R<sup>2</sup>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- (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)<sub>2</sub>-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-、式-A-O-B-で表される基、式-[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B-で表される基等が挙げられる。ここで、AおよびBはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、mは0~3の整数である。

【0025】

R<sup>2</sup>が-NH-の場合、そのHはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。該置換基(アルキル基、アシル基等)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。

【0026】

前記式-A-O-B-または前記式-[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B-において、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。

AおよびBにおける置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、前記でR<sup>2</sup>における「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

Aとしては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数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。

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

また、式-[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B-で表される基において、mは0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が最も好ましい。

【0027】

前記式(a5-1)中、R<sup>3</sup>は、その環骨格中に-SO<sub>2</sub>-を含む環式基である。

R<sup>3</sup>における環式基とは、その環骨格中に-SO<sub>2</sub>-を含む環を含有する環式基を示し、該環をひとつの目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有

10

20

30

40

50

する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。R<sup>3</sup>における環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

R<sup>3</sup>は、特に、(A1)成分を含有するレジスト膜の基板への密着性を高める観点から、その環骨格中に-O-SO<sub>2</sub>-を含む環式基であることが好ましい。

【0028】

R<sup>3</sup>における環式基は、炭素数が3~30であることが好ましく、4~20であることが好ましく、4~15であることがより好ましく、4~12であることが特に好ましい。ただし、該炭素数は環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

R<sup>3</sup>における環式基は、脂肪族環式基であってもよく、芳香族環式基であってもよい。好ましくは脂肪族環式基である。

10

【0029】

R<sup>3</sup>における脂肪族環式基としては、前記において挙げた環状の脂肪族炭化水素基の環骨格を構成する炭素原子の一部が-SO<sub>2</sub>-または-O-SO<sub>2</sub>-で置換されたものが挙げられる。

より具体的には、たとえば、前記単環式基としては、その環骨格を構成する-CH<sub>2</sub>-が-SO<sub>2</sub>-で置換されたモノシクロアルカンから水素原子1つを除いた基、その環を構成する-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-が-O-SO<sub>2</sub>-で置換されたモノシクロアルカンから水素原子1つを除いた基等が挙げられる。また、前記多環式基としては、その環骨格を構成する-CH<sub>2</sub>-が-SO<sub>2</sub>-で置換されたポリシクロアルカン(ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等)から水素原子1つを除いた基、その環を構成する-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-が-O-SO<sub>2</sub>-で置換されたポリシクロアルカンから水素原子1つを除いた基等が挙げられる。

20

【0030】

R<sup>3</sup>における環式基は、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)、-COOR<sup>''</sup>、-OC(=O)R<sup>''</sup>、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

【0031】

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。

30

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を酸素原子(-O-)に結合した基が挙げられる。

【0032】

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。

40

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。

【0033】

前記-COOR<sup>''</sup>、-OC(=O)R<sup>''</sup>におけるR<sup>''</sup>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。

50

R<sup>2</sup> が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

R<sup>2</sup> が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10

## 【0034】

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

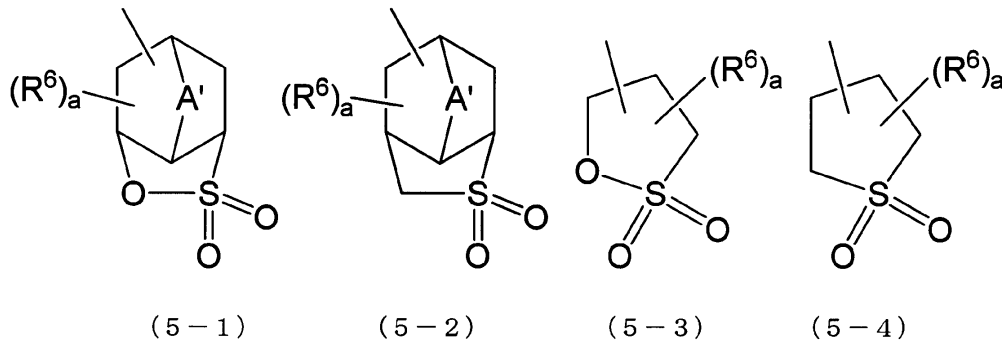
## 【0035】

R<sup>3</sup> として、より具体的には、下記一般式 (5-1) ~ (5-4) で表される基が挙げられる。

## 【0036】

## 【化3】

20



30

[ 式中、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、a は 0 ~ 2 の整数であり、R<sup>6</sup> はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、水酸基、-COOR<sup>2</sup>、-OC(=O)R<sup>2</sup>、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり、R<sup>2</sup> は水素原子またはアルキル基である。 ]

## 【0037】

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

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

40

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<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>- 等が挙げられる。

## 【0038】

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。

a は 0 ~ 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

50

a が 2 である場合、複数の R<sup>6</sup> はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【 0 0 3 9 】

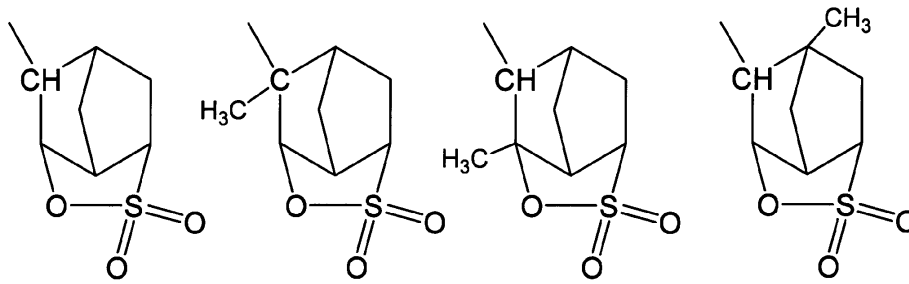
R<sup>6</sup> におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR<sup>n</sup>、-OC(=O)R<sup>n</sup>、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記 R<sup>3</sup> における環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR<sup>n</sup>、-OC(=O)R<sup>n</sup>、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

以下に、前記一般式 (5-1) ~ (5-4) で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

【 0 0 4 1 】

【化 4】

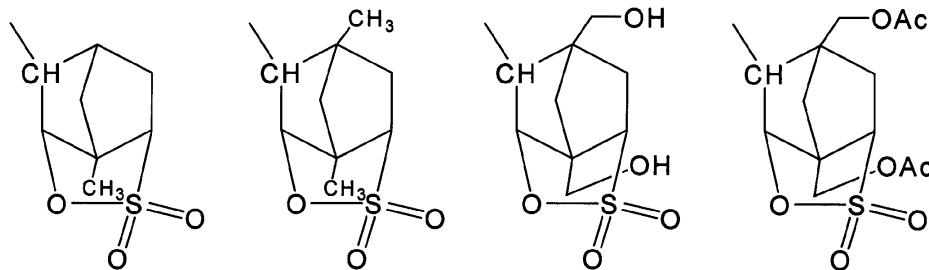


(5-1-1)

(5-1-2)

(5-1-3)

(5-1-4)

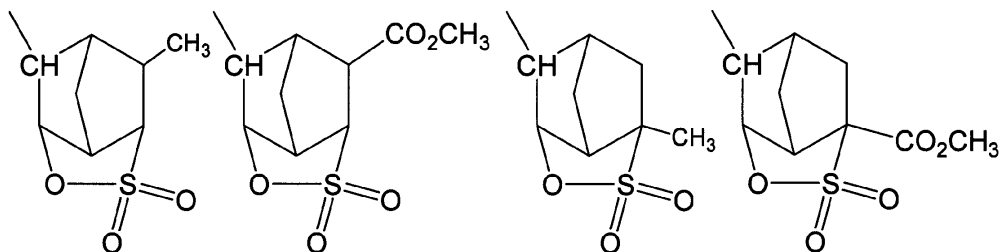


(5-1-5)

(5-1-6)

(5-1-7)

(5-1-8)



(5-1-9)

(5-1-10)

(5-1-11)

(5-1-12)

【 0 0 4 2 】

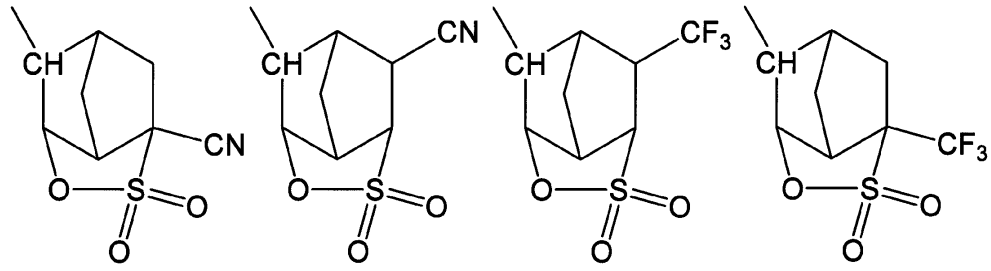
10

20

30

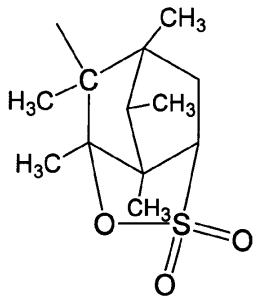
40

【化5】



(5-1-13) (5-1-14) (5-1-15) (5-1-16)

10

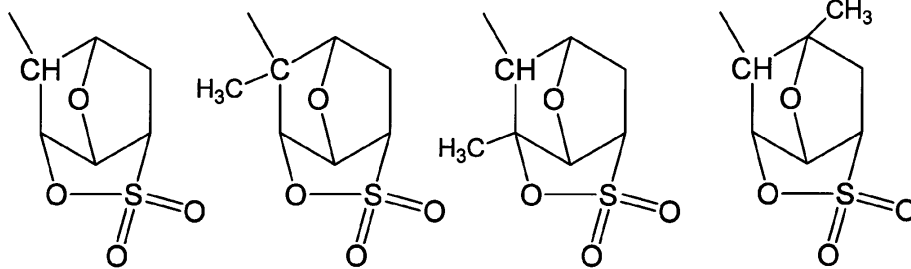


(5-1-17)

20

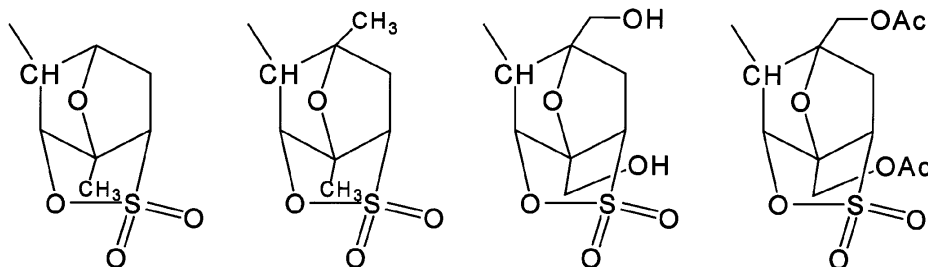
【0043】

【化6】



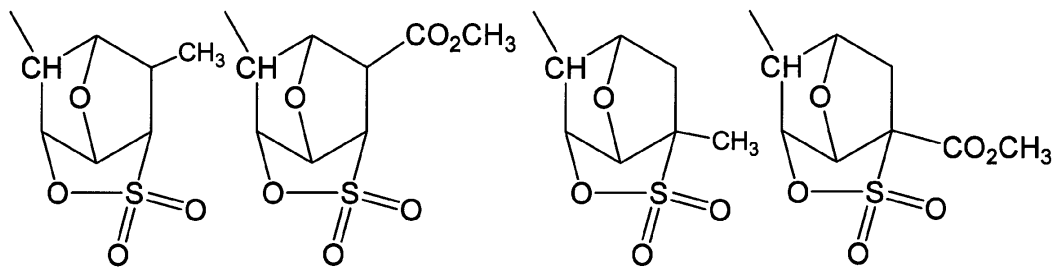
(5-1-18) (5-1-19) (5-1-20) (5-1-21)

10



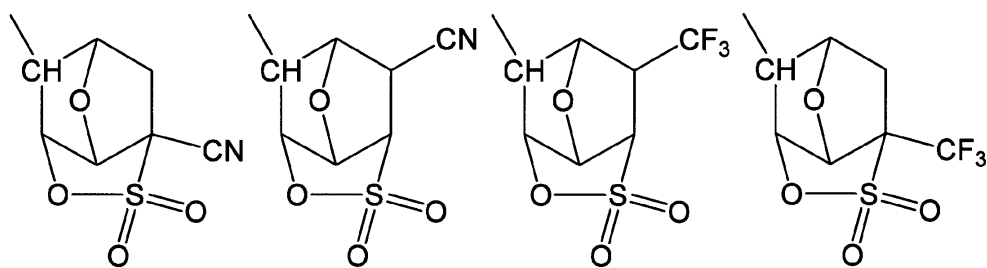
(5-1-22) (5-1-23) (5-1-24) (5-1-25)

20



(5-1-26) (5-1-27) (5-1-28) (5-1-29)

30

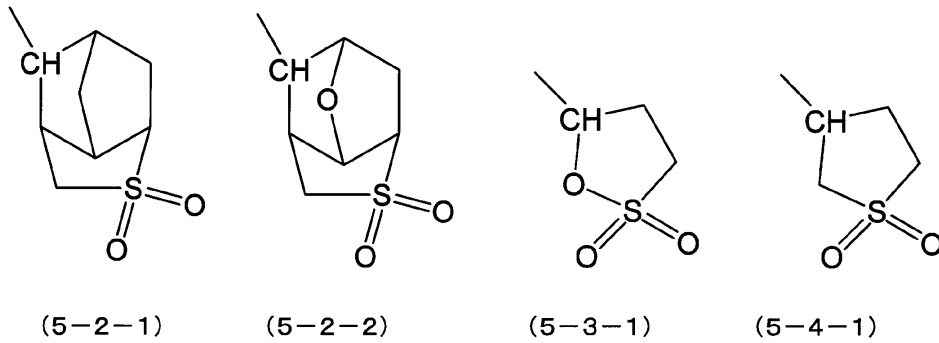


(5-1-30) (5-1-31) (5-1-32) (5-1-33)

40

【0044】

## 【化7】



10

## 【0045】

R<sup>3</sup>としては、上記の中でも、前記一般式(5-1)で表される基が好ましく、前記化学式(5-1-1)、前記化学式(5-1-18)、前記化学式(5-3-1)および前記化学式(5-4-1)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(5-1-1)で表される基が最も好ましい。

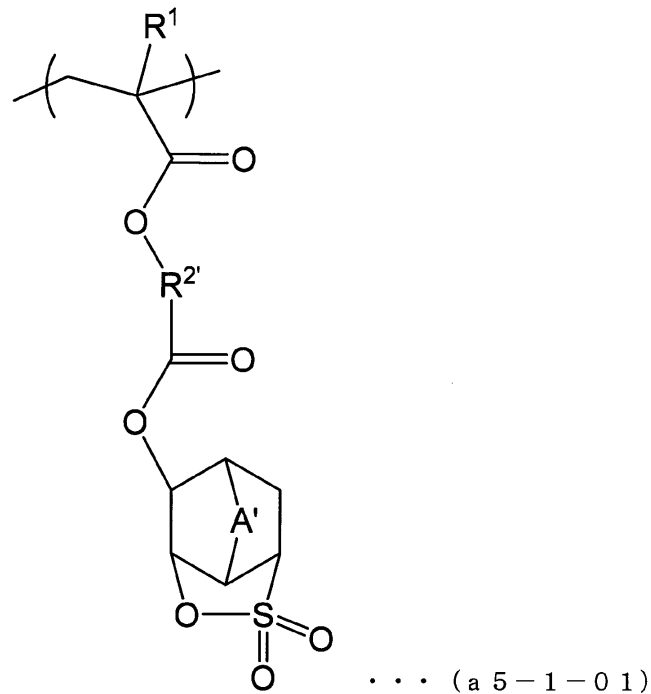
## 【0046】

本発明において、構成単位(a5)としては、下記一般式(a5-1-01)で表される構成単位が特に好ましい。

20

## 【0047】

## 【化8】



30

40

[ 式中、R<sup>1</sup>は前記と同じであり、R<sup>2'</sup>は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、A'は前記と同じである。 ]

## 【0048】

R<sup>2'</sup>における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8がより好ましく、1~5がさらに好ましく、1~3が特に好ましく、1~2が最も好ましい。

A'はメチレン基、酸素原子(-O-)または硫黄原子(-S-)であることが好まし

50



い。

【0049】

構成単位 ( a 5 ) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 5 ) の割合は、当該 ( A 1 ) 成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際、形成されるレジストパターンの形状、LWR (ラインワイズラフネス)、基板への密着性、エッチング耐性、解像性等に優れることから、( A 1 ) 成分を構成する全構成単位に対し、3モル%以上であることが好ましく、3 ~ 50モル%がより好ましく、5 ~ 45モル%がさらに好ましく、10 ~ 40モル%が最も好ましい。

10

【0050】

< 構成単位 ( a 0 ) >

構成単位 ( a 0 ) は、構成単位の中に芳香族基を有するものであれば特に限定されない。芳香族基は、主鎖に有していても良いし、側差に有していても良い。

構成単位 ( a 0 ) は、構成単位の中に、芳香族基を1つ含有していてもよいし、2つ以上含有していてもよい。

構成単位 ( a 0 ) が有する芳香族基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族基の炭素数は3 ~ 30であることが好ましく、5 ~ 30であることがより好ましく、5 ~ 20がさらに好ましく、6 ~ 15が特に好ましく、6 ~ 12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

20

該芳香族基として、具体的には、フェニル基、ピフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

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

前者の例としては、前記芳香族基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基が挙げられる。

後者の例における芳香族基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 ( = O )、 - C O O R "、 - O C ( = O ) R "、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

30

【0051】

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を酸素原子 ( - O - ) に結合した基が挙げられる。

40

【0052】

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る。

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。

【0053】

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

50

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<sup>8</sup> が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

R<sup>8</sup> が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。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。

【0054】

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

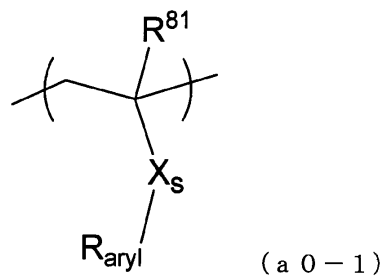
【0055】

また、該芳香族基は、高分子化合物 (A1) の主鎖に直接結合しても良いし、2 価の連結基を介して結合していても良い。当該 2 価の連結基としては、前記 R<sup>2</sup> で挙げた 2 価の連結基と同じ基が挙げられる。

【0056】

構成単位 (a0) として、より具体的には、下記一般式 (a0-1) で表される構成単位が好ましい。

【化9】



[ 式中、R<sup>81</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、X<sub>s</sub> は単結合または 2 価の連結基であり、R<sub>aryl</sub> は置換基を有していても良い芳香族基である。 ]

【0057】

R<sup>81</sup> の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

R<sup>81</sup> の炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

R<sup>81</sup> としては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【0058】

X<sub>s</sub> の 2 価の連結基としては、前記 R<sup>2</sup> で挙げた 2 価の連結基と同じ基が挙げられる。

これらの中で、ヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましく、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$  (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。) 、式 $-A-O-B-$ で表される基、式 $-[A''-C(=O)-O]_m-B''-$ で表される基がより好ましく、式 $-[A''-C(=O)-O]_m-B''-$ で表される基がさらに好ましい。ここで、A、Bおよびmは前記と同じであり、A''およびB''はそれぞれ独立して、単結合または置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。

【0059】

A''およびB''における置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、前記R<sup>2</sup>における「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

10

A''としては、直接結合または直鎖状のアルキレン基が好ましく、直接結合または炭素数1~5の直鎖状のアルキレン基がより好ましく、直接結合、メチレン基、エチレン基が特に好ましい。

B''としては、直接結合または直鎖状のアルキレン基が好ましく、炭素数1~5の直鎖状のアルキレン基がより好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

また、式 $-[A''-C(=O)-O]_m-B''-$ で表される基において、mは0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が最も好ましい。

【0060】

20

R<sub>aryl</sub>の置換基を有していても良い芳香族基としては、前記「構成単位(a0)が有する芳香族基」で挙げた芳香族基と同じ基が挙げられる。これらの中でも、安価に合成が可能、(A1)成分を含有するポジ型レジストを用いて形成されるレジスト膜のリソグラフィ特性(例えば、耐熱性、パターン倒れの抑制、感度、レジストパターン形状)が向上するなどの理由により、フェニル基およびナフチル基が特に好ましい。

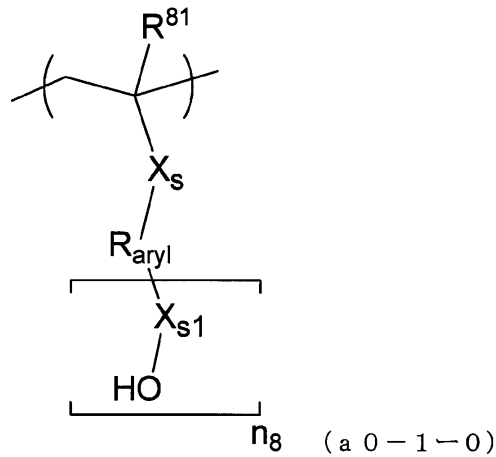
R<sub>aryl</sub>である芳香族基が有していてもよい置換基としては、前記「構成単位(a0)が有する芳香族基の置換基」で挙げた置換基と同じ基が挙げられる。これらの中でも、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、酸素原子(=O)、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基が好ましく、アルコキシ基、水酸基、 $-OC(=O)R''$ 、炭素数1~5のヒドロキシアルキル基がより好ましく、水酸基、 $-OC(=O)R''$ がさらに好ましく、(A1)成分を含有するポジ型レジストを用いて形成されるレジスト膜の現像速度、耐熱性、基板との密着性など種々のリソグラフィ特性、感度が向上するなどの理由により水酸基、 $-OC(=O)CH_3$ 、 $-OC(=O)CH_2CH_3$ が特に好ましい。

30

前記一般式(a0-1)で表される構成単位としては、下記一般式(a0-1-0)で表される構成単位、または下記一般式(a0-1-0)においてn8=1の場合、その水酸基がアセトキシ基で置換された構成単位が挙げられる。

【0061】

## 【化 10】



10

〔式中、 $R^{81}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $X_s$  は単結合または 2 価の連結基であり、 $X_{s1}$  は単結合または 2 価の連結基であり、 $R_{aryl}$  は置換基を有していても良い芳香族基であり、 $n_8$  は 0 ~ 3 の整数である。〕

## 【0062】

20

$X_s$  は前記と同じである。

$X_{s1}$  は前記と同じであり、カルボニル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基が好ましい。 $n_8$  は 0 ~ 2 の整数が好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

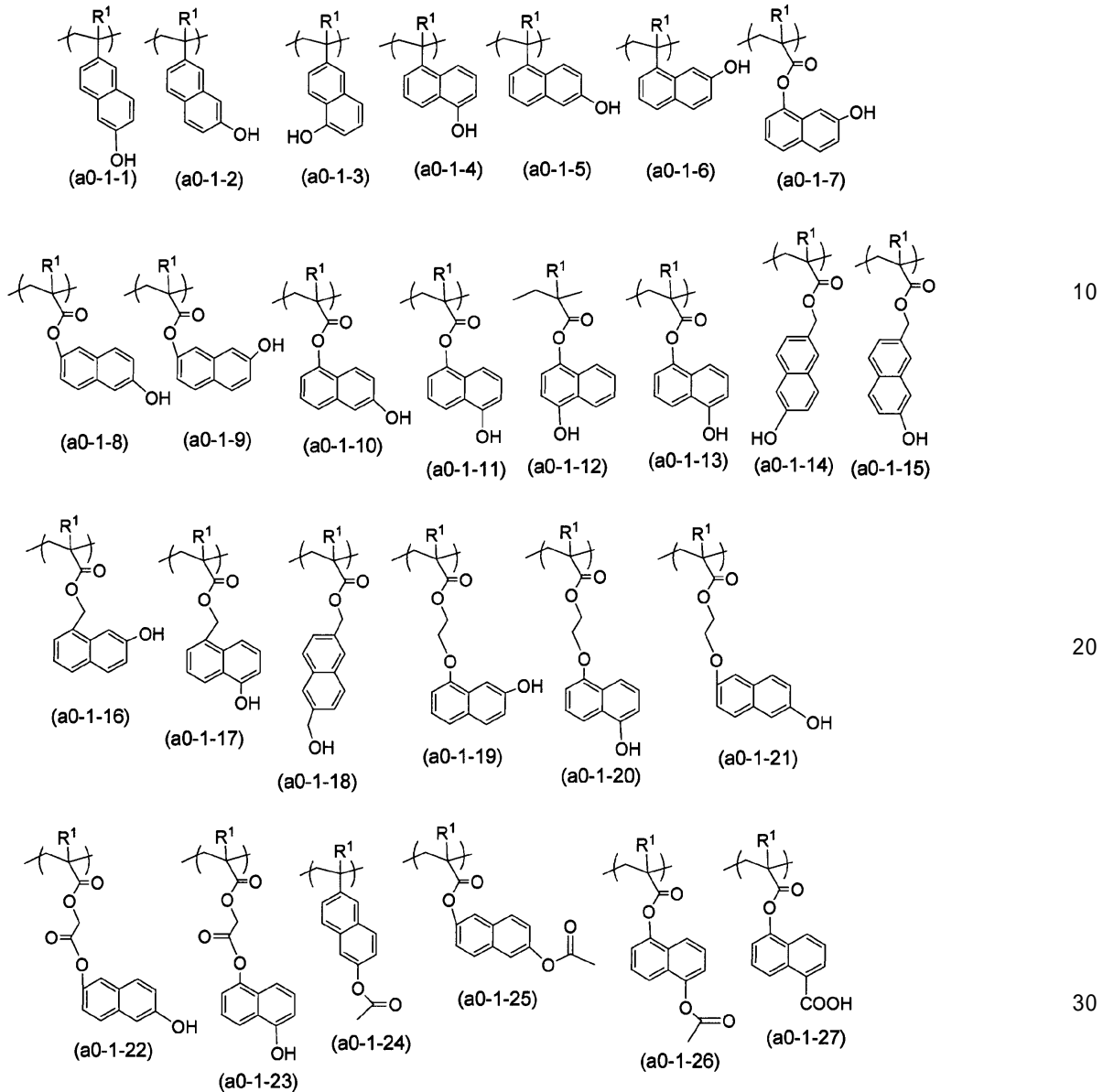
## 【0063】

前記一般式 (a0-1) の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-メトキシスチレン、フェニル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、アセナフチレン、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、1-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、1-アントリル(メタ)アクリレート、2-アントリル(メタ)アクリレート、9-アントリル(メタ)アクリレート、9-アントリルメチル(メタ)アクリレート、1-ビニルピレン等から誘導される構成単位、又は以下に示す構成単位 (a0-1-1) ~ (a0-1-27) が挙げられる。

30

## 【0064】

## 【化 1 1】



## 【 0 0 6 5 】

構成単位 ( a 0 ) 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。

## 【 0 0 6 6 】

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 0 ) が芳香族基を有することにより、( 1 ) ( A 1 ) 成分中の炭化水素密度が高くなりエッチング耐性が向上する、( 2 ) 分子間相互作用が強まりパターン倒れの耐性が向上する、( 3 ) E U V、E B などの光源露光での感度が向上するなどのリソグラフィ特性向上が可能となっている。さらに、当該レジスト膜は、( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 0 ) の芳香族基が水酸基またはアルキルカルボニルオキシ基で置換されている場合、基板との密着性の向上、溶解速度 ( 現像速度 ) の向上、耐熱性の向上、感度の向上が可能となる。

( A 1 ) 成分中の構成単位 ( a 0 ) の割合は、当該 ( A 1 ) 成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際、前記リソグラフィ特性が向上することから ( A 1 ) 成分を構成する全構成単位に対し、1 ~ 8 0 モル % 以上であることが好ましく、5 ~ 7 0 モル % がより好ましく、5 ~ 6 0 モル % がさらに好ましく、5 ~ 4 5 モル % が最も好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0067】

<構成単位(a1)>

構成単位(a1)は、前記構成単位(a0)および構成単位(a5)に該当しない、酸解離性溶解抑制基を含む構成単位である。ここで、構成単位(a1)が「構成単位(a0)および構成単位(a5)に該当しない」とは、前記構成単位(a0)または構成単位(a5)に該当する構成単位であり、かつその構造中に酸解離性溶解抑制基を含む構成単位は、構成単位(a1)には該当しないことを示す。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基、または、上記構成単位(a0)で例示した水酸基、カルボキシル基を有する構成単位を前記酸解離性基で保護したものの、などが広く知られている。なお、「(メタ)アクリル酸エステル」とは、1位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、2位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

ここで、「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基(-C(O)-O-)の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

## 【0068】

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

ここで、「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基が挙げられる。式中、 $R^{71} \sim R^{73}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基である。 $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$ で表される基は、炭素数が4~8であることが好ましく、具体的にはtert-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。特にtert-ブチル基が好ましい。

## 【0069】

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

構成単位(a1)における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)、等が挙げられる。

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

脂肪族環式基としては、例えば、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロ

10

20

30

40

50

アルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基や、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。また、これらのモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基また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の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子 ( - O - ) で置換されたものであってもよい。

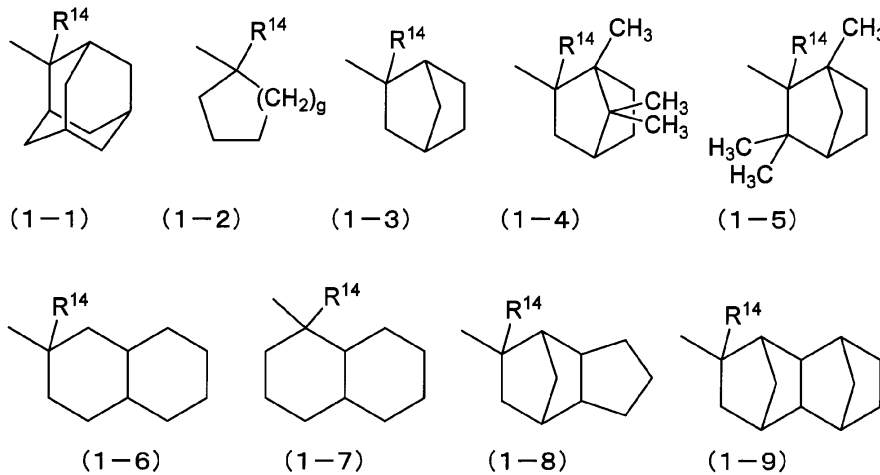
脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、( i ) 1 価の脂肪族環式基の環骨格上に第 3 級炭素原子を有する基；( i i ) 1 価の脂肪族環式基と、これに結合する第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレンとを有する基；等が挙げられる。

( i ) 1 価の脂肪族環式基の環骨格上に第 3 級炭素原子を有する基の具体例としては、たとえば、下記一般式 ( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 9 ) で表される基等が挙げられる。

( i i ) 1 価の脂肪族環式基と、これに結合する第 3 級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレン基とを有する基の具体例としては、たとえば、下記一般式 ( 2 - 1 ) ~ ( 2 - 6 ) で表される基等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

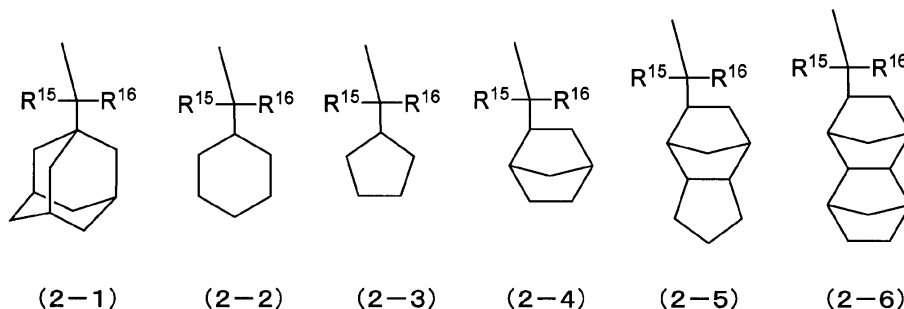
【 化 1 2 】



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

【 0 0 7 1 】

【 化 1 3 】



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

【 0 0 7 2 】

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

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

10

20

30

40

50

たは n - ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

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

g は 0 ~ 3 の整数が好ましく、1 ~ 3 の整数がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。

R<sup>15</sup> ~ R<sup>16</sup> のアルキル基としては、R<sup>14</sup> のアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

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

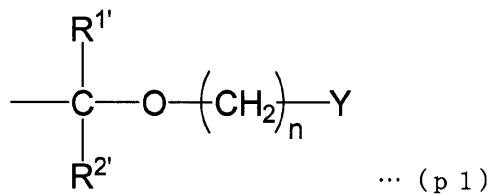
【0073】

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

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

【0074】

【化14】



[式中、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、n は 0 ~ 3 の整数を表し、Y は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0075】

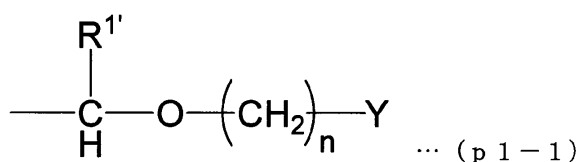
前記式 (p1) 中、n は、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 が最も好ましい。

R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、上記 R<sup>1</sup> 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く、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> のうち少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性溶解抑制基 (p1) が、下記一般式 (p1-1) で表される基

【0076】

【化15】



[式中、R<sup>1'</sup>、n、Y は上記と同じである。]



## 【 0 0 7 7 】

Yの炭素数1～5のアルキル基としては、上記R<sup>1</sup>の炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられる。

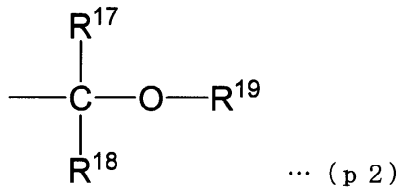
Yの脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

## 【 0 0 7 8 】

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

## 【 0 0 7 9 】

## 【 化 1 6 】



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

## 【 0 0 8 0 】

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

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

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

R<sup>19</sup>が環状の場合は炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

また、上記式(p2)においては、R<sup>17</sup>及びR<sup>19</sup>がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基(好ましくは炭素数1～5のアルキレン基)であって、R<sup>19</sup>の末端とR<sup>17</sup>の末端とが結合していてもよい。

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

## 【 0 0 8 1 】

アセタール型酸解離性溶解抑制基の具体例としては、たとえば、下記式(p3-1)～(p3-12)で表される基等が挙げられる。

## 【 0 0 8 2 】

10

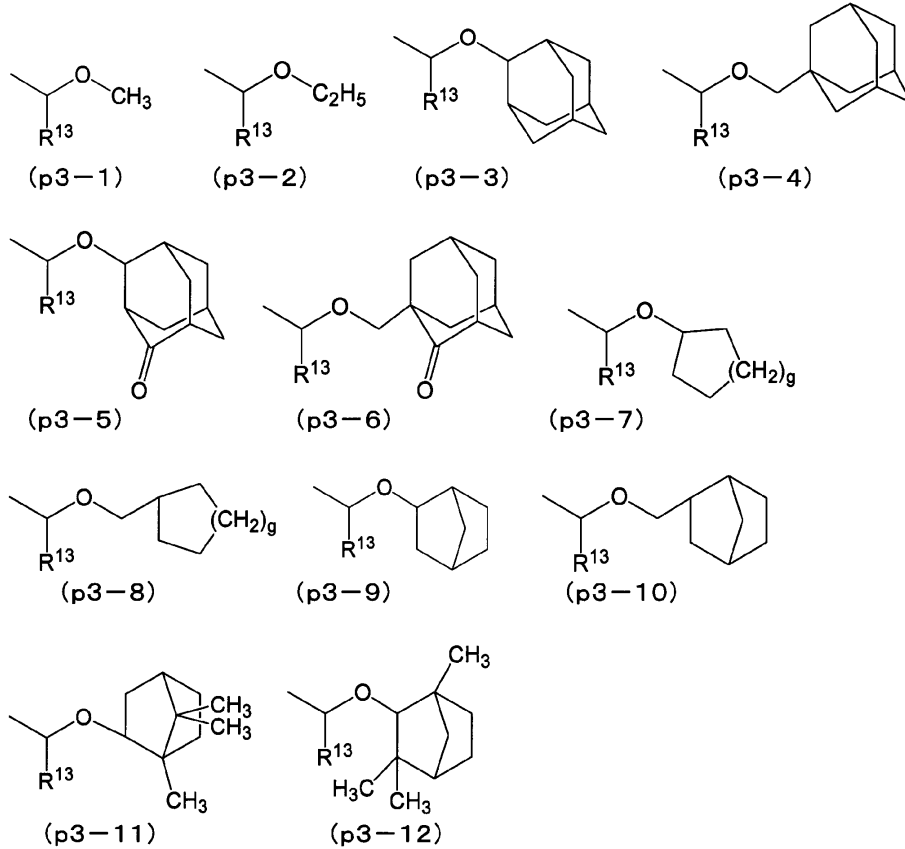
20

30

40

50

## 【化17】



10

20

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

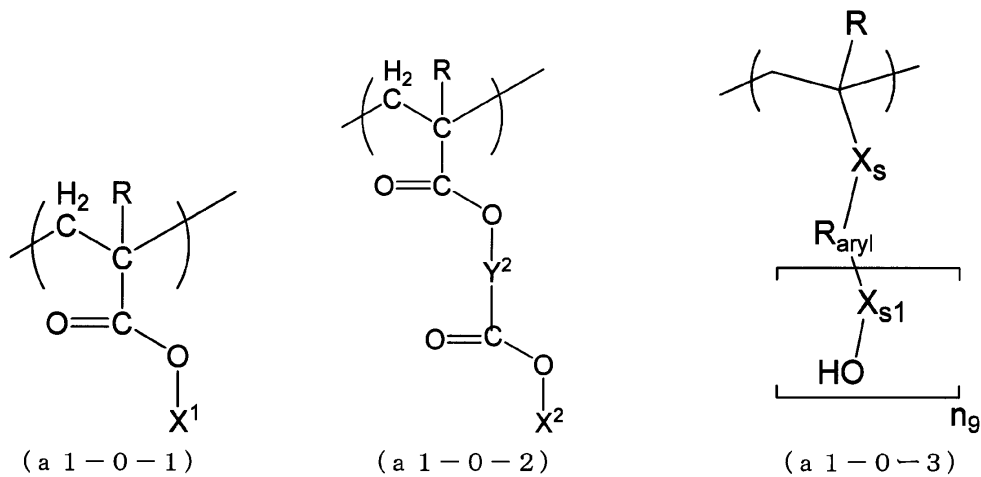
## 【0083】

構成単位 (a1) として、より具体的には、下記一般式 (a1-0-1) で表される構成単位、下記一般式 (a1-0-2) で表される構成単位、下記一般式 (a1-0-3) で表される構成単位における  $\text{OH}$  を酸解離性溶解抑制基で保護したもの等が挙げられる。

30

## 【0084】

## 【化18】



40

[ 式中、 $\text{R}$  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； $\text{X}^1$  は酸解離性溶解抑制基であり； $\text{Y}^2$  は 2 価の連結基であり； $\text{X}^2$  は酸解離性溶解抑制基であり、 $\text{X}_s$ 、 $\text{X}_{s1}$ 、 $\text{R}_{\text{aryl}}$  は前記と同様であり、 $n_9$  は 1 ~ 3 の整数である。 ]

50

## 【0085】

一般式(a1-0-1)中、Rの炭素数1~5のアルキル基は、前記一般式(a5-1)におけるR<sup>1</sup>の炭素数1~5のアルキル基と同様である。

X<sup>1</sup>は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、例えば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができる、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

## 【0086】

一般式(a1-0-2)において、Rは上記と同様である。

X<sup>2</sup>は、式(a1-0-1)中のX<sup>1</sup>と同様である。

Y<sup>2</sup>の2価の連結基としては、前記式(a5-1)中のR<sup>2</sup>と同様のものが挙げられる

10

Y<sup>2</sup>としては、前記アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。これらの中でも、ヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましく、特に、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエステル結合を含む基が特に好ましい。

なかでも、前記-A-O-B-または-A-C(=O)-O-B-で表される基が好ましく、特に、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-で表される基が好ましい。

a'は1~5の整数であり、1または2が好ましく、1が最も好ましい。

b'は1~5の整数であり、1または2が好ましく、1が最も好ましい。

20

## 【0087】

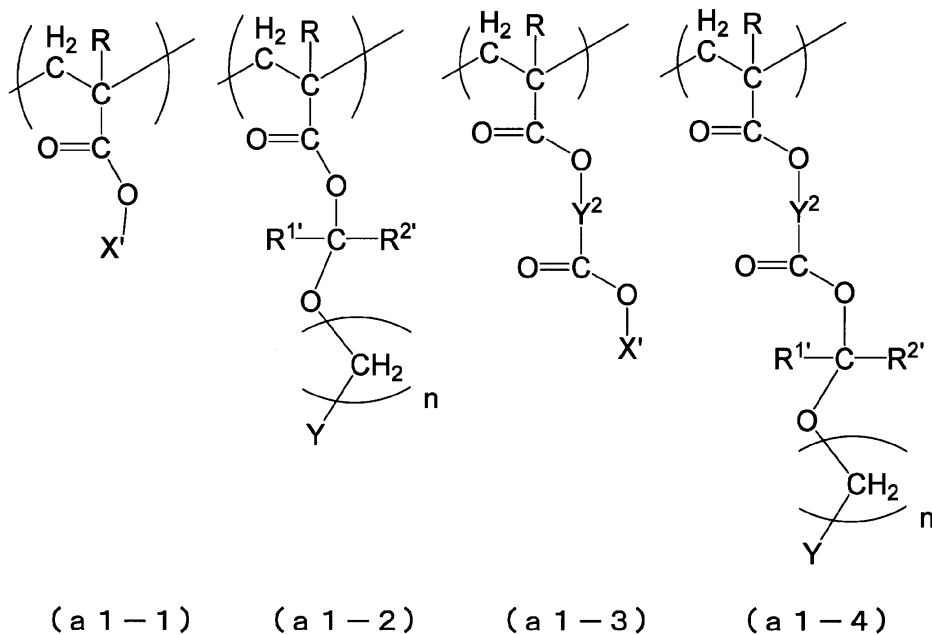
一般式(a1-0-3)において、R、X<sub>s</sub>、X<sub>s-1</sub>、R<sub>ary1</sub>は前記と同様である。  
n<sub>9</sub>は1~2が好ましく、1が最も好ましい。

## 【0088】

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

## 【0089】

## 【化19】



30

40

[式中、X'は第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基を表し、Yは炭素数1~5のアルキル基、または脂肪族環式基を表し；nは0~3の整数を表し；Y<sup>2</sup>は2価の連結基を表し；Rは前記と同じであり、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>はそれぞれ独立して水素原子または炭

50

素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。]

【 0 0 9 0 】

前記式中、 $X'$  は、前記  $X^1$  において例示した第 3 級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $n$ 、 $Y$ としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式 ( p 1 ) における  $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $n$ 、 $Y$ と同様のものが挙げられる。

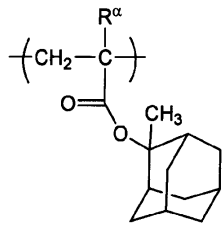
$Y^2$ としては、上述の一般式 ( a 1 - 0 - 2 ) における  $Y^2$ と同様のものが挙げられる。

以下に、上記一般式 ( a 1 - 1 ) ~ ( a 1 - 4 ) で表される構成単位的具体例を示す。 10

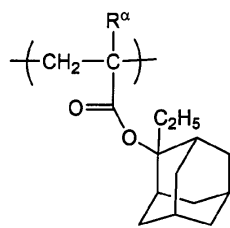
以下の各式中、 $R$  は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 9 1 】

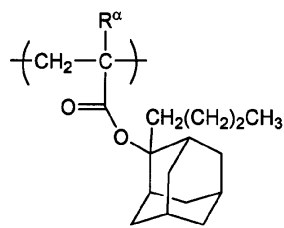
【化 2 0】



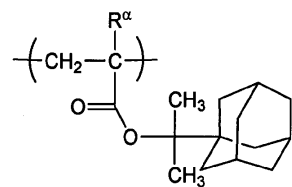
(a1-1-1)



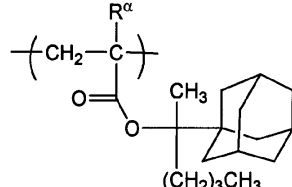
(a1-1-2)



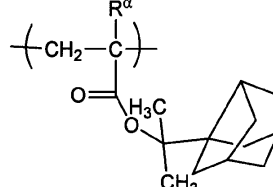
(a1-1-3)



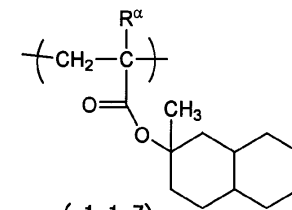
(a1-1-4)



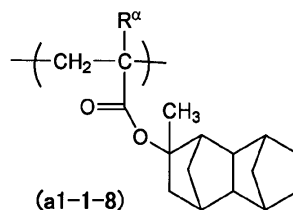
(a1-1-5)



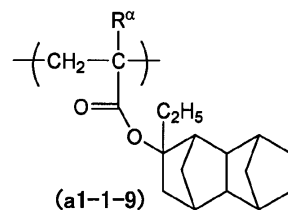
(a1-1-6)



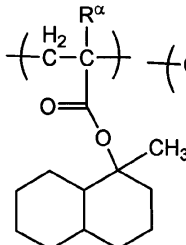
(a1-1-7)



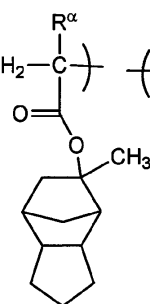
(a1-1-8)



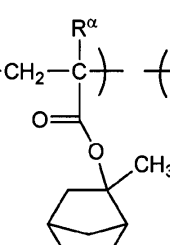
(a1-1-9)



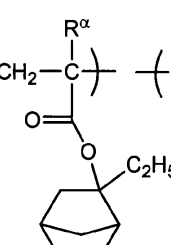
(a1-1-10)



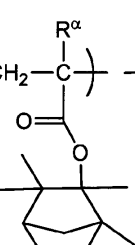
(a1-1-11)



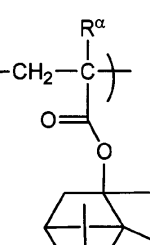
(a1-1-12)



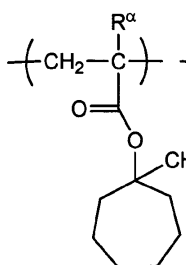
(a1-1-13)



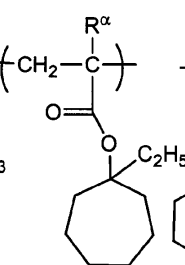
(a1-1-14)



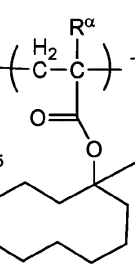
(a1-1-15)



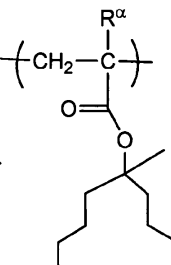
(a1-1-16)



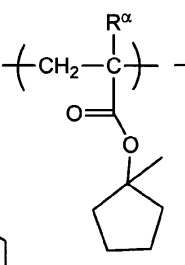
(a1-1-17)



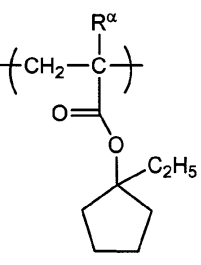
(a1-1-18)



(a1-1-19)



(a1-1-20)



(a1-1-21)

【 0 0 9 2】

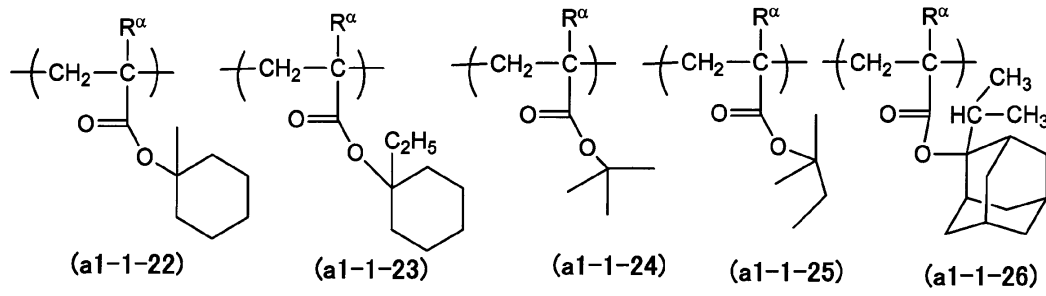
10

20

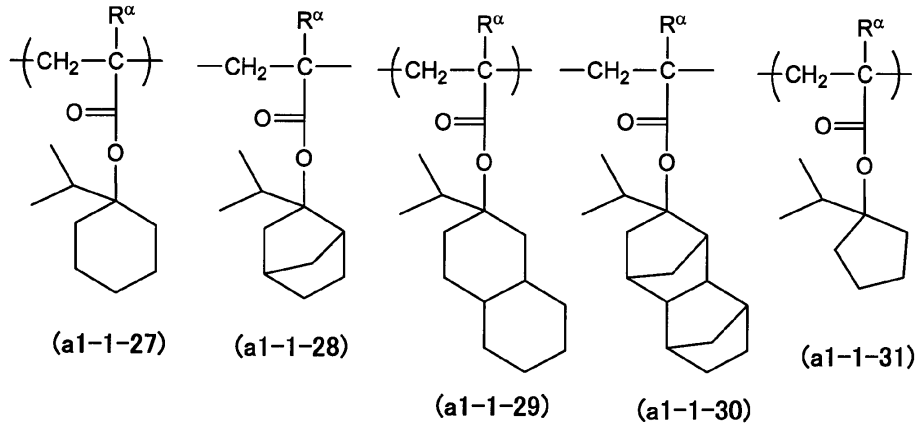
30

40

【化 2 1】



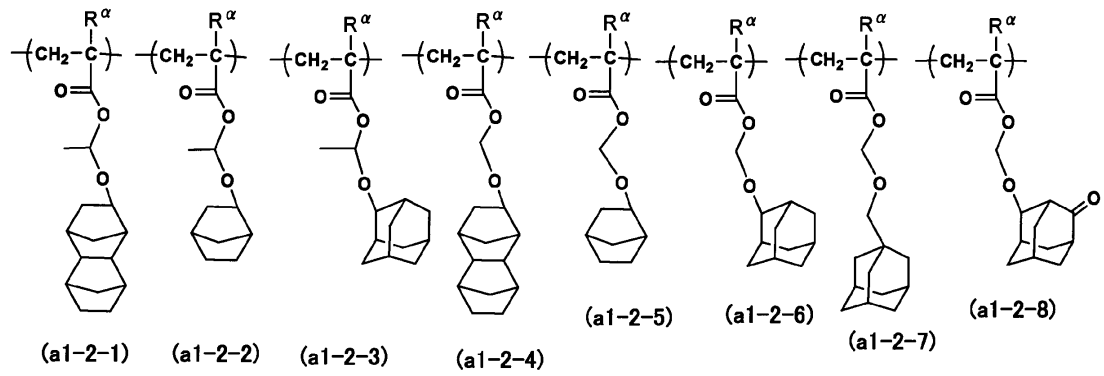
10



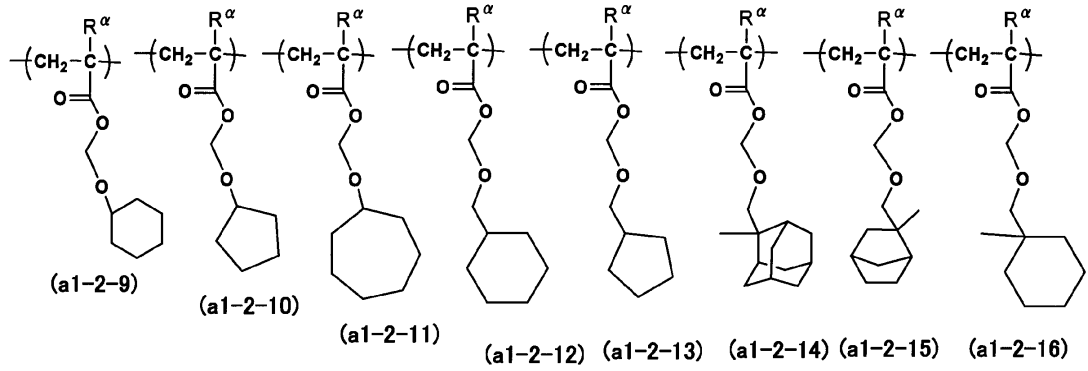
20

【 0 0 9 3 】

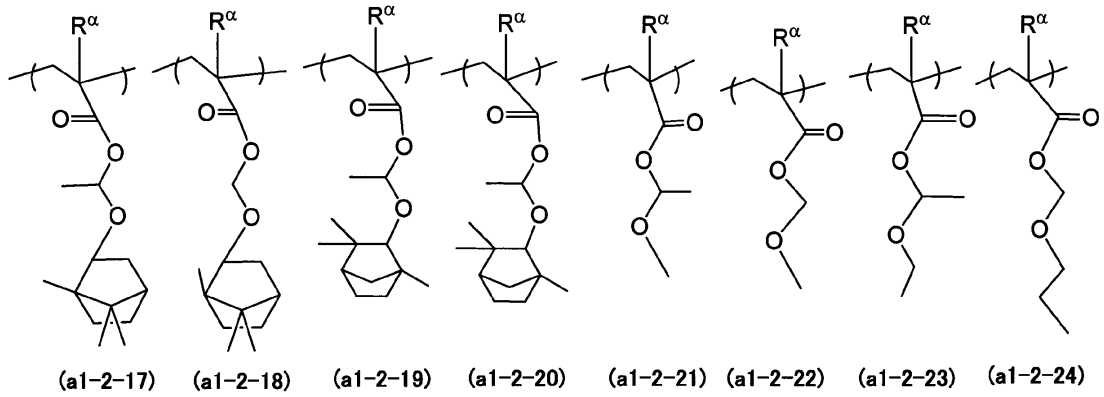
【化 2 2】



10



20



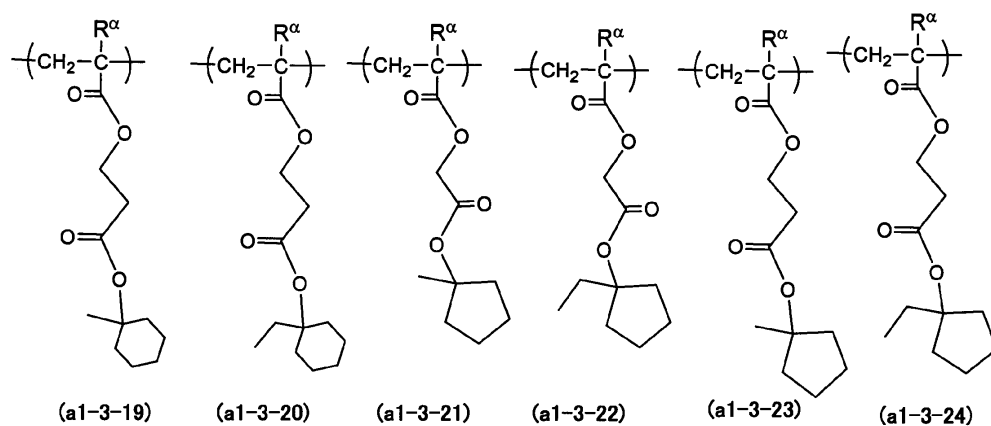
30

【 0 0 9 4 】





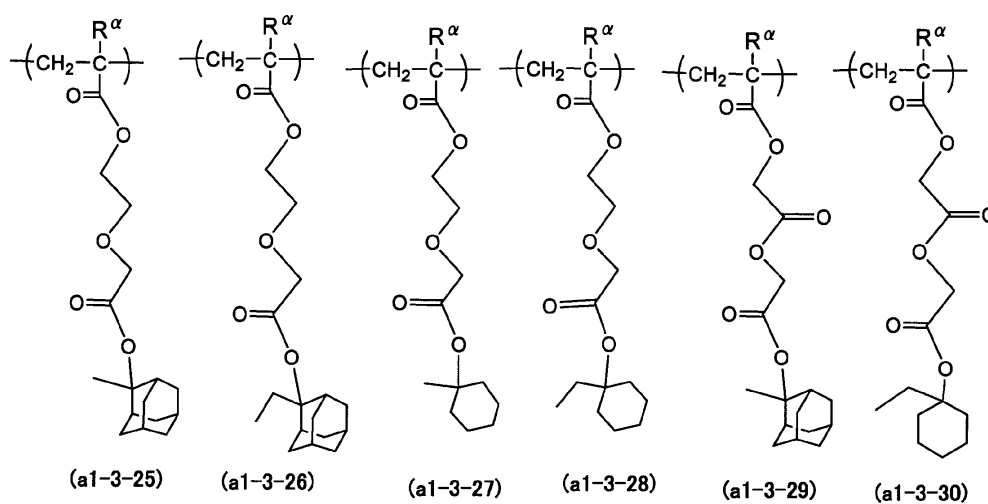
## 【化 2 4】



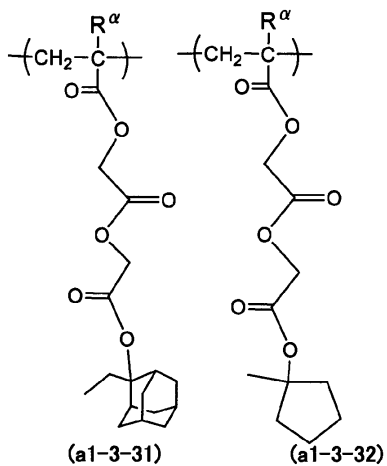
10

## 【 0 0 9 6】

## 【化 2 5】



20

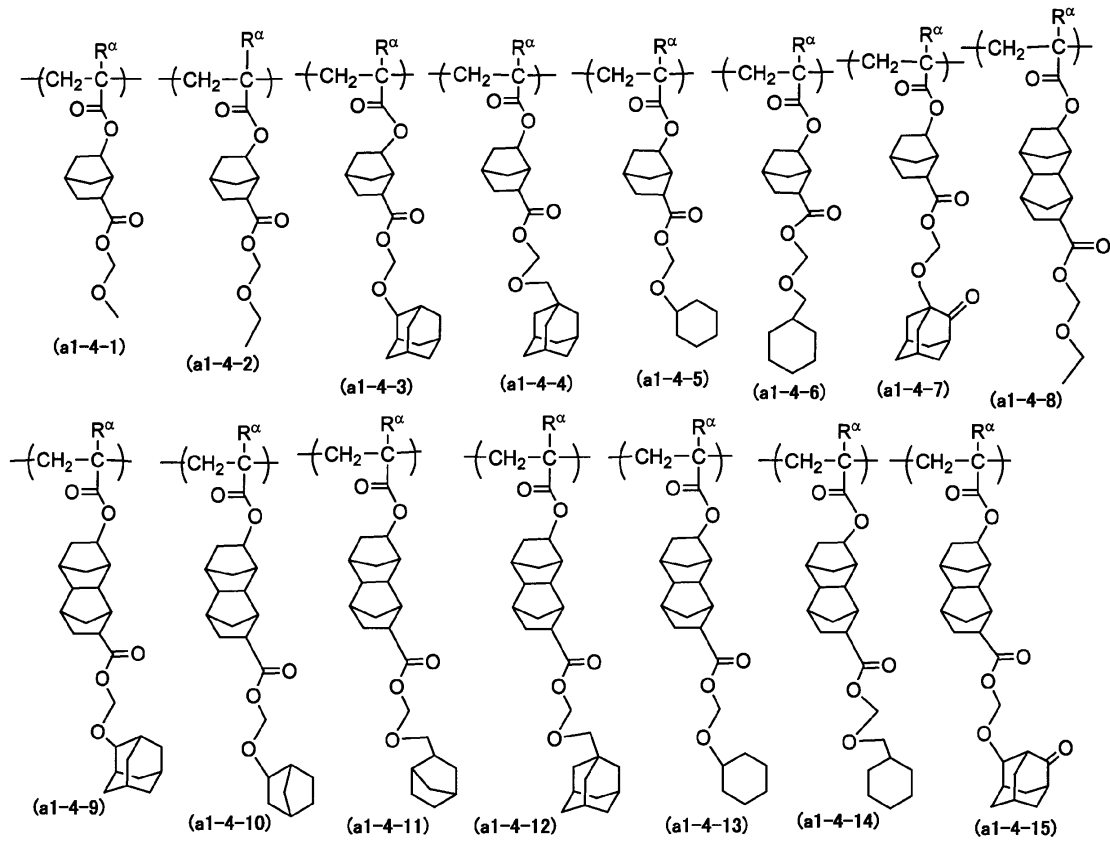


30

40

## 【 0 0 9 7】

## 【化 2 6】



10

20

## 【 0 0 9 8 】

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

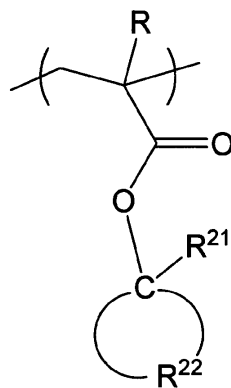
本発明においては、特に、PEBマージン等のリソグラフィ特性が優れる点から、構成単位 ( a 1 ) として、下記一般式 ( a 1 - 0 - 1 1 ) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。

30

ここで、PEBマージンとは、レジストパターンを形成する際にPEB時の温度に多少のずれがあっても、その温度変化に依存しないで目的とするレジストパターンサイズを安定して形成できることをいう。

## 【 0 0 9 9 】

## 【化 27】



(a 1-0-11)

10

【式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、R<sup>21</sup>はアルキル基であり、R<sup>22</sup>は、当該R<sup>22</sup>が結合した炭素原子と共に脂肪族単環式基を形成する基である。】

## 【0100】

式中、Rについての説明は前記と同じである。

20

式(a 1-0-11)中、R<sup>21</sup>のアルキル基としては、前記式(1-1)～(1-9)中のR<sup>14</sup>のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基又はエチル基が好ましい。

R<sup>22</sup>が、当該R<sup>22</sup>が結合した炭素原子と共に形成する脂肪族単環式基としては、前記第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基において挙げた脂肪族環式基のうち、単環式基であるものと同様のものが挙げられる。具体的には、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。該モノシクロアルカンは、3～11員環であることが好ましく、3～8員環であることがより好ましく、4～6員環がさらに好ましく、5または6員環が特に好ましい。

該モノシクロアルカンは、環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原子(-O-)で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。

30

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

かかる脂肪族単環式基を構成するR<sup>22</sup>としては、たとえば、炭素原子間にエーテル性酸素原子(-O-)が介在してもよい直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

## 【0101】

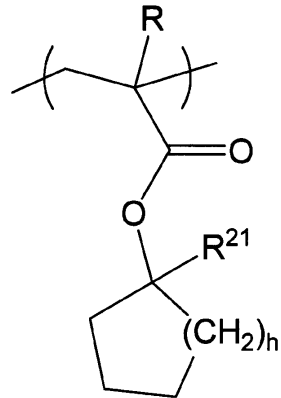
式(a 1-0-11)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a 1-1-16)～(a 1-1-23)、式(a 1-1-27)、および式(a 1-1-31)で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、式(a 1-1-16)～(a 1-1-17)、(a 1-1-20)～(a 1-1-23)で表される構成単位を包括する下記(a 1-1-02)で表される構成単位が好ましい。

40

式中、hは、1または2が好ましい。

## 【0102】

## 【化 2 8】



(a 1 - 1 - 0 2)

(式中、R、R<sup>21</sup>はそれぞれ前記と同じであり、hは1～3の整数である。)

## 【0103】

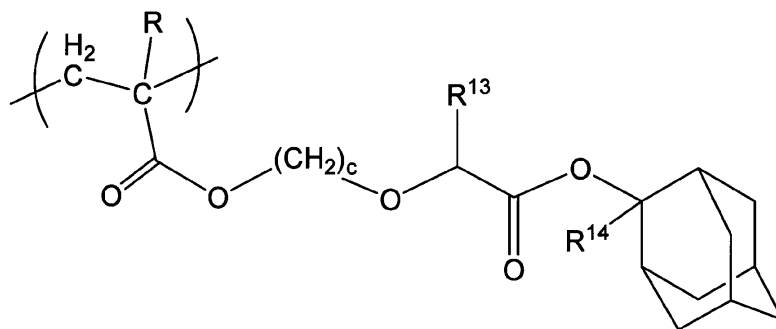
式(a 1 - 0 - 2)で表される構成単位としては、前記式(a 1 - 3)または(a 1 - 4)で表される構成単位が挙げられ、特に解像性等の点で式(a 1 - 3)で表される構成単位が好ましい。

式(a 1 - 0 - 2)で表される構成単位としては、特に、式中のY<sup>2</sup>が前記-A-O-B-または-A-C(=O)-O-B-で表される基であるものが好ましい。

かかる構成単位として、好ましいものとしては、下記一般式(a 1 - 3 - 0 1)～(a 1 - 3 - 0 3)で表される構成単位などが挙げられる。

## 【0104】

## 【化 2 9】



(a 1 - 3 - 0 1)

(式中、R、R<sup>14</sup>は前記と同じであり、R<sup>13</sup>は水素原子またはメチル基であり、cは1～10の整数である。)

## 【0105】

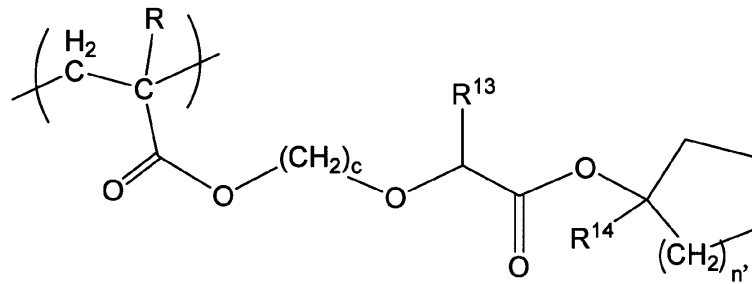
10

20

30

40

【化30】



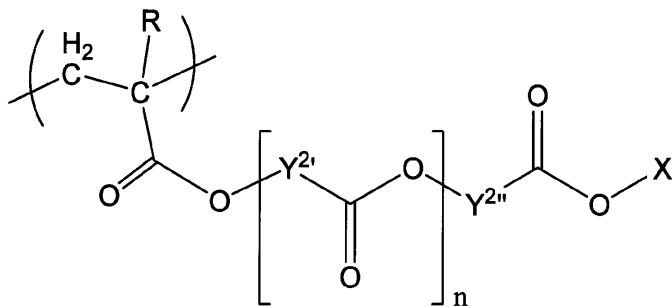
(a 1 - 3 - 0 2)

10

(式中、R、R<sup>14</sup>は前記と同じであり、R<sup>13</sup>は水素原子またはメチル基であり、cは1～10の整数であり、n'は0～3の整数である。)

【0106】

【化31】



(a 1 - 3 - 0 3)

20

[式中、Rは前記と同じであり、Y<sup>2'</sup>およびY<sup>2''</sup>はそれぞれ独立して2価の連結基であり、X'は酸解離性溶解抑制基であり、nは0～3の整数である。]

【0107】

式(a 1 - 3 - 0 1)～(a 1 - 3 - 0 2)中、R<sup>13</sup>は、水素原子が好ましい。

cは、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が最も好ましい。

30

n'は、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

式(a 1 - 3 - 0 1)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a 1 - 3 - 2 5)～(a 1 - 3 - 2 6)で表される構成単位等が挙げられる。

式(a 1 - 3 - 0 2)で表される構成単位的具体例としては、前記式(a 1 - 3 - 2 7)～(a 1 - 3 - 2 8)で表される構成単位等が挙げられる。

【0108】

式(a 1 - 3 - 0 3)中、Y<sup>2'</sup>、Y<sup>2''</sup>における2価の連結基としては、前記一般式(a 1 - 3)におけるY<sup>2</sup>と同様のものが挙げられる。

Y<sup>2'</sup>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、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

40

Y<sup>2''</sup>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、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

X'における酸解離性溶解抑制基は、前記と同様のものが挙げられ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基であることが好ましく、上述した(i)1価の脂肪族環式基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基がより好ましく、中でも、前記一般式(1-1)で表される基が好ましい。

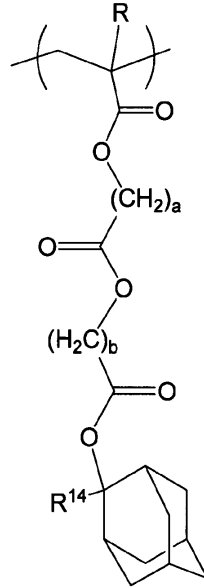
nは0～3の整数であり、nは、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が最も好ましい。

50

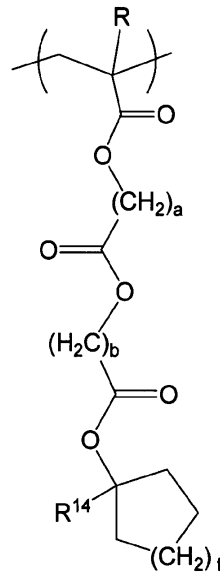
式 ( a 1 - 3 - 0 3 ) で表される構成単位としては、下記一般式 ( a 1 - 3 - 0 3 - 1 ) または ( a 1 - 3 - 0 3 - 2 ) で表される構成単位が好ましい。これらの中でも、式 ( a 1 - 3 - 0 3 - 1 ) で表される構成単位が好ましく、前記式 ( a 1 - 3 - 2 9 ) ~ ( a 1 - 3 - 3 0 ) で表される構成単位が特に好ましい。

【 0 1 0 9 】

【 化 3 2 】



(a1-3-03-1)



(a1-3-03-2)

10

20

[ 式中、R および  $R^{14}$  はそれぞれ前記と同じであり、 $R^{20}$  は水素原子またはメチル基であり、a は 1 ~ 10 の整数であり、b は 1 ~ 10 の整数であり、t は 0 ~ 3 の整数である。]

【 0 1 1 0 】

a は 1 ~ 5 の整数が好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

b は 1 ~ 5 の整数が好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

t は 1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

30

【 0 1 1 1 】

前記一般式 ( a 1 - 0 - 3 ) の具体例としては、前記一般式 ( a 0 - 1 ) の具体例として説明した中で、水酸基、またはカルボキシル基を有する構成単位を酸解離性溶解抑制基で保護したものが挙げられる。

【 0 1 1 2 】

本発明においては、特に、構成単位 ( a 1 ) を、少なくとも 2 種を有することが好ましい。少なくとも 2 種を有することにより、( A 1 ) 成分を含有するレジストパターン形成において、解像性等のリソグラフィ特性がさらに良好なものとなる。また、少なくとも 2 種を有することにより、PEB マージンをより広くすることができる。

40

この場合、該少なくとも 2 種のうち、少なくとも 1 種が、前記一般式 ( a 1 - 0 - 1 1 ) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

この場合、該少なくとも 2 種の構成単位 ( a 1 ) は、前記一般式 ( a 1 - 0 - 1 1 ) で表される構成単位からなる群から選択されるもののみから構成されていてもよく、これらの構成単位の少なくとも 1 種と、これらに該当しない構成単位 ( a 1 ) との組み合わせであってもよい。

【 0 1 1 3 】

( A 1 ) 成分中、構成単位 ( a 1 ) の割合は、( A 1 ) 成分を構成する全構成単位に対し、10 ~ 80 モル% が好ましく、20 ~ 70 モル% がより好ましく、25 ~ 65 モル% がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパ

50

ターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。上記範囲とすることにより、LWR、レジストパターン形状等のリソグラフィ特性がさらに良好なものとなる。

【0114】

<構成単位(a2)>

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有していてもよい。

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

10

構成単位(a2)のラクトン環式基は、(A1)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含む現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

【0115】

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

具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4~6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば -プロピオラクトンから水素原子を1つ除いた基、 -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 -バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

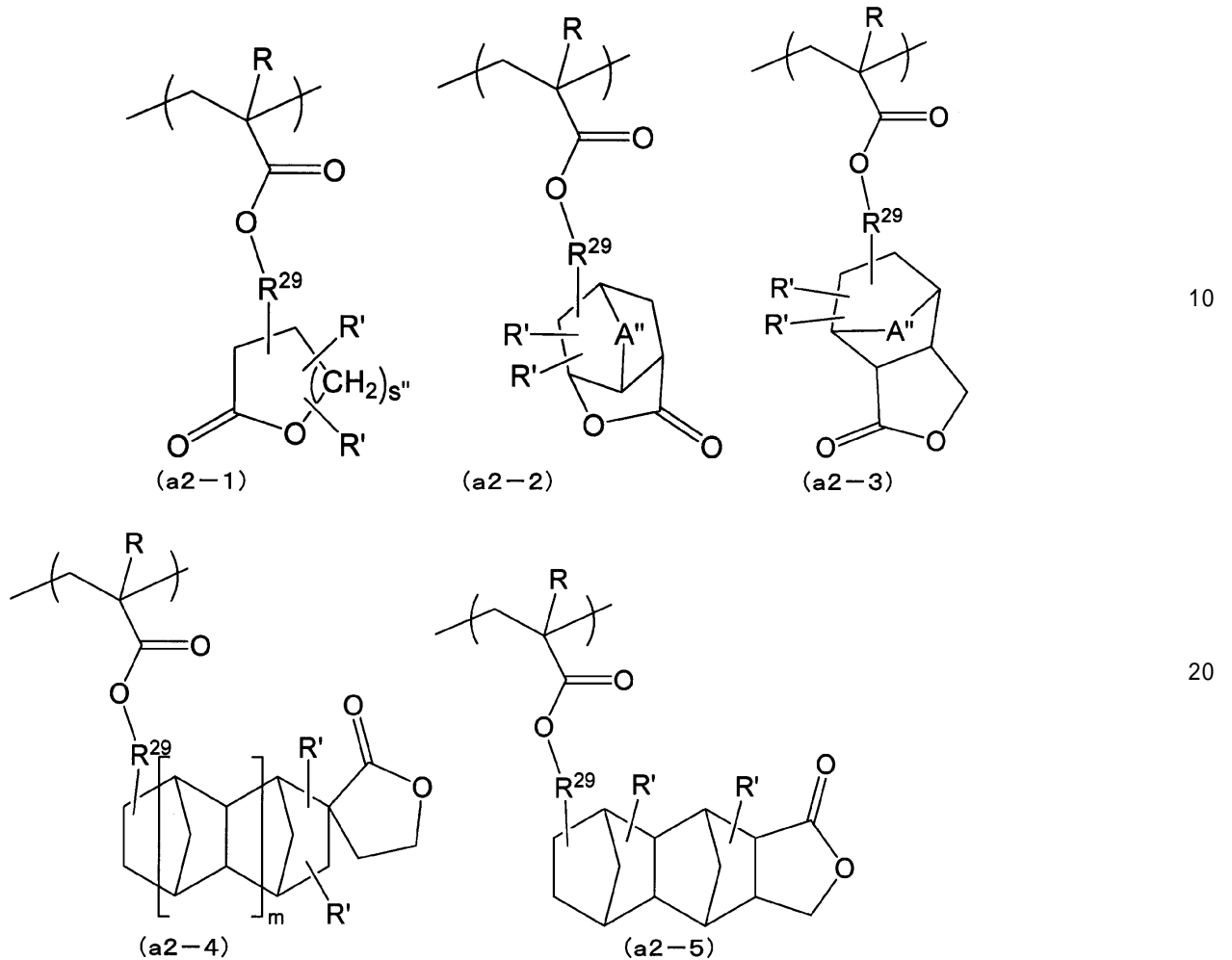
20

【0116】

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

【0117】

## 【化 3 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；R' はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基または -COOR'' であり、R'' は水素原子またはアルキル基であり；R<sup>29</sup> は単結合または 2 価の連結基であり、s'' は 0 または 1 ~ 2 の整数であり；A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；m は 0 または 1 の整数である。]

## 【 0 1 1 8 】

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

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

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

R' は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

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

R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、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

30

40

50



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

A<sup>2</sup>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。

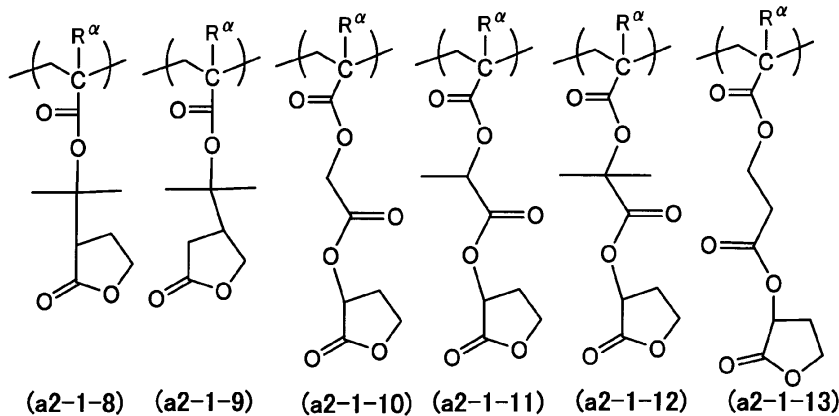
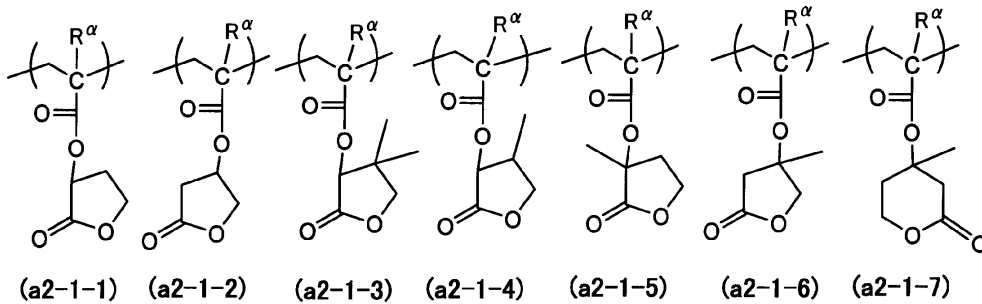
R<sup>2-9</sup>は単結合または2価の連結基である。2価の連結基としては、前記一般式(a1-0-2)中のY<sup>2</sup>で説明した2価の連結基と同様であり、それらの中でも、アルキレン基、エステル結合(-C(=O)-O-)、もしくはそれらの組み合わせであることが好ましい。R<sup>2-9</sup>における2価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記Y<sup>2</sup>のうちAにおける脂肪族炭化水素基で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

s<sup>2</sup>は1~2の整数が好ましい。

以下に、前記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0119】

【化34】



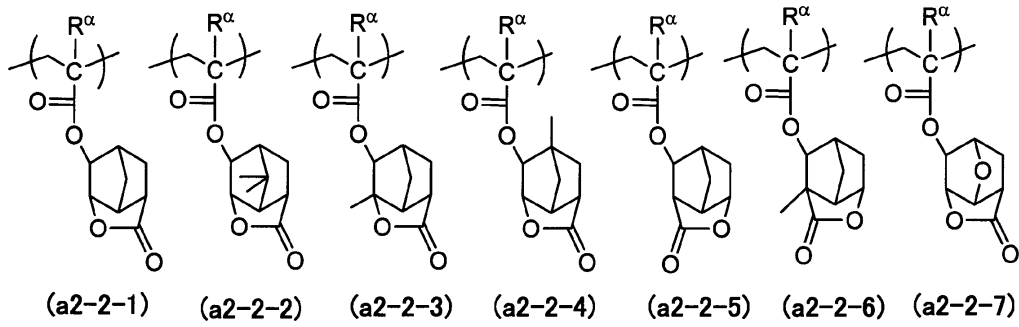
【0120】

10

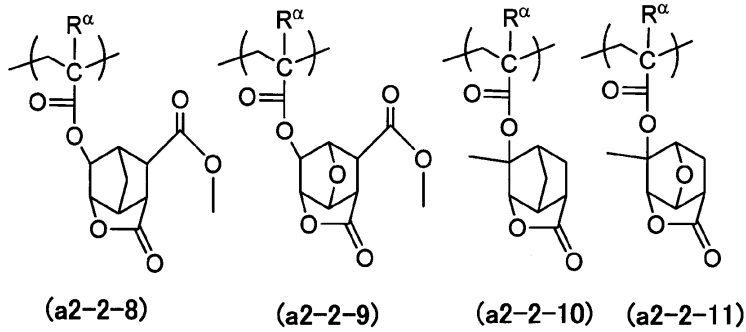
20

30

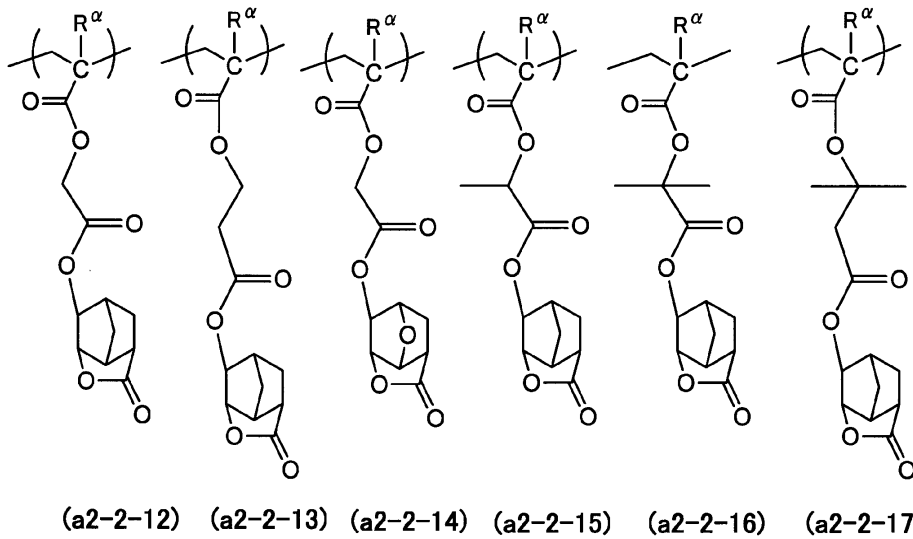
## 【化 3 5】



10



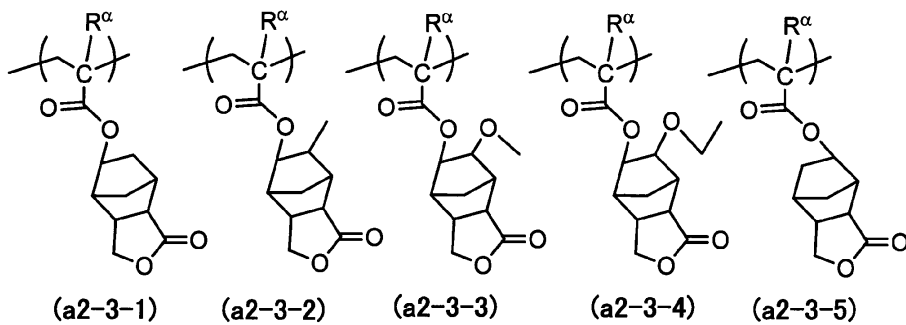
20



30

## 【 0 1 2 1】

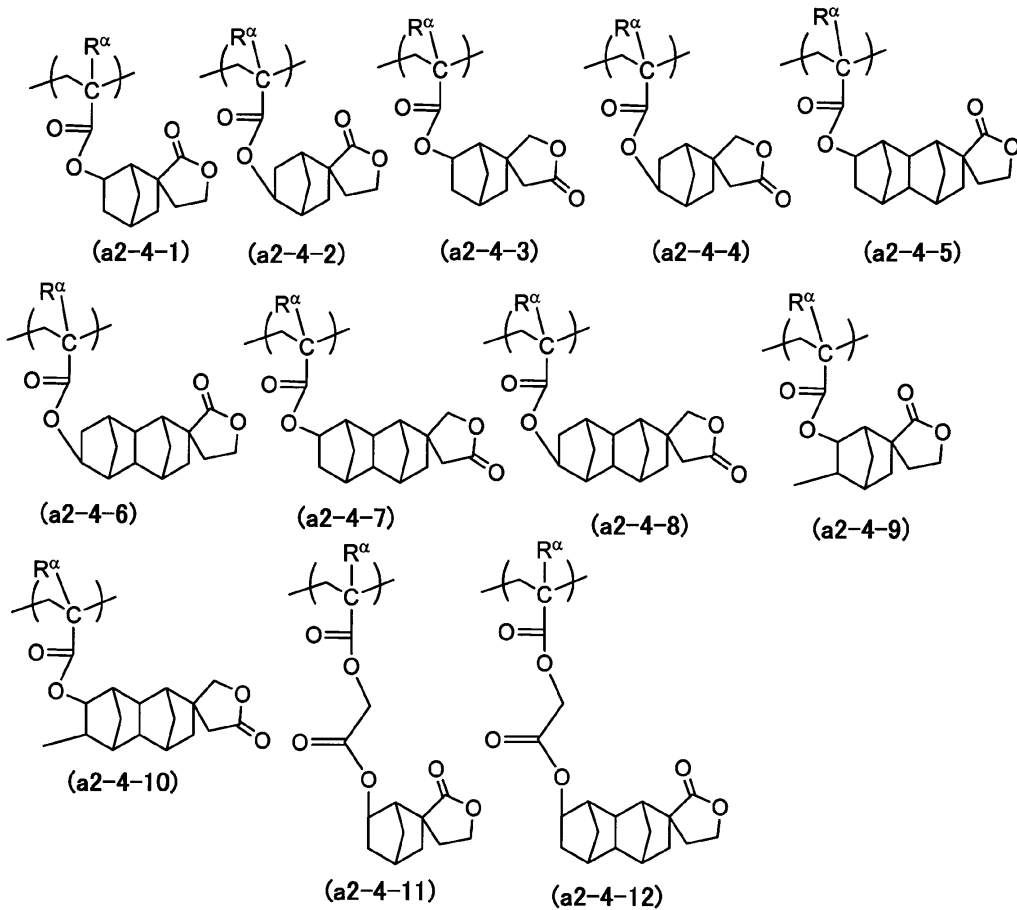
## 【化 3 6】



40

## 【 0 1 2 2】

## 【化37】

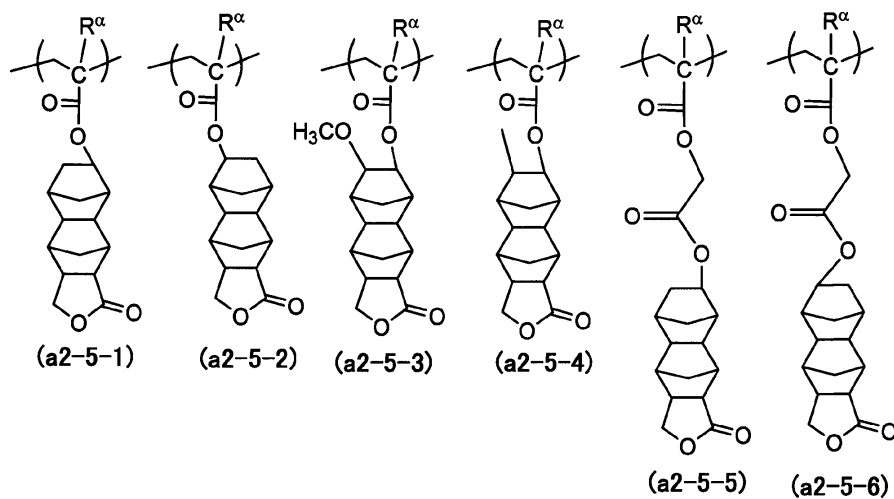


10

20

## 【0123】

## 【化38】



30

40

## 【0124】

(A1)成分において、構成単位(a2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において、(A1)成分が構成単位(a2)を有する場合、構成単位(a2)は前記一般式(a2-1)~(a2-5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式(a2-1)~(a2-3)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。なかでも、化学式(a2-1-1)

50

、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-3-1)および(a2-3-5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0125】

(A1)成分が構成単位(a2)を有する場合、(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、当該(A1)成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板等の支持体への密着性、現像液との親和性等に優れることから、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、5~50モル%が好ましく、5~45モル%がさらに好ましく、10~40モル%が最も好ましい。上記範囲とすることにより、該レジスト組成物の基板への密着性およびLWR、レジストパターン形状等のリソグラフィ特性がさらに良好なものとなる。

10

【0126】

<構成単位(a3)>

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、または、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、前記構成単位(a1)、および前記構成単位(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。

(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、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

20

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、単環式または多環式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、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。該環式基の炭素数は5~30であることが好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含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、ビスクロアルカン、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。

30

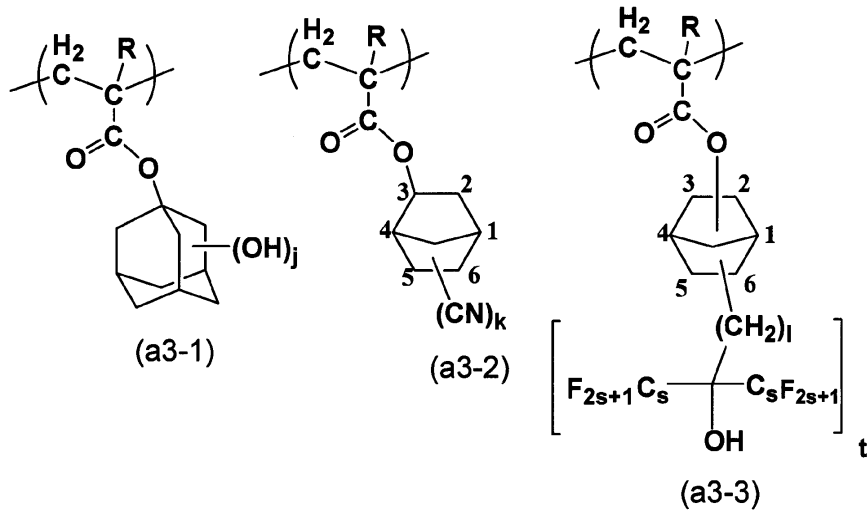
【0127】

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

40

【0128】

## 【化 3 9】



10

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

## 【0129】

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

20

## 【0130】

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

## 【0131】

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

30

## 【0132】

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

(A1)成分中の構成単位(a3)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位に対し、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。

## 【0133】

<構成単位(a4)>

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、さらに、下記構成単位(a4)を有していてもよい。(A1)成分が該構成単位(a4)を有する場合、耐熱性が向上しPEBマージンが良好になる。また、比較的親水性の高い構成単位(a0)との組み合わせにおいて、現像工程における溶解抑止効果を付与することで、レジストパターンの膜減りを防止し、パターン形状の改善に寄与する。

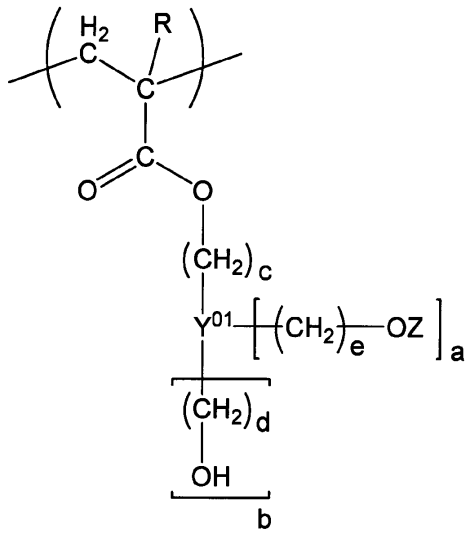
40

## 【0134】

構成単位(a4)は、下記一般式(a4)で表される構成単位である。

## 【0135】

## 【化 4 0】



10

[ 式 ( a 4 ) 中、R は水素原子、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；Y<sup>0 1</sup> は脂肪族環式基であり；Z は第 3 級アルキル基含有基またはアルコキシアルキル基であり；a は 1 ~ 3 の整数であり、b は 0 ~ 2 の整数であり、かつ、a + b = 1 ~ 3 であり；c、d、e はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数である。]

20

## 【 0 1 3 6 】

前記一般式 ( a 4 ) 中、R は前記と同じである。

## 【 0 1 3 7 】

前記一般式 ( a 4 ) 中、Y<sup>0 1</sup> は脂肪族環式基である。

構成単位 ( a 4 ) における「脂肪族環式基」は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

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

30

脂肪族環式基は、多環式基、単環式基のいずれでもよい。脂肪族環式基としては、例えば、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 2 個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

構成単位 ( a 4 ) における脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましく、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が好ましい。

40

## 【 0 1 3 8 】

前記一般式 ( a 4 ) 中、Z は、第 3 級アルキル基含有基またはアルコキシアルキル基である。

「第 3 級アルキル基含有基」は、その構造中に第 3 級アルキル基を含む基を示す。第 3 級アルキル基含有基は、第 3 級アルキル基のみから構成されていてもよく、第 3 級アルキル基と、第 3 級アルキル基以外の他の原子または基とから構成されていてもよい。

第 3 級アルキル基とともに第 3 級アルキル基含有基を構成する前記「第 3 級アルキル基以外の他の原子または基」としては、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アルキレン基、酸素原子等が挙げられる。

50

## 【0139】

Zの第3級アルキル基含有基としては、上記 - C ( R <sup>7 1</sup> ) ( R <sup>7 2</sup> ) ( R <sup>7 3</sup> ) で表される基が挙げられる。中でも、tert - ブチル基、tert - ペンチル基等が好ましく挙げられ、tert - ブチル基がより好ましい。

## 【0140】

環状構造を有さない第3級アルキル基含有基としては、上述した分岐鎖状の第3級アルキル基；上述した分岐鎖状の第3級アルキル基が直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基に結合してなる第3級アルキル基含有鎖状アルキル基；第3級アルキル基として上述した分岐鎖状の第3級アルキル基を有する第3級アルキルオキシカルボニル基；第3級アルキル基として上述した分岐鎖状の第3級アルキル基を有する第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基等が挙げられる。

10

第3級アルキル基含有鎖状アルキル基におけるアルキレン基としては、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～2のアルキレン基がさらに好ましい。

鎖状の第3級アルキルオキシカルボニル基としては、たとえば、- C ( = O ) - O - C ( R <sup>7 1</sup> ) ( R <sup>7 2</sup> ) ( R <sup>7 3</sup> ) で表される基が挙げられる。R <sup>7 1</sup> ~ R <sup>7 3</sup> は、上記と同様である。鎖状の第3級アルキルオキシカルボニル基としては、tert - ブチルオキシカルボニル基 ( t - b o c )、tert - ペンチルオキシカルボニル基が好ましい。

## 【0141】

鎖状の第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基としては、たとえば - ( C H <sub>2</sub> ) <sub>f</sub> - C ( = O ) - O - C ( R <sup>7 1</sup> ) ( R <sup>7 2</sup> ) ( R <sup>7 3</sup> ) で表される基が挙げられる。R <sup>7 1</sup> ~ R <sup>7 3</sup> は、上記と同様であり、fは1～3の整数であり、1または2が好ましい。鎖状の第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基としては、tert - ブチルオキシカルボニルメチル基、tert - ブチルオキシカルボニルエチル基が好ましい。

20

これらの中で、環状構造を有さない第3級アルキル基含有基としては、第3級アルキルオキシカルボニル基または第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基が好ましく、第3級アルキルオキシカルボニル基がより好ましく、tert - ブチルオキシカルボニル基 ( t - b o c ) が最も好ましい。

## 【0142】

環状構造を有する第3級アルキル基含有基は、その構造内に、第3級炭素原子と環状構造とを有する基である。

30

環状構造を有する第3級アルキル基含有基としては、上記式、( 1 - 1 ) ~ ( 1 - 9 ) および ( 2 - 1 ) ~ ( 2 - 6 ) が挙げられる。

## 【0143】

Zのアルコキシアルキル基としては、たとえば上記式 ( p 1 )、または - R <sup>7 4</sup> - O - R <sup>7 5</sup> ( R <sup>7 4</sup> は直鎖状の炭素数1～5のアルキレン基、R <sup>7 5</sup> は上記式 p 1 における Y と同様である ) で表される基が挙げられる。

## 【0144】

上記のなかでも、Zとしては、第3級アルキル基含有基が好ましく、tert - ブチルオキシカルボニル基 ( t - b o c ) が最も好ましい。

40

## 【0145】

前記一般式 ( a 4 ) 中、aは1～3の整数であり、bは0～2の整数であり、かつ、a + b = 1 ~ 3 である。

aは1であることが好ましい。

bは0であることが好ましい。

a + bは1であることが好ましい。

cは0～3の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

dは0～3の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

50

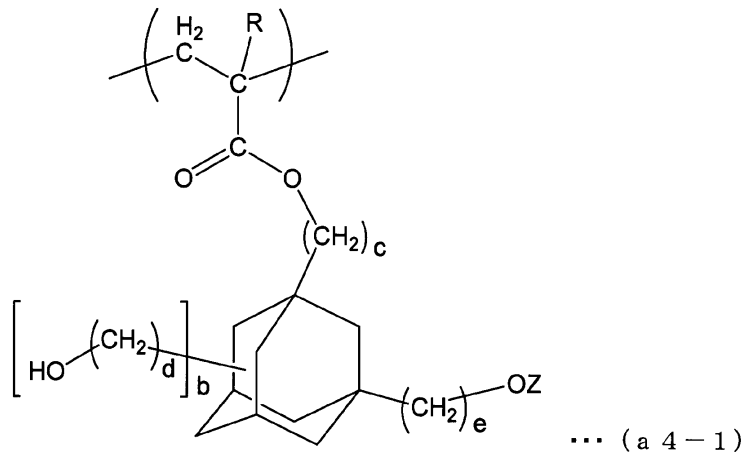
e は 0 ~ 3 の整数であり、0 または 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

【 0 1 4 6 】

構成単位 ( a 4 ) としては、特に、下記一般式 ( a 4 - 1 ) で表される構成単位が好ましい。

【 0 1 4 7 】

【 化 4 1 】



[ 式中、R , Z , b , c , d , e はそれぞれ前記と同じである。 ]

【 0 1 4 8 】

< その他の構成単位 >

( A 1 ) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 ( a 0 ) ~ ( a 4 ) 、および上記構成単位 ( a 5 ) 以外の他の構成単位 ( 以下、構成単位 ( a 6 ) という。 ) を含んでいてもよい。

構成単位 ( a 6 ) は、上述の構成単位 ( a 0 ) ~ ( a 4 ) 、および構成単位 ( a 5 ) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、A r F エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用 ( 好ましくは A r F エキシマレーザー用 ) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

30

構成単位 ( a 6 ) としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位 ( a 1 ) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r F エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用 ( 好ましくは A r F エキシマレーザー用 ) 等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。これらの多環式基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

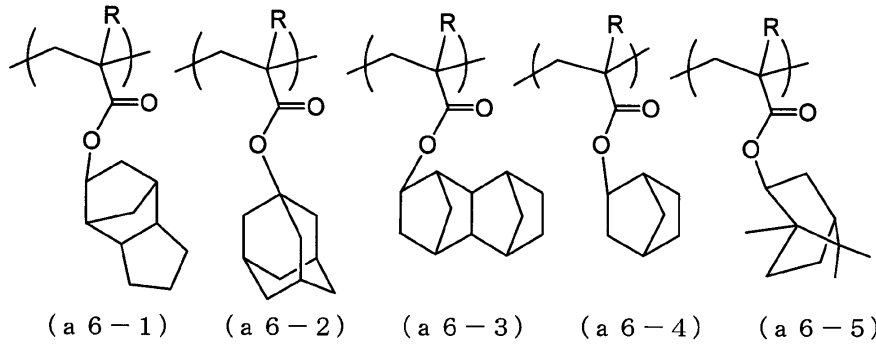
40

構成単位 ( a 6 ) として、具体的には、下記一般式 ( a 6 - 1 ) ~ ( a 6 - 5 ) の構造のものを例示することができる。

【 0 1 4 9 】



## 【化42】



10

(式中、Rは前記と同じである。)

## 【0150】

かかる構成単位(a6)を(A1)成分に含有させる場合、構成単位(a4)の割合は、(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対して、1~30モル%が好ましく、10~20モル%がより好ましい。

## 【0151】

本発明において、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、さらに、前記構成単位(a2)を有することが好ましい。また、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、または、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、前記構成単位(a1)、および前記構成単位(a2)に加えて、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。また、(A1)成分は、前記構成単位(a0)、前記構成単位(a5)、および前記構成単位(a1)に加えて、さらに、前記構成単位(a4)または、(a6)を有することが好ましい。

20

## 【0152】

本発明においては、特に、これらの共重合体が、構成単位(a1)として、前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。

30

また、上記共重合体は、上述したように、構成単位(a1)を少なくとも2種有することが好ましく、該少なくとも2種のうち、少なくとも1種が、前記一般式(a1-0-11)で表される構成単位からなる群から選択される構成単位であることが好ましい。

## 【0153】

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

## 【0154】

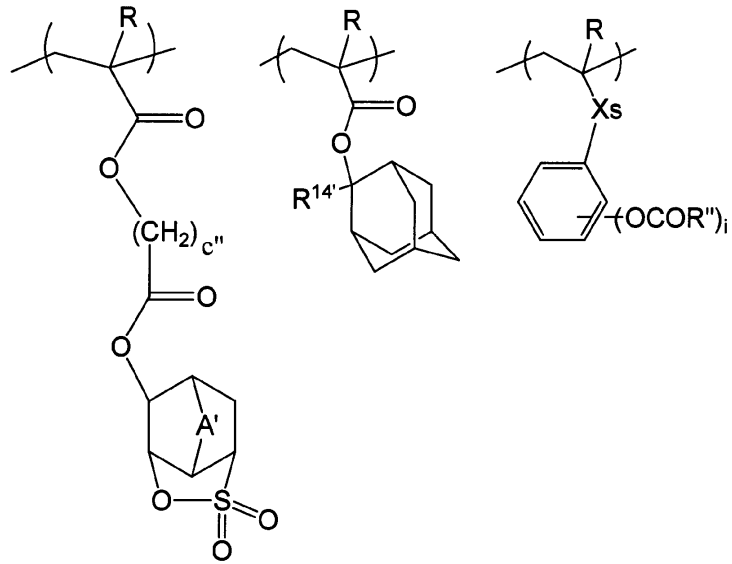
(A)成分中、共重合体(A1)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

40

本発明においては、共重合体(A1)としては、特に下記の様な構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。

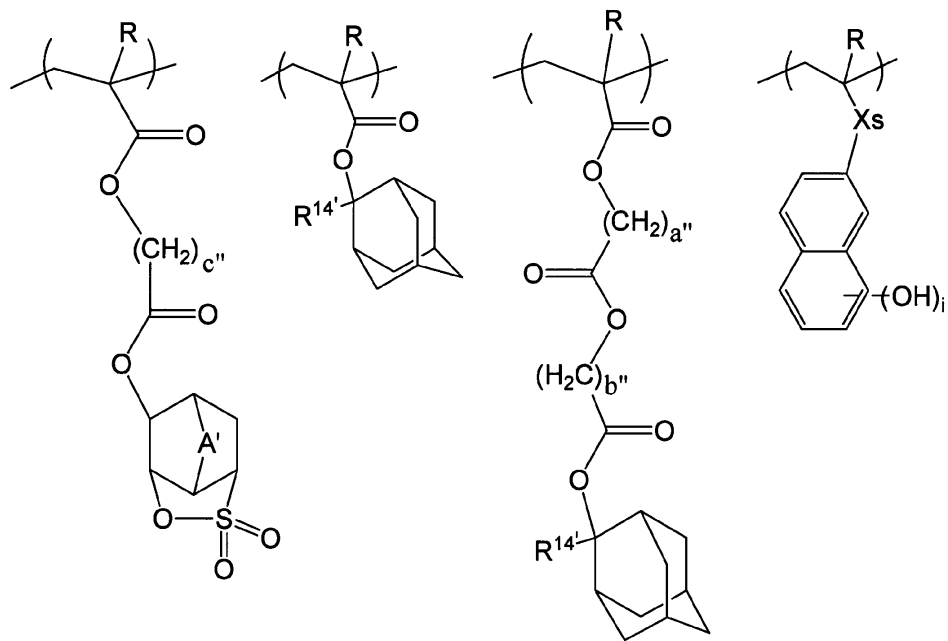
## 【0155】

【化 4 3】



(A1-11)

10



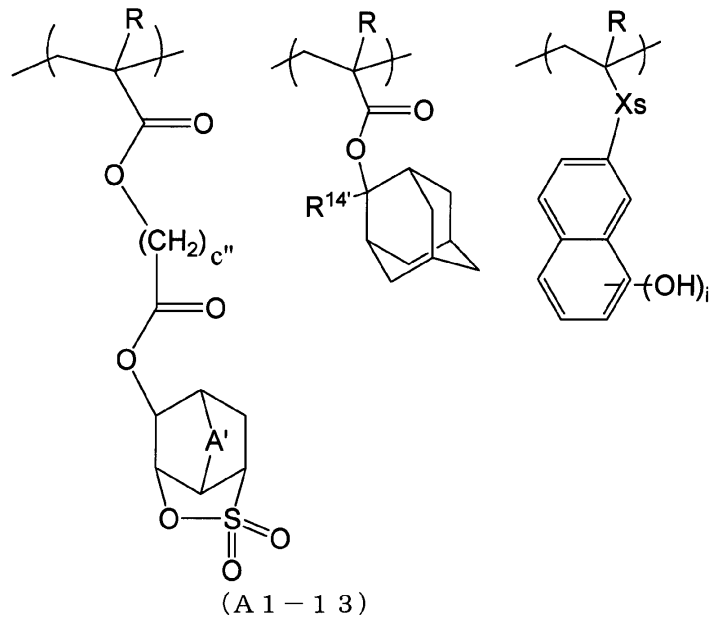
(A1-12)

20

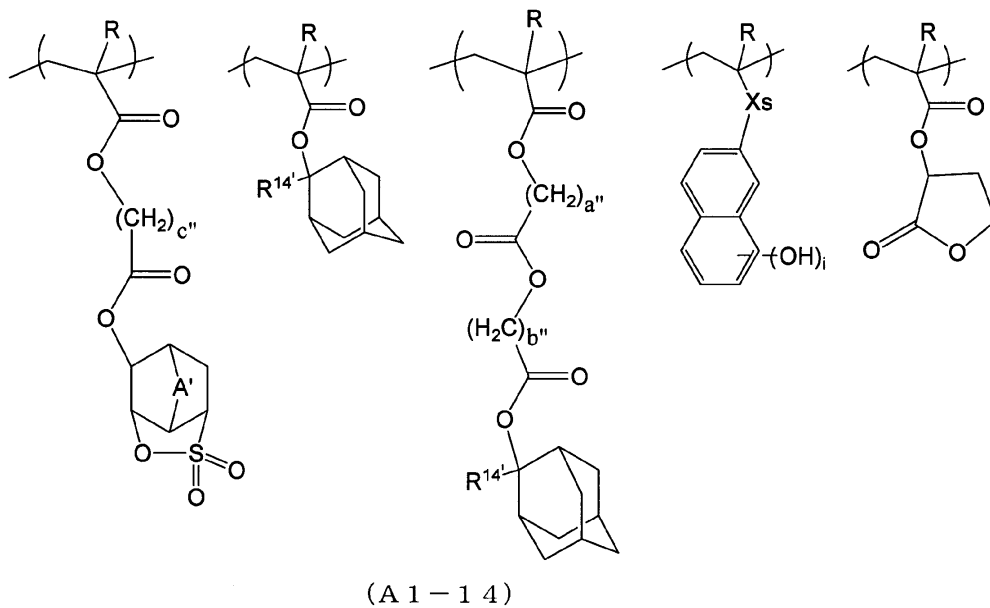
30

【 0 1 5 6 】

## 【化 4 4】



10



20

30

【式(A 1 - 1 1) ~ 式(A 1 - 1 4)中、Rは前記と同じであり、複数のRはそれぞれ同じであっても異なってもよく、Xsは前記と同じである。また、R''は前記と同じであり、R<sup>1 4'</sup>は炭素数1~5のアルキル基であり、iは0~5の整数であり、a''、b''およびc''は1~3の整数であり、A'は前記と同じである。】

40

## 【0157】

式(A 1 - 1 1) ~ 式(A 1 - 1 4)中、R<sup>1 4'</sup>の炭素数1~5のアルキル基は、Rの炭素数1~5のアルキル基と同様であり、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式(A 1 - 1 1) ~ 式(A 1 - 1 4)中、A'は、前記一般式(a 5 - 1 - 0 1)におけるA'と同じであり、酸素原子、メチレン基、またはエチレン基であることが好ましい。

## 【0158】

(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)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合

50

させることによって得ることができる。

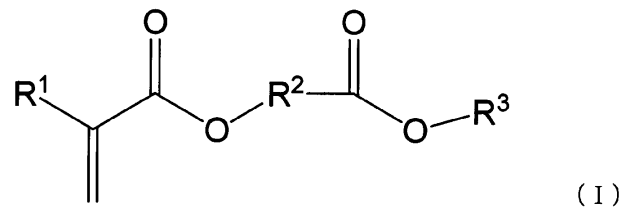
また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえば  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$  のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$  基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER(ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸)の低減に有効である。

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

たとえば構成単位(a5)を誘導するモノマーとしては、下記一般式(I)で表される化合物(以下、化合物(I)という。)が挙げられる。

【0159】

【化45】



[式(I)中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ前記と同じである。]

【0160】

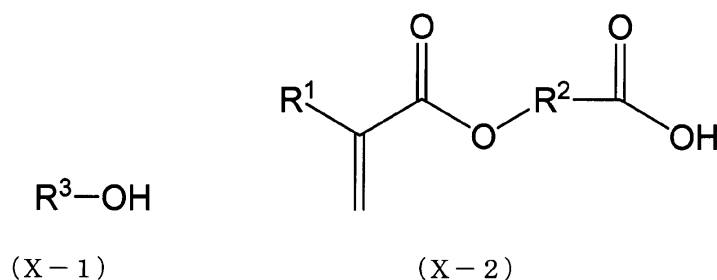
かかる化合物(I)の製造方法は特に限定されず、公知の方法を利用して製造できる。たとえば、塩基の存在下、下記一般式(X-1)で表される化合物(X-1)が反応溶媒に溶解した溶液に、下記一般式(X-2)で表される化合物(X-2)を添加し、反応させることにより、上記化合物(I)が得られる。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 等の無機塩基；トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド(EDCI)塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド(DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール-N-ヒドロキシトリジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化物塩(Bop試薬)等が挙げられる。

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

【0161】

【化46】



【0162】

(A1)成分の質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーに

10

20

30

40

50

よるポリスチレン換算基準)は、特に限定されるものではないが、1000~50000が好ましく、3000~30000がより好ましく、5000~20000が最も好ましい。この範囲の上限よりも小さいと、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限よりも大きいと、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

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

【0163】

本発明のレジスト組成物は、(A)成分として、前記(A1)成分に該当しない、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基材成分(以下、(A2)成分という。)を含有してもよい。

10

(A2)成分としては、特に限定されず、化学増幅型ポジ型レジスト組成物用の基材成分として従来から知られている多数のもの(たとえばArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のベース樹脂)から任意に選択して用いればよい。たとえばArFエキシマレーザー用のベース樹脂としては、前記構成単位(a1)を必須の構成単位として有し、任意に前記構成単位(a2)~(a4)をさらに有する樹脂が挙げられる。

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

【0164】

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

20

【0165】

<(B)成分>

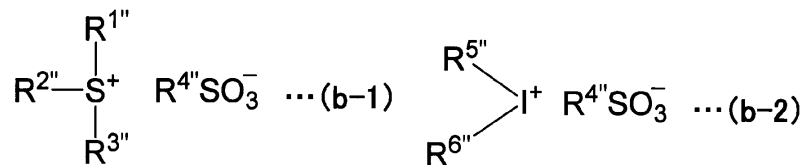
(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

30

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

【0166】

【化47】



40

[式中、R<sup>1''</sup>~R<sup>3''</sup>、R<sup>5''</sup>~R<sup>6''</sup>は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式(b-1)におけるR<sup>1''</sup>~R<sup>3''</sup>のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく；R<sup>4''</sup>は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し；R<sup>1''</sup>~R<sup>3''</sup>のうち少なくとも1つはアリール基を表し、R<sup>5''</sup>~R<sup>6''</sup>のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

【0167】

式(b-1)中、R<sup>1''</sup>~R<sup>3''</sup>はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。なお、式(b-1)におけるR<sup>1''</sup>~R<sup>3''</sup>のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

50

また、 $R^1$  ~  $R^3$  のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^1$  ~  $R^3$  のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^1$  ~  $R^3$  のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

【0168】

$R^1$  ~  $R^3$  のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6 ~ 20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6 ~ 10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

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

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

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

【0169】

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

【0170】

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

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

【0171】

式(b-1)で表される化合物のカチオン部として、好ましいものとしては、下記式(I-1-1) ~ (I-1-10)で表されるカチオン部が挙げられる。これらの中でも、式(I-1-1) ~ (I-1-8)で表されるカチオン部等の、トリフェニルスルホニウム骨格を有するものが好ましい。

下記式(I-1-9) ~ (I-1-10)中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基または炭素数1 ~ 5のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。

*u*は1 ~ 3の整数であり、1または2が最も好ましい。

【0172】

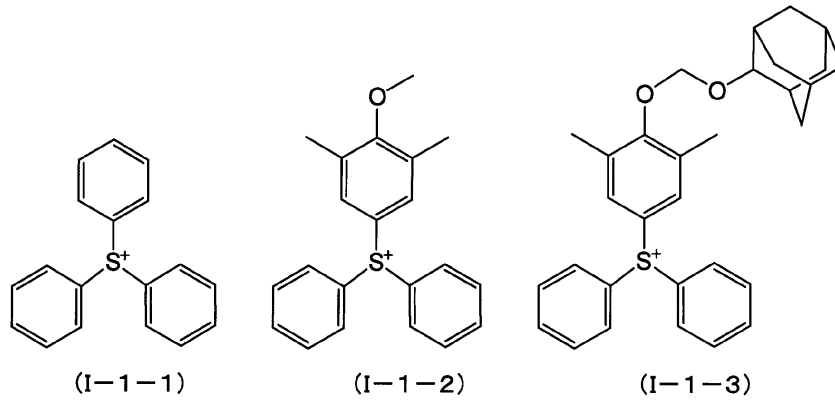
10

20

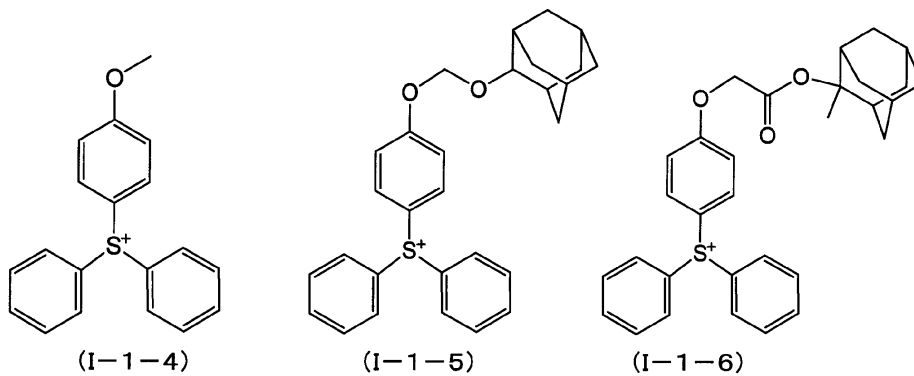
30

40

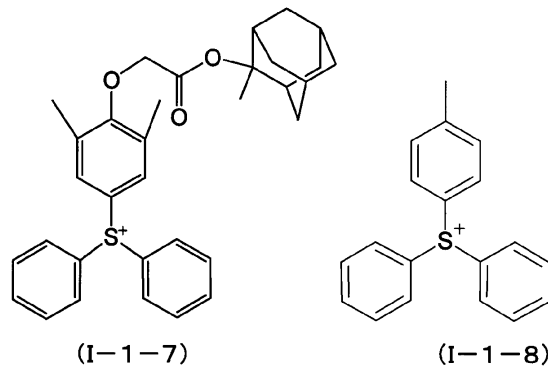
## 【化 4 8】



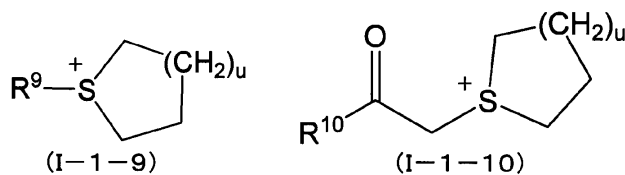
10



20



30



40

## 【0173】

R<sup>4</sup> は、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

R<sup>4</sup> におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであっても良い。

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

前記環状のアルキル基としては、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 10 であることがさらに好ましく、炭素数 6 ~ 10 であることが最も好ましい。

R<sup>4</sup> におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の

50

アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

前記R<sup>4</sup>”におけるアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

前記R<sup>4</sup>”におけるアルケニル基は、炭素数2～10のアルケニル基であることが好ましい。

10

前記R<sup>4</sup>”において、「置換基を有していても良い」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていても良いことを意味する。

R<sup>4</sup>”における置換基の数は1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

【0174】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式：X-Q<sup>1</sup>- [式中、Q<sup>1</sup>は酸素原子を含む2価の連結基であり、Xは置換基を有していてもよい炭素数3～30の炭化水素基である。]で表される基等が挙げられる。

20

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、R<sup>4</sup>”において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたもの同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0175】

X-Q<sup>1</sup>-で表される基において、Q<sup>1</sup>は酸素原子を含む2価の連結基である。

Q<sup>1</sup>は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

30

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

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

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基[-CH<sub>2</sub>-]；-CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-等のアルキルメチレン基；エチレン基[-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-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）[-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基[-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基[-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]等が挙げられる。

40

Q<sup>1</sup>としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なか

50



でも、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

【0176】

$X-Q^1-$ で表される基において、 $X$ 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。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

【0177】

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

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

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

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

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば $-O-$ 、 $-C(=O)$

10

20

30

40

50

- O -、- C ( = O ) -、- O - C ( = O ) - O -、- C ( = O ) - N H -、- N H - ( H がアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、- S -、- S ( = O )<sub>2</sub> -、- S ( = O )<sub>2</sub> - O - 等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

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

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

10

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

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

#### 【 0 1 7 8 】

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

直鎖状の飽和炭化水素基 ( アルキル基 ) としては、炭素数が 1 ~ 2 0 であることが好ましく、1 ~ 1 5 であることがより好ましく、1 ~ 1 0 が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

20

分岐鎖状の飽和炭化水素基 ( アルキル基 ) としては、炭素数が 3 ~ 2 0 であることが好ましく、3 ~ 1 5 であることがより好ましく、3 ~ 1 0 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。

30

#### 【 0 1 7 9 】

不飽和炭化水素基としては、炭素数が 2 ~ 1 0 であることが好ましく、2 ~ 5 が好ましく、2 ~ 4 が好ましく、3 が特に好ましい。直鎖状の 1 価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基 ( アリル基 )、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の 1 価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

#### 【 0 1 8 0 】

脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は 3 ~ 3 0 であることが好ましく、5 ~ 3 0 であることがより好ましく、5 ~ 2 0 がさらに好ましく、6 ~ 1 5 が特に好ましく、6 ~ 1 2 が最も好ましい。

40

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

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環

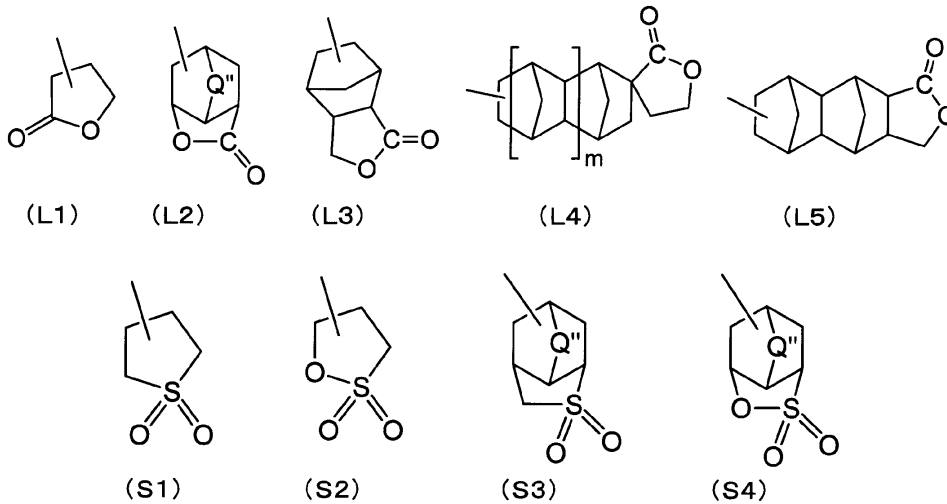
50

式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪族環式基の具体例としては、たとえば下記式(L1)~(L5)、(S1)~(S4)等が挙げられる。

【0181】

【化49】



10

20

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

【0182】

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

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

前記アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

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

【0183】

本発明において、 $X$ は、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

40

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

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

【0184】

本発明において、 $R^{4''}$ が置換基として $X-Q^1-$ を有する場合、 $R^{4''}$ としては、 $X-Q^1-Y^1-$  [式中、 $Q^1$ および $X$ は前記と同じであり、 $Y^1$ は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1~4のフッ素

50

化アルキレン基である。]で表される基が好ましい。

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

フッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

Y<sup>1</sup>として、具体的には、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、  
 -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>  
 CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF  
 2-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>  
 CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)  
 -；-CHF-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-  
 、-CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>)-  
 、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH(CF<sub>3</sub>)C  
 H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CF<sub>3</sub>)CH(CF<sub>3</sub>)-、  
 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-；-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、  
 -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>  
 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH  
 2-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>  
 CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)  
 -等が挙げられる。

#### 【0185】

Y<sup>1</sup>としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。このようなフッ素化アルキレン基としては、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-；-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-等を挙げることができる。

これらの中でも、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、又は-C  
 H<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-が好ましく、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、又は-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-がより好ましく、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-が特に好ましい。

#### 【0186】

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

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

#### 【0187】

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

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

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

これらの中で、R<sup>5</sup>"~R<sup>6</sup>"はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中のR<sup>4</sup>"としては上記式(b-1)のR<sup>4</sup>"と同様のものが挙げられる。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 8 8 】

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

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

また、これらのオニウム塩のアニオン部を下記式 ( b 1 ) ~ ( b 8 ) のいずれかで表さ

10

20

30

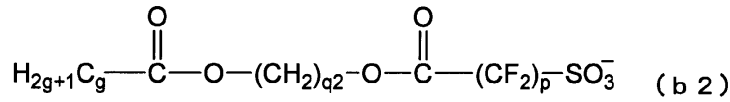
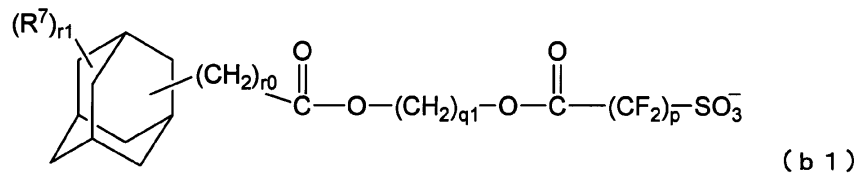
40

50

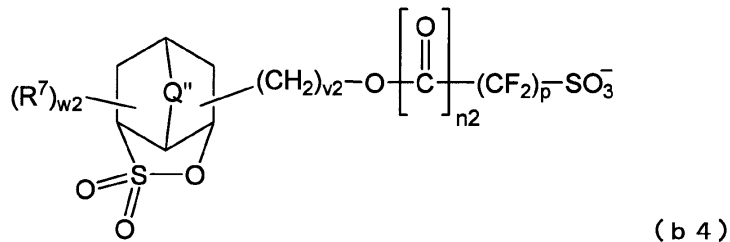
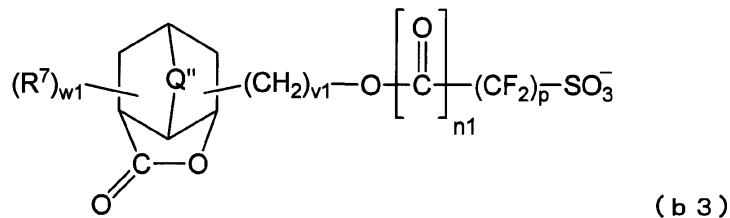
れるアニオン部に置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【 0 1 8 9 】

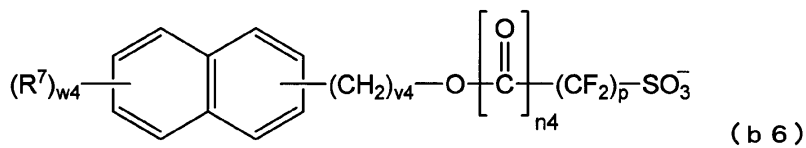
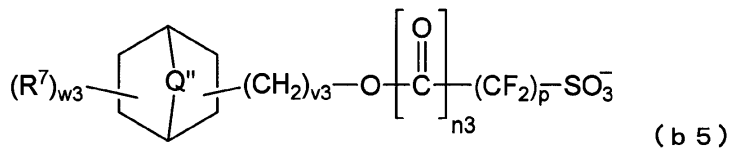
【 化 5 0 】



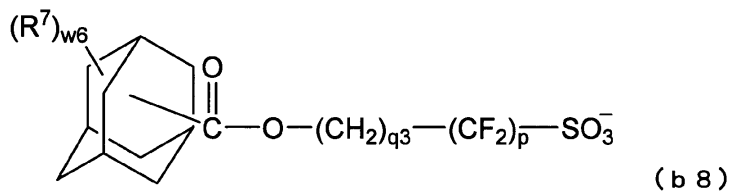
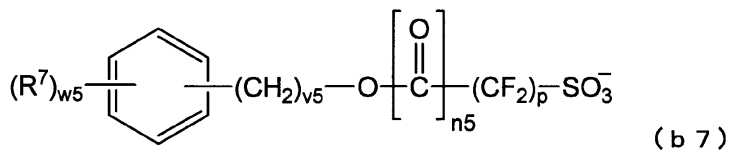
10



20



30



40

[ 式中、p はそれぞれ独立に 1 ~ 3 の整数であり、q 1 ~ q 3 はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、r 0 は 0 ~ 3 の整数であり、g は 1 ~ 2 0 の整数であり、R<sup>7</sup> は置換基であり、n 1 ~ n 5 はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、v 1 ~ v 5 はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、w 1 ~ w 6 はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、Q'' は前記と同じである。 ]

【 0 1 9 0 】

50

R<sup>7</sup>の置換基としては、前記Xにおいて、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

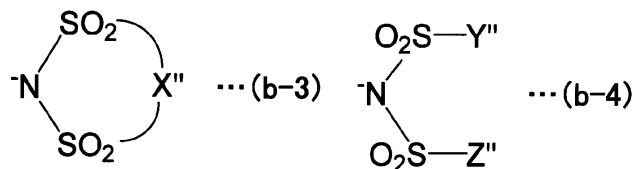
R<sup>7</sup>に付された符号(r<sub>1</sub>、w<sub>1</sub>~w<sub>6</sub>)が2以上の整数である場合、当該化合物中の複数のR<sup>7</sup>はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0191】

また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

【0192】

【化51】



[式中、X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2~6のアルキレン基を表し；Y''、Z''は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1~10のアルキル基を表す。]

【0193】

X''は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2~6であり、好ましくは炭素数3~5、最も好ましくは炭素数3である。

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

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

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

【0194】

また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

【0195】

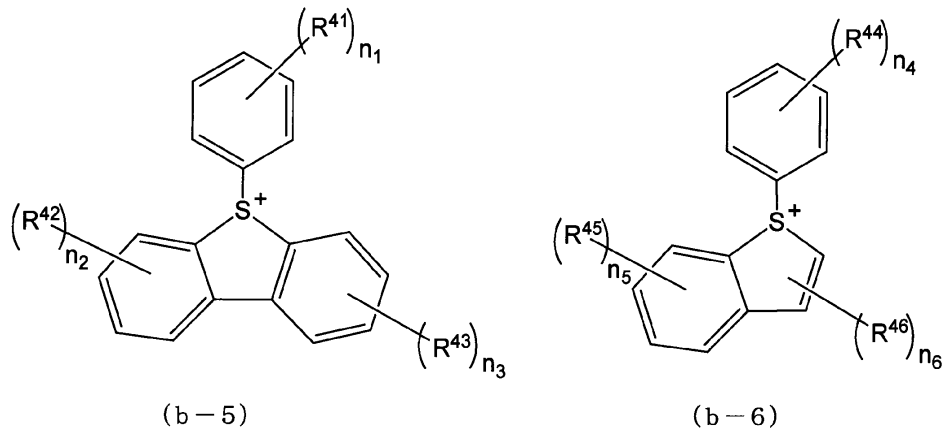
10

20

30

40

## 【化52】



10

[ 式中、 $R^{41} \sim R^{46}$  はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$  はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、 $n_6$  は 0 ~ 2 の整数である。 ]

## 【0196】

$R^{41} \sim R^{46}$  において、アルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、

20

イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

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

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

$R^{41} \sim R^{46}$  に付された符号  $n_1 \sim n_6$  が 2 以上の整数である場合、複数の  $R^{41} \sim R^{46}$  はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

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

30

$n_2$  および  $n_3$  は、好ましくはそれぞれ独立して 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

$n_4$  は、好ましくは 0 ~ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

$n_5$  は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

$n_6$  は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

## 【0197】

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

40

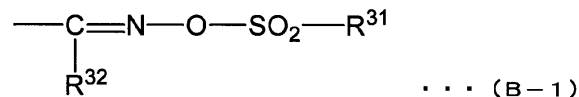
## 【0198】

本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式 (B-1) で表される基を少なくとも 1 つ有する化合物であって、放射線の照射によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

## 【0199】



## 【化53】



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

## 【0200】

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

10

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

アルキル基としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~8がさらに好ましく、炭素数1~6が特に好ましく、炭素数1~4が最も好ましい。アルキル基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基(以下、ハロゲン化アルキル基ということがある)が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味し、完全にハロゲン化されたアルキル基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

20

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

30

$\text{R}^{31}$ としては、特に、置換基を有さない炭素数1~4のアルキル基、または炭素数1~4のフッ素化アルキル基が好ましい。

$\text{R}^{32}$ の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、アリアル基またはシアノ基が好ましい。 $\text{R}^{32}$ のアルキル基、アリアル基としては、前記 $\text{R}^{31}$ で挙げたアルキル基、アリアル基と同様のものが挙げられる。

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

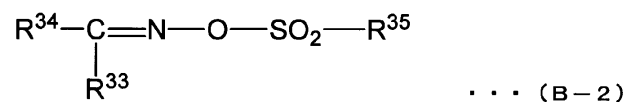
## 【0201】

オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式(B-2)または(B-3)で表される化合物が挙げられる。

40

## 【0202】

## 【化54】

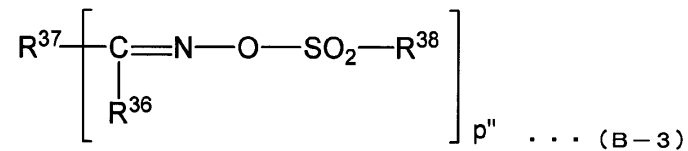


[式(B-2)中、 $\text{R}^{33}$ は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 $\text{R}^{34}$ はアリアル基である。 $\text{R}^{35}$ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

50

【 0 2 0 3 】

【 化 5 5 】



【式(B-3)中、R<sup>36</sup>はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R<sup>37</sup>は2または3個の芳香族炭化水素基である。R<sup>38</sup>は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。p''は2または3である。】 10

【 0 2 0 4 】

前記一般式(B-2)において、R<sup>33</sup>の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R<sup>33</sup>としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R<sup>33</sup>におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。 20

R<sup>34</sup>のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R<sup>34</sup>のアリール基は、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していても良い。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~8であることが好ましく、炭素数1~4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。 30

R<sup>35</sup>の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R<sup>35</sup>としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R<sup>35</sup>におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

【 0 2 0 5 】

前記一般式(B-3)において、R<sup>36</sup>の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R<sup>33</sup>の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。 40

R<sup>37</sup>の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記R<sup>34</sup>のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R<sup>38</sup>の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記R<sup>35</sup>の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p''は好ましくは2である。

【 0 2 0 6 】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 - (p-トルエンスルホニルオ 50

キシイミノ) - ベンジルシアニド、 - ( p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ )  
 - ベンジルシアニド、 - ( 4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ ) - ベンジルシ  
 アニド、 - ( 4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ )  
 - ベンジルシアニド、 - ( ベンゼンスルホニルオキシイミノ ) - 4 - クロロベンジルシ  
 アニド、 - ( ベンゼンスルホニルオキシイミノ ) - 2 , 4 - ジクロロベンジルシアニド  
 、 - ( ベンゼンスルホニルオキシイミノ ) - 2 , 6 - ジクロロベンジルシアニド、 -  
 ( ベンゼンスルホニルオキシイミノ ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 - ( 2 - クロ  
 ロベンゼンスルホニルオキシイミノ ) - 4 - メトキシベンジルシアニド、 - ( ベンゼン  
 スルホニルオキシイミノ ) - チエン - 2 - イルアセトニトリル、 - ( 4 - ドデシルベン  
 ゼンスルホニルオキシイミノ ) - ベンジルシアニド、 - [ ( p - トルエンズルホニルオ  
 キシイミノ ) - 4 - メトキシフェニル ] アセトニトリル、 - [ ( ドデシルベンゼンスル  
 ホニルオキシイミノ ) - 4 - メトキシフェニル ] アセトニトリル、 - ( トシルオキシイ  
 ミノ ) - 4 - チエニルシアニド、 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - 1 - シクロペ  
 ンテニルアセトニトリル、 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - 1 - シクロヘキセ  
 ニルアセトニトリル、 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - 1 - シクロヘプテニルアセ  
 トニトリル、 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - 1 - シクロオクテニルアセトニト  
 リル、 - ( トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ ) - 1 - シクロペンテニルアセ  
 トニトリル、 - ( トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ ) - シクロヘキシルアセ  
 トニトリル、 - ( エチルスルホニルオキシイミノ ) - エチルアセトニトリル、 - ( プ  
 ロピルスルホニルオキシイミノ ) - プロピルアセトニトリル、 - ( シクロヘキシルスル  
 ホニルオキシイミノ ) - シクロペンチルアセトニトリル、 - ( シクロヘキシルスルホ  
 ニルオキシイミノ ) - シクロヘキシルアセトニトリル、 - ( シクロヘキシルスルホ  
 ニルオキシイミノ ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - ( エチルスルホニルオキシ  
 イミノ ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - ( イソプロピルスルホニルオキシ  
 イミノ ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - ( n - ブチルスルホニルオキシイ  
 ミノ ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 - ( エチルスルホニルオキシイミノ ) -  
 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - ( イソプロピルスルホニルオキシイミノ ) -  
 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - ( n - ブチルスルホニルオキシイミノ ) - 1  
 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - フェニル  
 アセトニトリル、 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - p - メトキシフェニルアセト  
 ニトリル、 - ( トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ ) - フェニルアセトニトリ  
 ル、 - ( トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ ) - p - メトキシフェニルアセト  
 ニトリル、 - ( エチルスルホニルオキシイミノ ) - p - メトキシフェニルアセトニトリ  
 ル、 - ( プロピルスルホニルオキシイミノ ) - p - メチルフェニルアセトニトリル、  
 - ( メチルスルホニルオキシイミノ ) - p - プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げら  
 れる。

10

20

30

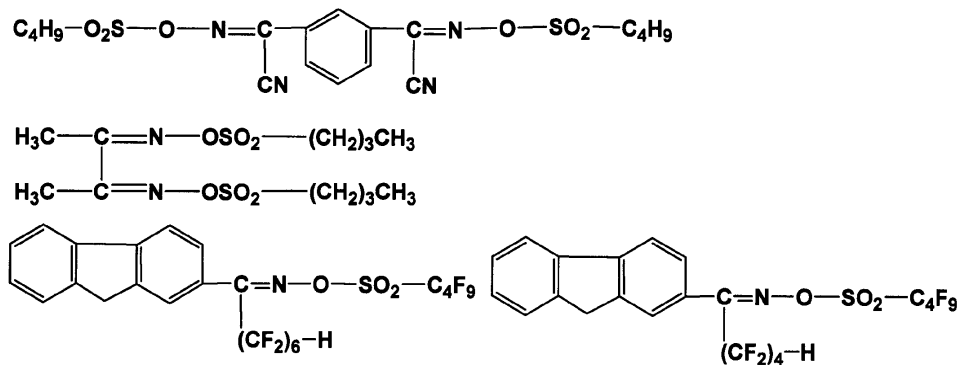
また、特開平 9 - 2 0 8 5 5 4 号公報 ( 段落 [ 0 0 1 2 ] ~ [ 0 0 1 4 ] の [ 化 1 8 ]  
 ~ [ 化 1 9 ] ) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO 2 0 0 4 / 0 7  
 4 2 4 2 A 2 ( 6 5 ~ 8 5 頁目の Example 1 ~ 4 0 ) に開示されているオキシムス  
 ルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

40

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【 0 2 0 7 】

## 【化56】



## 【0208】

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

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

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

## 【0209】

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

本発明においては、(B)成分として、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩系酸発生剤を用いることが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~50質量部が好ましく、1~40質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、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。

## 【0210】

<任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を含有してもよい。

(D)成分としては、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記(B)成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、なかでも脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1~20であることが好ましい。

10

20

30

40

50

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニア $\text{NH}_3$ の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

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

10

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。

20

芳香族アミンとしては、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミンなどが挙げられる。

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

30

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

#### 【0211】

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

40

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

リンのオキソ酸およびその誘導体としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

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

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

50

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

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

( E ) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

( E ) 成分は、( A ) 成分 1 0 0 質量部に対して、通常、0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量部の範囲で用いられる。

#### 【 0 2 1 2 】

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。また、液浸露光を行う場合は、レジスト膜に撥水性を付与するために後述のフッ素系添加剤を含有させてもよい。

#### 【 0 2 1 3 】

《フッ素系添加剤：( F ) 成分》

本発明のポジ型レジスト組成物に添加させてもよいフッ素系添加剤としては、塩基解離性基を有する構成単位 ( f 1 ) および下記一般式 ( f 2 - 1 ) で表される構成単位 ( f 2 ) を有する含フッ素高分子化合物 ( F ) ( 以下、( F ) 成分という。 ) であることが好ましい。

#### 【 0 2 1 4 】

< ( F ) 成分 > [ 構成単位 ( f 1 ) ]

構成単位 ( f 1 ) における「塩基解離性基」とは、塩基の作用により解離しうる有機基である。塩基としては、一般的にリソグラフィ分野において用いられているアルカリ現像液が挙げられる。すなわち、「塩基解離性基」は、アルカリ現像液 ( たとえば、2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( T M A H ) 水溶液 ( 2 3 ) ) の作用により解離する基である。

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

塩基解離性基としては、上記定義に該当する有機基であれば特に限定されるものではなく、フッ素原子を含むものであってもよく、フッ素原子を含まないものであってもよい。構成単位 ( f 1 ) 中の塩基解離性基以外の部位にフッ素原子が含まれていない場合には、フッ素原子を含む塩基解離性基であることを要する。一方、構成単位 ( f 1 ) 中の塩基解離性基以外の部位にフッ素原子が含まれている場合には、フッ素原子を含む塩基解離性基であってもよく、フッ素原子を含まない塩基解離性基であってもよい。

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

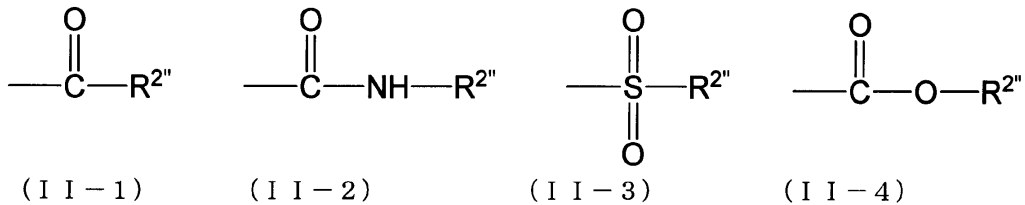
#### 【 0 2 1 5 】

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

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

#### 【 0 2 1 6 】

## 【化57】



【式中、 $R^{2''}$  はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基である。】

## 【0217】

式(I I - 1) ~ (I I - 4) 中、 $R^{2''}$  はフッ素原子を有する有機基である。「有機基」は、少なくとも1つの炭素原子を含む基である。

$R^{2''}$  の構造は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

$R^{2''}$  において、有機基の炭素数は1 ~ 20であることが好ましく、炭素数1 ~ 15であることがより好ましく、炭素数1 ~ 10が特に好ましく、1 ~ 5が最も好ましい。

$R^{2''}$  は、浸漬露光時のレジスト膜の疎水性が高まることから、フッ素化率が25%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることが特に好ましい。「フッ素化率」は、当該有機基における(水素原子およびフッ素原子の合計数)に対する(フッ素原子数)の割合(%)である。

## 【0218】

$R^{2''}$  としては、たとえば、置換基を有していてもよいフッ素化炭化水素基が好ましく挙げられる。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよいが、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

脂肪族炭化水素基は、芳香族性を有さない炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、飽和、不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

すなわち、 $R^{2''}$  としては、フッ素化飽和炭化水素基またはフッ素化不飽和炭化水素基であることが好ましく、フッ素化飽和炭化水素基、すなわちフッ素化アルキル基であることが特に好ましい。

フッ素化アルキル基としては、下記に挙げる無置換のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。フッ素化アルキル基は、無置換のアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換された基であってもよく、無置換のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換された基(パーフルオロアルキル基)であってもよい。

## 【0219】

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

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

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

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

10

20

30

40

50

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

【0220】

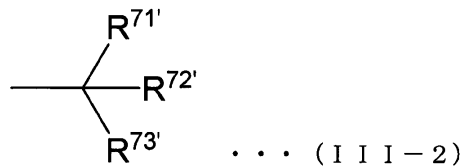
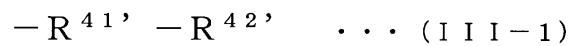
フッ素化炭化水素基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

【0221】

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

【0222】

【化58】



[式(III-1)中、R<sup>41'</sup>は無置換の炭素数1～9のアルキレン基であり、R<sup>42'</sup>は炭素数1～9のフッ素化アルキル基である。但し、R<sup>41'</sup>とR<sup>42'</sup>との炭素数の合計は10以下である。また、式(III-2)中、R<sup>71'</sup>～R<sup>73'</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基であり、R<sup>71'</sup>～R<sup>73'</sup>の少なくとも1つはフッ素原子を有するアルキル基である。]

【0223】

式(III-1)中、R<sup>41'</sup>のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。また、その炭素数は1～5が好ましい。

R<sup>41'</sup>としては、特に、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

R<sup>42'</sup>としては、炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。なかでも、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基が好ましい。

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

【0224】

構成単位(f1)の好適なものとしては、たとえば、下記一般式(f1-1)または(f1-2)で表される構成単位が挙げられる。

【0225】

10

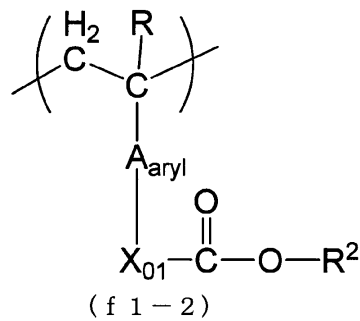
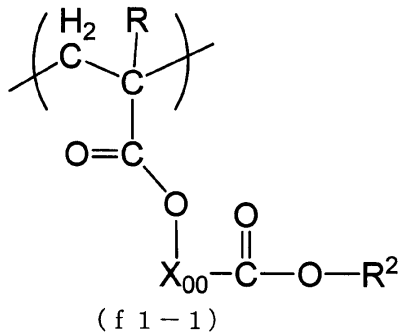
20

30

40



## 【化59】



10

[ 式中、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり； $X_{00}$ は二価の有機基であり、 $A_{\text{aryl}}$ は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基であり、 $X_{01}$ は単結合または二価の連結基であり、 $R^2$ はそれぞれ独立してフッ素原子を有する有機基である。]

## 【0226】

式(f1-1)または(f1-2)中、 $R^2$ は前記と同じである。式(f1-1)または(f1-2)において、 $R^2$ としては、フッ素化炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、炭素数1～5のフッ素化アルキル基がさらに好ましく、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ が特に好ましい。

20

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

また、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を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

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

30

## 【0227】

一般式(f1-1)中、 $X_{00}$ は、二価の有機基である。

$X_{00}$ は酸解離性部位を有していても良いし、有していなくても良い。「酸解離性部位」とは、当該有機基内における、露光により発生する酸が作用して解離する部位をいう。 $X_{00}$ が酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

$X_{00}$ としては、置換基を有していてもよい炭化水素基、ヘテロ原子を含む基等が好適なものとして挙げられる。

40

該炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

また、該脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

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

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

50

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 - C H ( C H <sub>3</sub> ) -、 - C H ( C H <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) -、 - C ( C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -、 - C ( C H <sub>3</sub> ) ( C H <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) -、 - C ( C H <sub>3</sub> ) ( C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) -、 - C ( C H <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 等のアルキルメチレン基； - C H ( C H <sub>3</sub> ) C H <sub>2</sub> -、 - C H ( C H <sub>3</sub> ) C H ( C H <sub>3</sub> ) -、 - C ( C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> -、 - C H ( C H <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) C H <sub>2</sub> -、 - C ( C H <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - C H <sub>2</sub> - 等のアルキルエチレン基； - C H ( C H <sub>3</sub> ) C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> -、 - C H <sub>2</sub> C H ( C H <sub>3</sub> ) C H <sub>2</sub> - 等のアルキルトリメチレン基； - C H ( C H <sub>3</sub> ) C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> -、 - C H <sub>2</sub> C H ( C H <sub>3</sub> ) C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

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

#### 【 0 2 2 8 】

環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基 ( 脂肪族炭化水素環から水素原子を 2 個除いた基 )、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 2 0 であることが好ましく、3 ~ 1 2 であることがより好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数 3 ~ 6 のモノシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数 7 ~ 1 2 のポリシクロアルカンから 2 個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

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

#### 【 0 2 2 9 】

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

ヘテロ原子を含む 2 価の基として、具体的には、 - O -、 - C ( = O ) -、 - C ( = O ) - O -、カーボネート結合 ( - O - C ( = O ) - O - )、 - N H -、 - N R <sup>0 4</sup> ( R <sup>0 4</sup> はアルキル基 ) -、 - N H - C ( = O ) -、 = N -、または「これらの基」と 2 価の炭化水素基との組み合わせ等が挙げられる。2 価の炭化水素基としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基と同様のものが挙げられ、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましい。

#### 【 0 2 3 0 】

一般式 ( f 1 - 2 ) 中、A <sub>a r y 1</sub> は置換基を有していてもよい二価の芳香族環式基である。A <sub>a r y 1</sub> として具体的には、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環から 2 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

A <sub>a r y 1</sub> における芳香族環式基の環骨格としては、炭素数が 6 ~ 1 5 であることが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環又はナフタレン環が特に好ましい。

A <sub>a r y 1</sub> において、芳香族環式基が有してもよい置換基としては、たとえば、ハロゲ

10

20

30

40

50

ン原子、アルキル基、アルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。A<sub>ary1</sub> の芳香族環式基が有してもよい置換基としては、フッ素原子であることが好ましい。

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

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

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

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

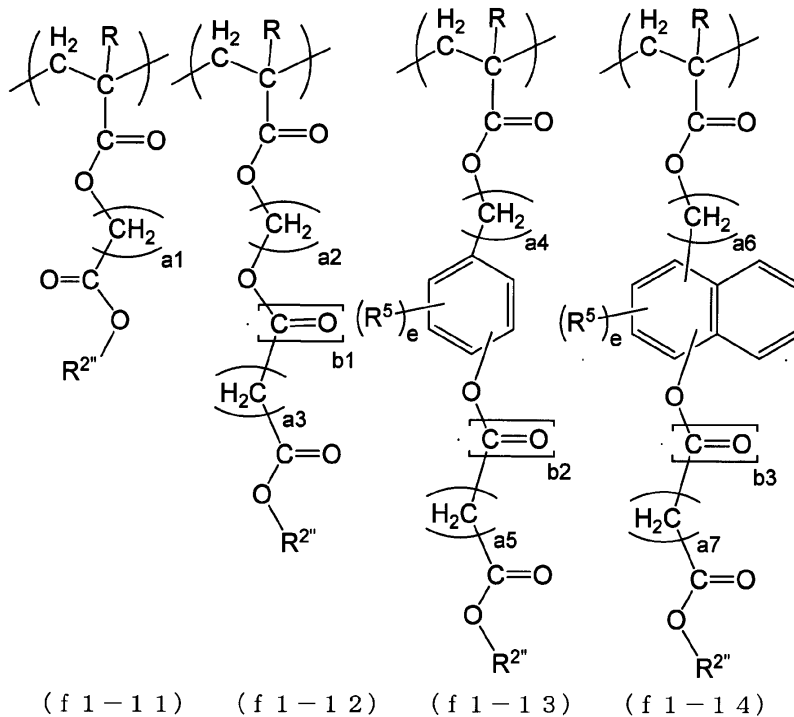
【 0 2 3 1 】

前記一般式 ( f 1 - 1 ) で表される構成単位の中で好適なものとして、下記一般式 ( f 1 - 1 1 ) ~ ( f 1 - 1 4 ) で表される構成単位が挙げられる。

また、前記一般式 ( f 1 - 2 ) で表される構成単位の中で好適なものとして、下記一般式 ( f 1 - 2 1 ) ~ ( f 1 - 2 4 ) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 2 3 2 】

【 化 6 0 】



【 0 2 3 3 】

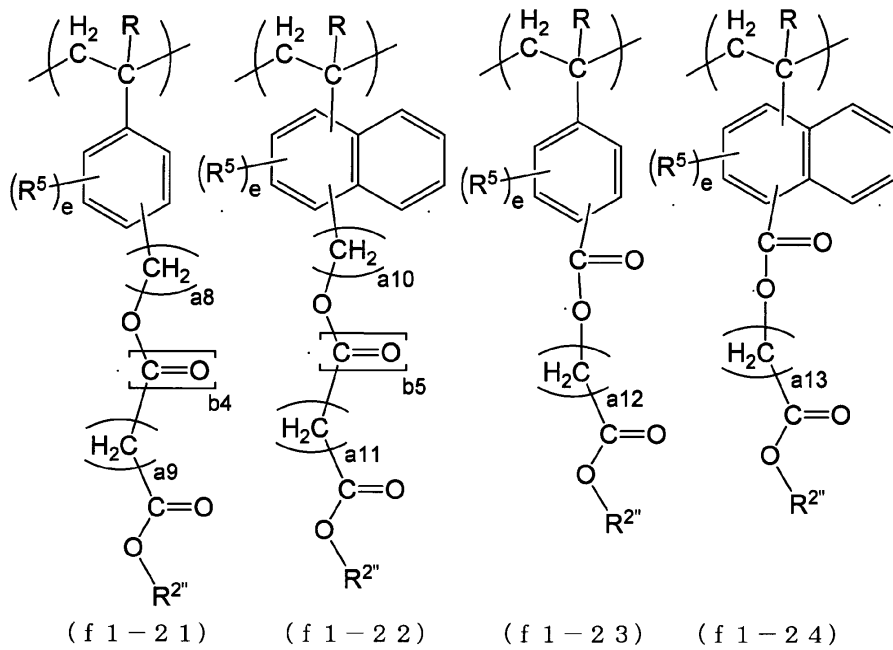
10

20

30

40

## 【化 6 1】

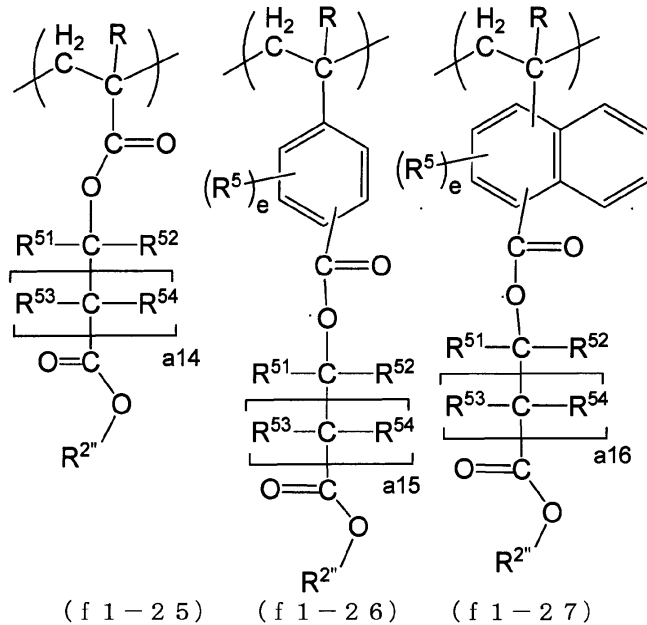


10

20

## 【 0 2 3 4 】

## 【化 6 2】



30

40

## 【 0 2 3 5 】

前記一般式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 4)、(f 1 - 2 1) ~ (f 1 - 2 4)、(f 1 - 2 5) ~ (f 1 - 2 7) 中、R および R<sup>2''</sup> はそれぞれ前記と同じであり；R<sup>5 1</sup> ~ R<sup>5 2</sup> はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり；R<sup>5 3</sup> ~ R<sup>5 4</sup> はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり；a 1、a 2、a 3、a 5、a 7、a 9、および a 1 1 ~ a 1 3 はそれぞれ独立して 1 ~ 5 の整数であり；a 4、a 6、a 8、および a 1 0 はそれぞれ独立して 0 ~ 5 の整数であり；a 1 4 ~ a 1 6 は 0 ~ 5 の整数であり；b 1 ~ b 5 はそれぞれ独立して 0 または 1 であり；R<sup>5</sup> は置換基であり、e は 0 ~ 2 の整数である。

式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 4)、(f 1 - 2 1) ~ (f 1 - 2 4)、(f 1 - 2 5

50

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

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

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

式 ( f 1 - 1 3 ) 中、a 4 は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a 5 は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

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

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

b 2 は 0 であることが好ましい。

式 ( f 1 - 1 4 ) 中、a 6 は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a 7 は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

b 3 は 0 であることが好ましい。

R<sup>5</sup> および e は、それぞれ前記と同様である。

#### 【 0 2 3 6 】

式 ( f 1 - 2 1 ) 中、a 8 は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a 9 は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

b 4 は 0 であることが好ましい。

R<sup>5</sup> および e は、それぞれ前記と同様である。

式 ( f 1 - 2 2 ) 中、a 10 は、0 ~ 3 の整数が好ましく、0 ~ 2 の整数がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

a 11 は、1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

b 5 は 0 であることが好ましい。

R<sup>5</sup> および e は、それぞれ前記と同様である。

式 ( f 1 - 2 3 ) 中、a 12 は 1 ~ 3 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

R<sup>5</sup> および e は、それぞれ前記と同様である。

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

R<sup>5</sup> および e は、それぞれ前記と同様である。

式 ( f 1 - 2 5 ) ~ ( f 1 - 2 7 ) 中、a 14、a 15、a 16 は、それぞれ、0 ~ 3 が好ましく、0 ~ 2 がより好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

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

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

式 ( f 1 - 2 6 ) ~ ( f 1 - 2 7 ) 中、R<sup>5</sup> および e は、それぞれ前記と同様である。

#### 【 0 2 3 7 】

以下に、上記一般式 ( f 1 - 1 1 ) ~ ( f 1 - 1 4 )、一般式 ( f 1 - 2 1 ) ~ ( f 1

10

20

30

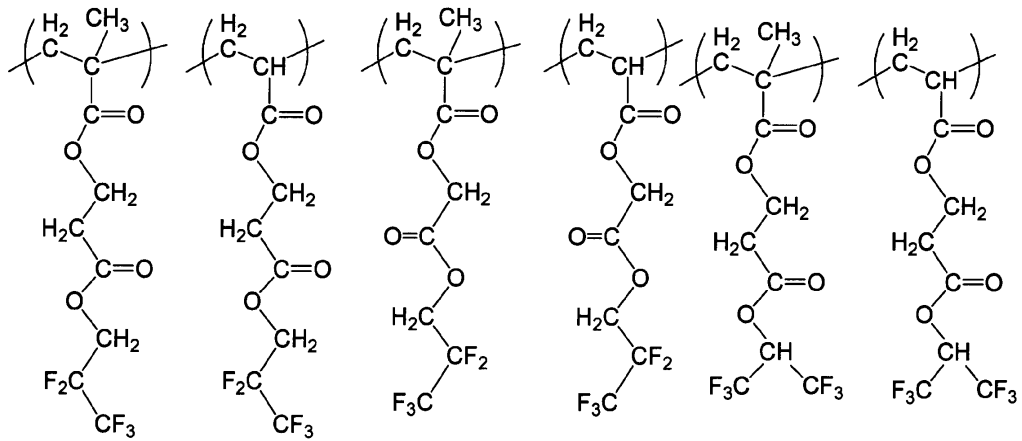
40

50

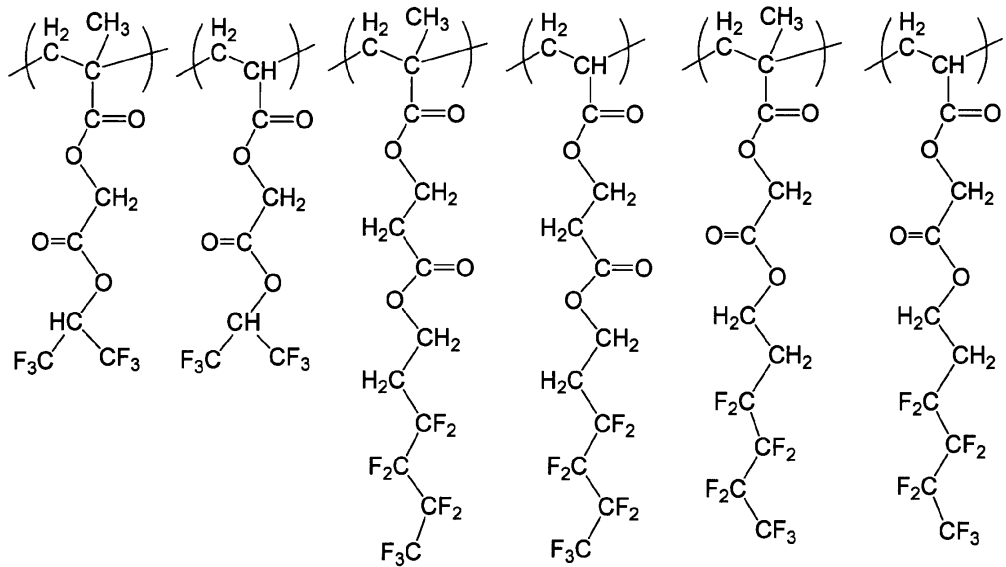
- 27) で表される構成単位的具体例を示す。

【 0 2 3 8 】

【 化 6 3 】



10

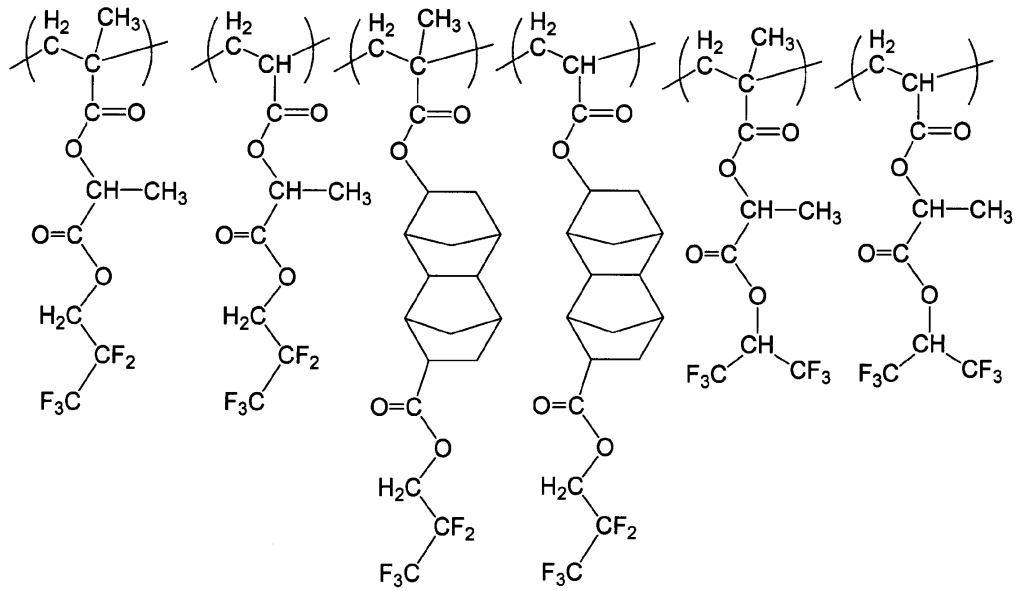


20

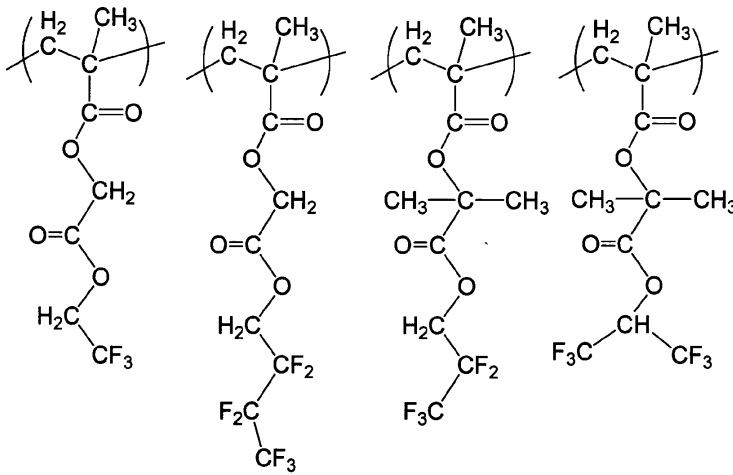
30

【 0 2 3 9 】

【化 6 4】



10

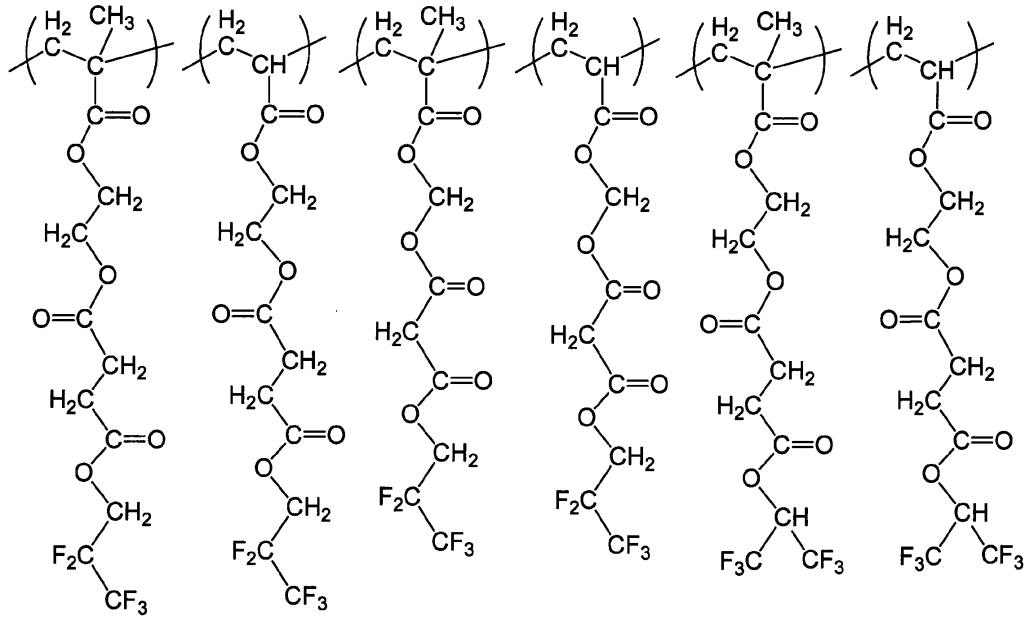


20

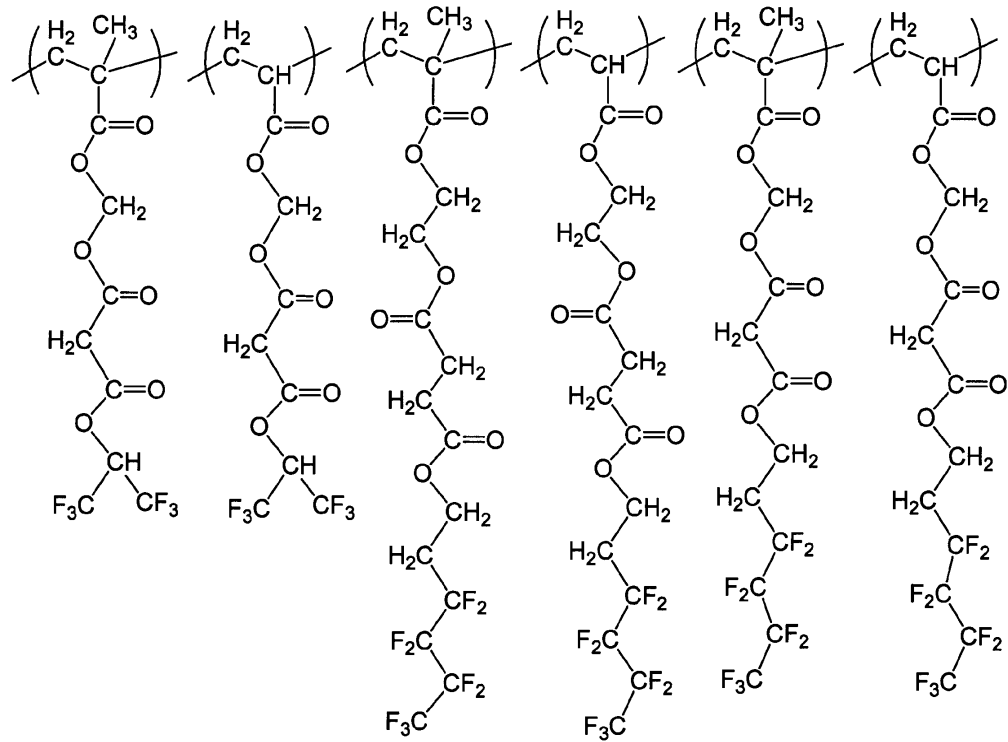
30

【 0 2 4 0 】

【化 6 5】



10



20

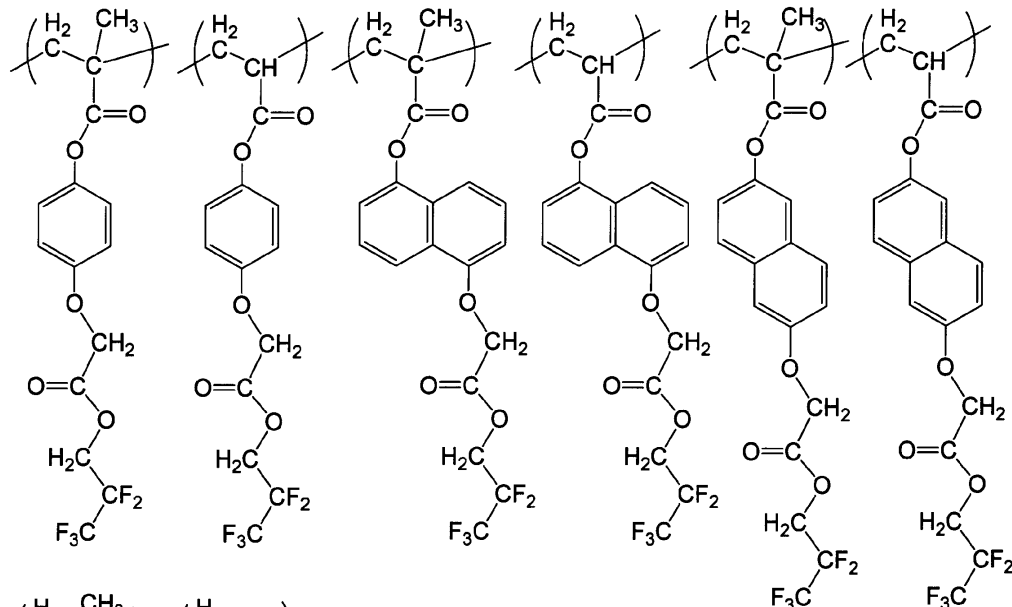
【 0 2 4 1】

30

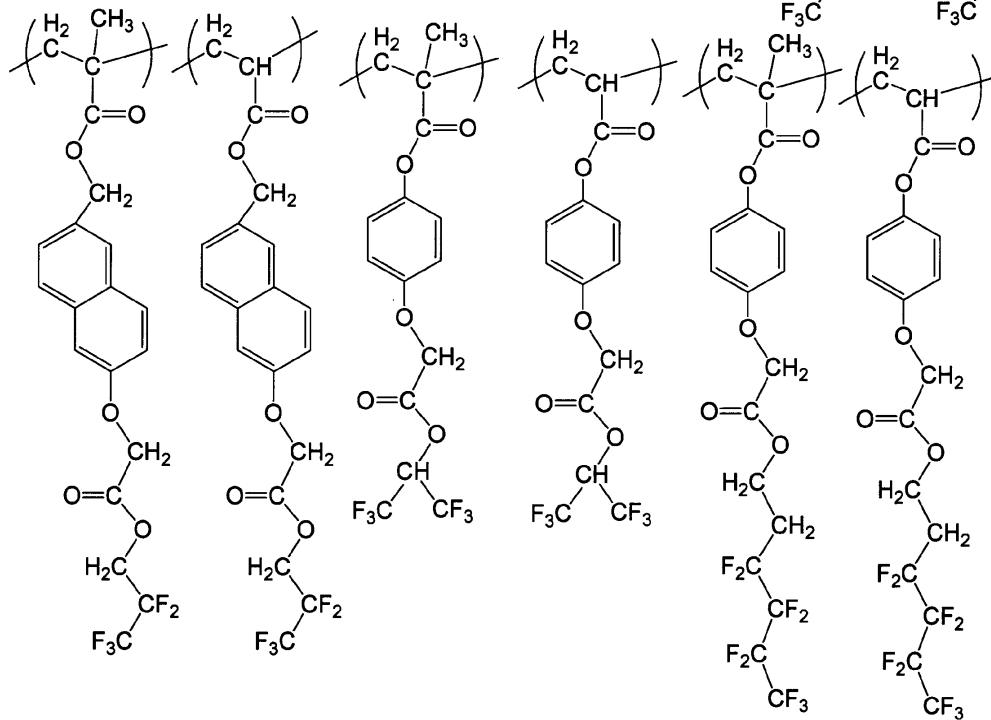
40



【化 6 6】



10

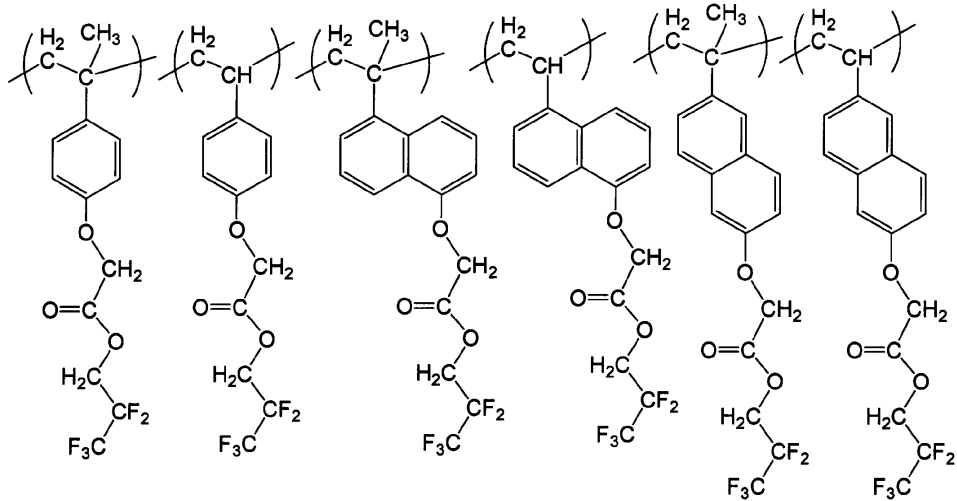


20

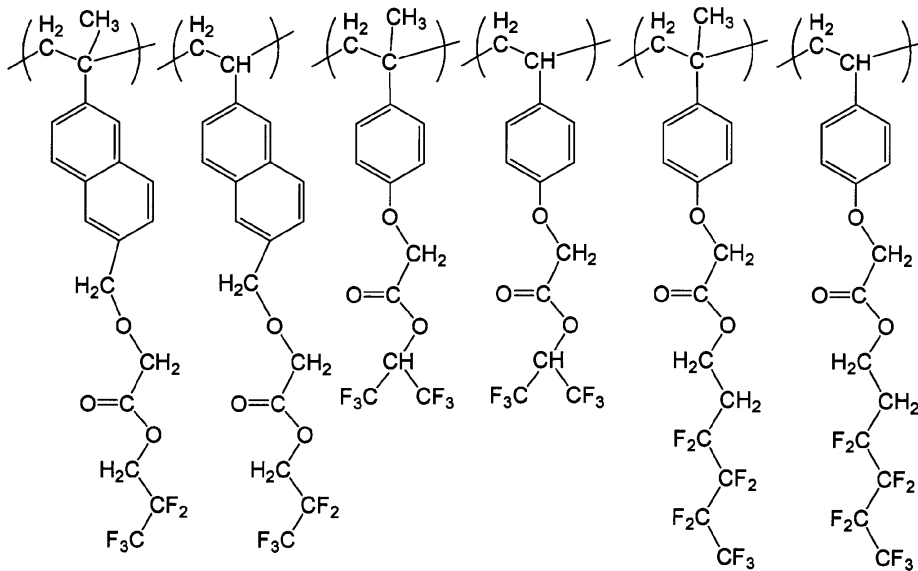
30

【 0 2 4 2 】

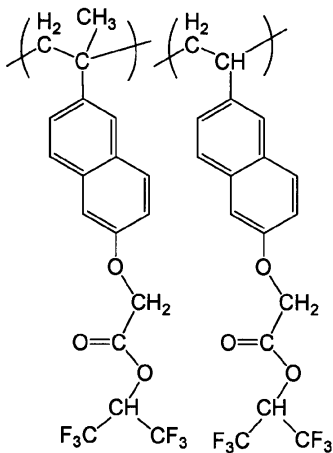
## 【化 6 7】



10



20



30



40

## 【 0 2 4 3】

構成単位 (f 1) としては、前記一般式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 4) および (f 1 - 2 1) ~ (f 1 - 2 4) のいずれかで表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、前記一般式 (f 1 - 1 1) ~ (f 1 - 1 3)、(f 1 - 2 1) および (f 1 - 2 2) のいずれかで表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましく、前記一般式 (f 1 - 1 1) または (f 1 - 2 2) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

50

## 【 0 2 4 4 】

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

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

10

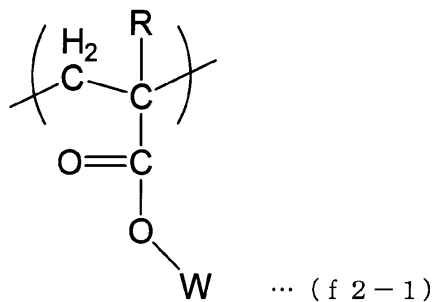
## 【 0 2 4 5 】

[ 構成単位 ( f 2 ) ]

構成単位 ( f 2 ) は、下記一般式 ( f 2 - 1 ) で表される。

## 【 0 2 4 6 】

【 化 6 8 】

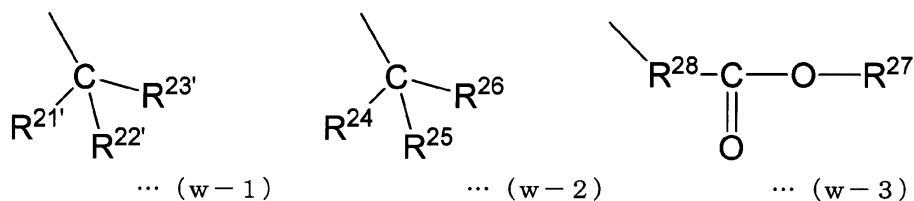


20

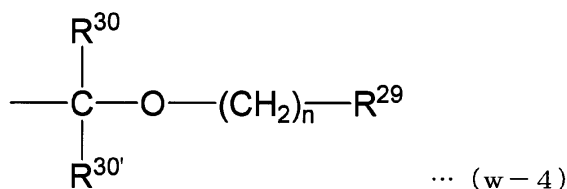
[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；W は下記一般式 ( w - 1 ) ~ ( w - 4 ) のいずれかにより表される基である。]

## 【 0 2 4 7 】

【 化 6 9 】



30



40

[ 式 ( w - 1 ) 中、R<sup>21'</sup> は炭素数 2 以上のアルキル基であり、R<sup>22'</sup> および R<sup>23'</sup> は相互に結合して炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。式 ( w - 2 ) 中、R<sup>24</sup> は炭素数 3 以上の分岐鎖状のアルキル基であり、R<sup>25</sup> および R<sup>26</sup> は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。式 ( w - 3 ) 中、R<sup>27</sup> は酸解離性溶解抑制基であり、R<sup>28</sup> は 2 個の連結基である。式 ( w - 4 ) 中、R<sup>29</sup> は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、R<sup>30</sup> および R<sup>30'</sup> はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子であり、R<sup>2</sup>

50

<sup>9</sup> および  $R^{30}$  が相互に結合して脂肪族環式基を形成していてもよい。]

【0248】

式 (f2-1) 中の 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。該 R としては、前記式 (f1-1) または (f1-2) 中の R と同様のものが挙げられる。

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

【0249】

式 (w-1) 中、 $R^{21'}$  は炭素数 2 以上のアルキル基であり、 $R^{22'}$  および  $R^{23'}$  は相互に結合して炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。

$R^{21'}$  のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状の場合には、炭素数 2 ~ 5 であることが好ましく、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、エチル基またはプロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

該アルキル基が環状の場合には、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがより好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的にはモノシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基；などが例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

$R^{21'}$  は直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。

【0250】

式 (w-1) 中、 $R^{22'}$  および  $R^{23'}$  は相互に結合して、当該  $R^{22'}$  および  $R^{23'}$  が結合した炭素原子とともに、炭素数 7 以上の単環式の脂肪族環式基を形成している。

該単環式の脂肪族環式基の炭素数は、8 以上であることが好ましい。また、該単環式の脂肪族環式基の炭素数は、12 以下であることが好ましく、10 以下であることがより好ましく、9 以下であることがさらに好ましい。

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

該脂肪族環式基には置換基が結合していてもよい。該置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

【0251】

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

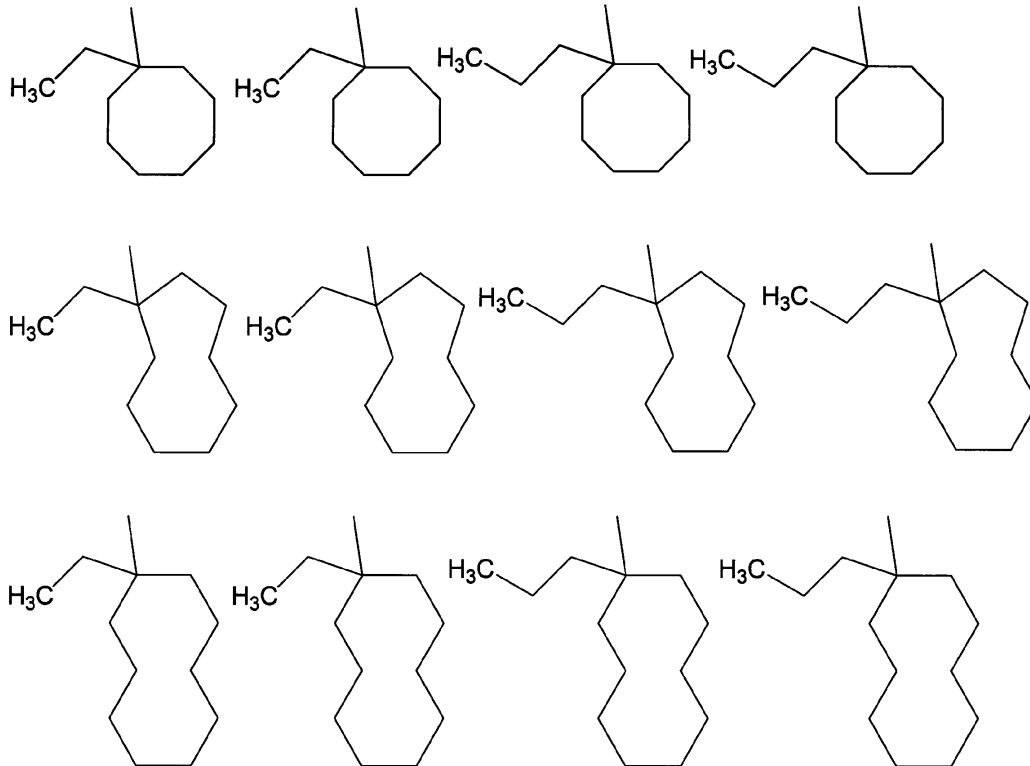
【0252】

10

20

30

## 【化70】



10

20

## 【0253】

式(w-2)中、 $R^{2,4}$ は炭素数3以上の分岐鎖状のアルキル基であり、 $R^{2,5}$ および $R^{2,6}$ は相互に結合して脂肪族環式基を形成している。

$R^{2,4}$ のアルキル基は、炭素数が3~10であることが好ましく、3~5であることがより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基が最も好ましい。

## 【0254】

式(w-2)中、 $R^{2,5}$ および $R^{2,6}$ は相互に結合して、当該 $R^{2,5}$ および $R^{2,6}$ が結合した炭素原子とともに、脂肪族環式基を形成している。

脂肪族環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

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

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

該脂肪族環式基として、具体的には、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基；などが例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該脂肪族環式基には置換基が結合していてもよい。該置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

## 【0255】

式(w-2)で表される基の好ましい具体例としては、以下のものが例示できる。

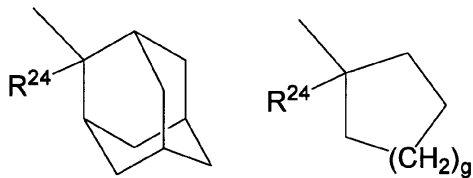
30

40

50

【 0 2 5 6 】

【 化 7 1 】



[ 式中、 $R^{24}$  は前記と同じであり、 $g$  は 0 ~ 3 の整数である。 ]

10

【 0 2 5 7 】

$g$  は 1 ~ 3 の整数がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましい。

【 0 2 5 8 】

式 (w - 3) 中、 $R^{27}$  は酸解離性溶解抑制基であり、 $R^{28}$  は 2 価の連結基である。

$R^{27}$  の酸解離性溶解抑制基は、当該 (F) 成分を (B) 成分とともにレジスト組成物に配合した際に、露光により該 (B) 成分から発生した酸の作用により解離する酸解離性を有するとともに、該解離前は、(F) 成分のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制するアルカリ溶解抑制性を有するものである。

$R^{27}$  の酸解離性溶解抑制基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。具体的には、前述の (A) 成分において、構成単位 (a 1) が有する酸解離性溶解抑制基として挙げるものと同様ものが挙げられる。

20

【 0 2 5 9 】

$R^{28}$  の 2 価の連結基としては、前記式 (f 1 - 1) 中の  $X_{00}$  として挙げたものと様のもものが挙げられる。

本発明において、 $R^{28}$  の 2 価の連結基としては、アルキレン基、2 価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

$R^{28}$  がアルキレン基である場合、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが特に好ましく、炭素数 1 ~ 3 であることが最も好ましい。

30

$R^{28}$  が 2 価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、水素原子が 2 個以上除かれた基が用いられること以外は前記式 (w - 2) における「脂肪族環式基」の説明と同様のもを用いることができる。該脂肪族環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

【 0 2 6 0 】

$R^{28}$  がヘテロ原子を含む 2 価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$  (H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、式  $A^{01}-O-B^{01}$  で表される基、式  $[A^{01}-C(=O)-O]_m-B^{01}$  で表される基等が挙げられる。ここで、 $A^{01}$  および  $B^{01}$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 $m$  は 0 ~ 3 の整数である。

40

$R^{28}$  が  $-NH-$  の場合における置換基 (アルキル基、アシル基等) の炭素数としては 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 8 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 5 であることが特に好ましい。

$R^{28}$  が  $-A^{01}-O-B^{01}$  または  $-[A^{01}-C(=O)-O]_m-B^{01}$  である場合、 $A^{01}$  および  $B^{01}$  は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。

$m$  は 0 ~ 3 の整数であり、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ま

50

しく、1が最も好ましい。

【0261】

A<sup>01</sup>における炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

A<sup>01</sup>における脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

A<sup>01</sup>における脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

A<sup>01</sup>における「直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基」は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~8がより好ましく、1~5がさらに好ましく、1または2が特に好ましい。

10

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-等のアルキルメチレン基；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等のアルキルエチレン基；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-等のアルキルトリメチレン基；-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-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。

20

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

【0262】

30

A<sup>01</sup>における「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」としては、環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基)、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数3~6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数7~12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

40

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

【0263】

A<sup>01</sup>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く、エチレン基が最も好ましい。

【0264】

50

$B^{01}$ における炭化水素基としては、前記  $A^{01}$  で挙げたものと同様の2価の炭化水素基が挙げられる。

$B^{01}$ としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。

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

【0265】

また、式  $- [ A^{01} - C(=O) - O ]_m - B^{01} -$  で表される基において、 $m$ は0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が最も好ましい。

10

【0266】

本発明において、 $R^{28}$ の2価の連結基としては、ヘテロ原子を含む2価の基が好ましく、ヘテロ原子として酸素原子を有する直鎖状の基、例えばエステル結合を含む基が特に好ましい。

中でも、前記  $- A^{01} - O - B -$  または  $- A^{01} - C(=O) - O - B^{01} -$  で表される基が好ましく、特に、 $- (CH_2)_a - C(=O) - O - (CH_2)_b -$  で表される基が好ましい。

$a$ は1~5の整数であり、1または2が好ましく、2が最も好ましい。

$b$ は1~5の整数であり、1または2が好ましく、1が最も好ましい。

【0267】

20

式 (w-4) 中、 $R^{29}$  は直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または脂肪族環式基である。

$R^{29}$  が直鎖状、分岐鎖状の場合、炭素数は1~15であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、エチル基またはメチル基がさらに好ましく、エチル基が最も好ましい。

$R^{29}$  が脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、従来ArFレジスト等において多数提案されている単環又は多環式の脂肪族環式基の中から適宜選択して用いることができ、たとえば上記「脂肪族環式基」と同様のものが例示できる。

$R^{29}$  における脂肪族環式基は、炭素数4~15であることが好ましく、炭素数4~12であることがさらに好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。具体的にはフッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でもアダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

30

【0268】

式 (w-4) 中、 $n$ は0~3の整数であり、0~2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

40

$R^{30}$  および  $R^{30}$  はそれぞれ独立して直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基または水素原子である。

$R^{30}$  および  $R^{30}$  における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。該炭素数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く、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、 $R^{30}$  および  $R^{30}$  のうちの少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。

【0269】

また、上記式 (w-4) においては、 $R^{29}$  および  $R^{30}$  が相互に結合して脂肪族環

50



式基を形成していてもよい。

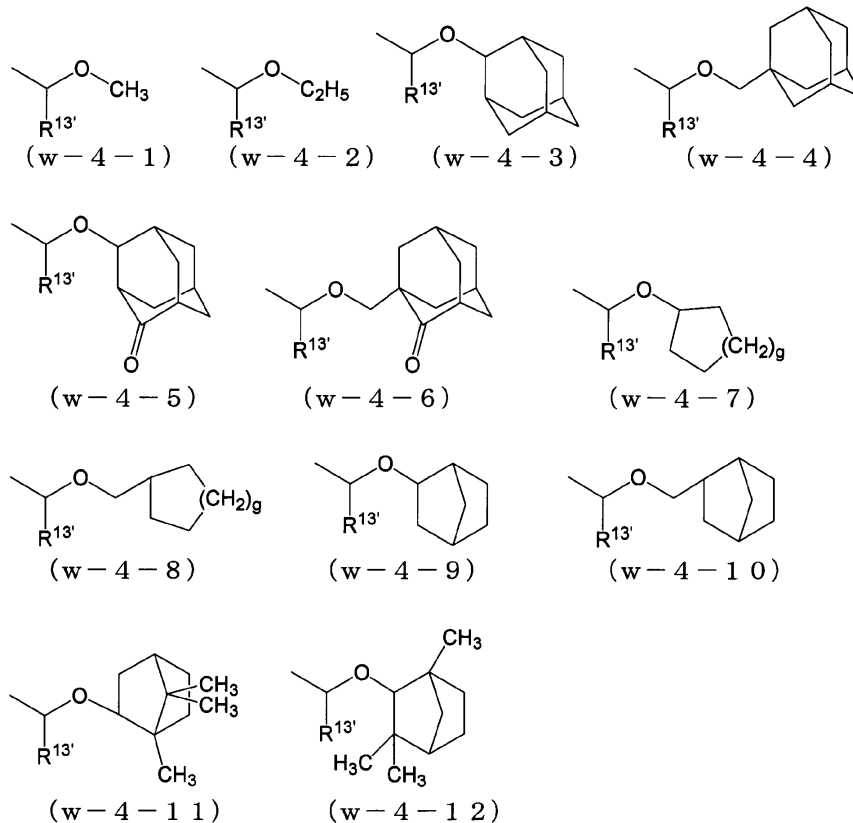
この場合、 $R^{29}$ と、 $R^{30}$ と、 $-O-(CH_2)_n-$ と、 $R^{30}$ が結合した炭素原子により脂肪族環式基が形成されている。該脂肪族環式基としては、4～7員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。該脂肪族環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0270】

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

【0271】

【化72】



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

【0272】

(F)成分中、構成単位(f2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0273】

[その他の構成単位]

(F)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(f1)、構成単位(f2)以外の構成単位(以下、構成単位(f3)という。)を有していてもよい。

10

20

30

40

50

構成単位 ( f 3 ) としては、構成単位 ( f 1 ) を誘導する化合物および構成単位 ( f 2 ) を誘導する化合物と共重合可能な化合物から誘導される構成単位であればよく、特に限定されない。かかる構成単位としては、これまで化学増幅型レジスト用のベース樹脂の構成単位として提案されているもの (たとえば前述の構成単位 ( a 1 ) ~ ( a 3 ) および ( a 6 ) 等) が挙げられる。

【 0 2 7 4 】

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

10

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

【 0 2 7 5 】

( F ) 成分の質量平均分子量 ( M w ) ( ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準 ) は、特に限定されるものではないが、2000 ~ 50000 が好ましく、3000 ~ 30000 がより好ましく、4000 ~ 25000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

また、分散度 ( M w / M n ) は 1 . 0 ~ 5 . 0 が好ましく、1 . 0 ~ 3 . 0 がより好ましく、1 . 2 ~ 2 . 5 が最も好ましい。なお、M n は数平均分子量を示す。

20

【 0 2 7 6 】

( F ) 成分は、当該 ( F ) 成分を構成する各構成単位を誘導するモノマーを、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル ( A I B N )、ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルプロピオネート ( V - 6 0 1 ) ) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

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

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

30

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

2 価の連結基としては、 $- \text{A}_{\text{ary}1} - \text{X}_{01} -$  ( 式中、 $\text{A}_{\text{ary}1}$ 、 $\text{X}_{01}$  はそれぞれ前記と同じである。 )、 $- \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{X}_{00} -$  ( 式中、 $\text{X}_{00}$  は前記と同じである。 ) で表される基等が挙げられる。

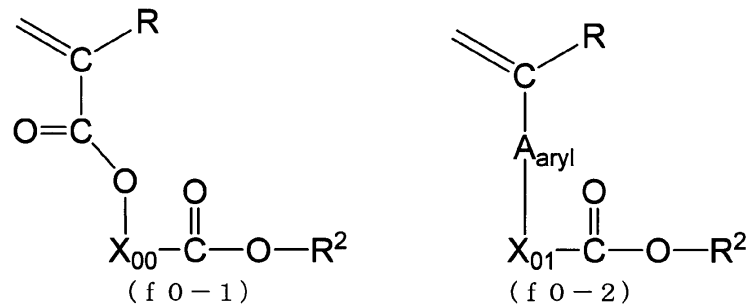
【 0 2 7 7 】

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

40

【 0 2 7 8 】

## 【化73】



10

[式中、R、 $X_{00}$ 、 $A_{aryl}$ 、 $X_{01}$ および $R^{2''}$ はそれぞれ前記と同じである。]

## 【0279】

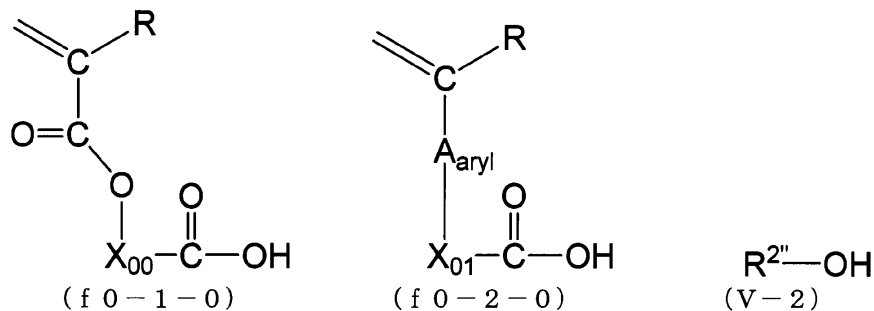
式(f0-1)または(f0-2)で表される含フッ素化合物(以下、含フッ素化合物(F0)という。)は、たとえば、下記一般式(f0-1-0)または(f0-2-0)で表される化合物(以下、まとめて化合物(V-1)という。)のカルボキシ基に $R^{2''}$ [ $R^{2''}$ は前記と同じである。]を導入する(カルボキシ基末端の水素原子を $R^{2''}$ で置換する)ことにより製造できる。

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

20

## 【0280】

## 【化74】



30

[式中、R、 $X_{00}$ 、 $A_{aryl}$ 、 $X_{01}$ 、および $R^{2''}$ はそれぞれ前記と同じである。]

## 【0281】

化合物(V-1)と化合物(V-2)とを反応させる方法としては、特に限定されないが、たとえば、反応溶媒中、塩基の存在下で、化合物(V-1)および化合物(V-2)を接触させる方法が挙げられる。

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

40

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

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

反応溶媒としては、原料である化合物(I)および化合物(II)を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトニトリル等が挙げられる。

50

塩基としては、たとえばトリエチルアミン、4 - ジメチルアミノピリジン ( D M A P )、ピリジン等の有機塩基；水素化ナトリウム、 $K_2CO_3$ 、 $CS_2CO_3$ 等の無機塩基等が挙げられる。

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

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

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

反応温度は、- 20 ~ 40 が好ましく、0 ~ 30 がより好ましい。

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

#### 【 0 2 8 2 】

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

#### 【 0 2 8 3 】

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤 ( 以下、( S ) 成分ということがある ) 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。

例えば、 - ブチロラクトン等のラクトン類；

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

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

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

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

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、

10

20

30

40

50

メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

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

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、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を配合する場合は、PGMEA:ELの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。

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

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

#### 【0284】

上記本発明のポジ型レジスト組成物、構成単位(a0)が芳香族基を有することにより、(1)ポジ型レジスト組成物中の炭化水素密度が高くなりエッチング耐性が良好となり、(2)分子間相互作用が強まりパターン倒れの耐性が向上し、(3)(A)成分での芳香族環導入による光吸収が(B)成分の酸発生反応を促進させてEBおよびEUVに対するポジ型レジスト組成物の感度が良好となり、また、構成単位(a0)の芳香族基が水酸基またはアルキルカルボニルオキシ基で置換されている場合、(4)極性置換基の導入により基板との密着性が向上、(5)該置換基導入により、アルカリ現像液への溶解性が高まるため、溶解速度(現像速度)が向上、(6)水素結合の効果により耐熱性が向上する、感度向上などの種々のリソグラフィ特性向上が可能となっていると考えられる。

さらに構成単位(a5)において、該環式基が嵩高い場合にはエッチング耐性がより向上することが考えられる。

また、構成単位(a1)を有することにより、該(A1)成分を含むレジスト組成物で形成されたレジスト膜では、露光部において発生した酸により該構成単位(a1)の有する酸解離性溶解抑制基が解離して、該構成単位(a1)の側鎖の末端にカルボキシル基が現れることによって、該露光部と該未露光部とのアルカリ現像液に対する溶解性のコントラストが高まるため、より良好な形状のレジストパターンが形成できると考えられる。

#### 【0285】

##### レジストパターン形成方法

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、前記本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含む。

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、前記本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80~150の温度条件下、プレベーク(ポストアプライベーク(PAB))を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施し、これに例えばArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、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り選択的に露光した後、80~150の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40~120秒間、好ましくは60~90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理(ポストベーク)を行ってもよい。このようにして、マスクパターンに忠実なレジスト

パターンを得ることができる。

【0286】

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

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

10

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、F<sub>2</sub>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、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。

【0287】

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。

20

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

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>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。

30

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

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチル-テトラヒドロフラン）（沸点102）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点174）を挙げることができる。

40

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。

【0288】

高分子化合物

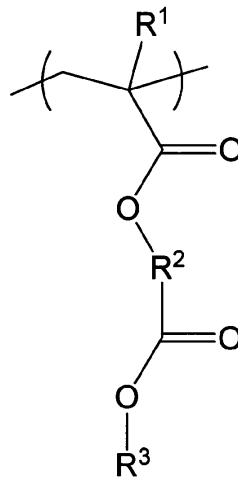
本発明の高分子化合物は、芳香族基を有する構成単位（a0）、下記一般式（a5-1）で表される構成単位（a5）および酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する。

該本発明の高分子化合物についての説明は、前記本発明のポジ型レジスト組成物の（A1）成分についての説明と同じである。

50

【 0 2 8 9 】

【 化 7 5 】



( a 5 - 1 )

10

[ 式中、 $R^1$  は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、 $R^2$  は 2 価の連結基であり、 $R^3$  は、その環骨格中に  $-SO_2-$  を含む環式基である。 ]

20

【 実施例 】

【 0 2 9 0 】

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

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

【 0 2 9 1 】

[ モノマー合成例 1 ( 化合物 ( 1 ) の合成 ) ]

後述するポリマー合成例で使用した化合物 ( 1 ) は以下の手順で合成した。

30

500 ml の 3 つ口フラスコに、窒素雰囲気下、アルコール ( 1 ) 20 g ( 105 . 14 mmol )、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド ( EDCI ) 塩酸塩 30 . 23 g ( 157 . 71 mmol ) およびジメチルアミノピリジン ( DMAP ) 0 . 6 g ( 5 mmol ) の THF 溶液 300 ml を入れ、そこに、前駆体 ( 1 ) 16 . 67 g ( 115 . 66 mmol ) を加えて室温で 12 時間攪拌した。

薄層クロマトグラフィー ( TLC ) にて原料の消失を確認後、50 ml の水を加えて反応を停止した。反応溶媒を減圧濃縮し、酢酸エチルで 3 回抽出して得られた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム、1 N HCl aq の順で洗浄した。減圧下、溶媒留去して得られた生成物を乾燥させ、化合物 ( 1 ) を得た。

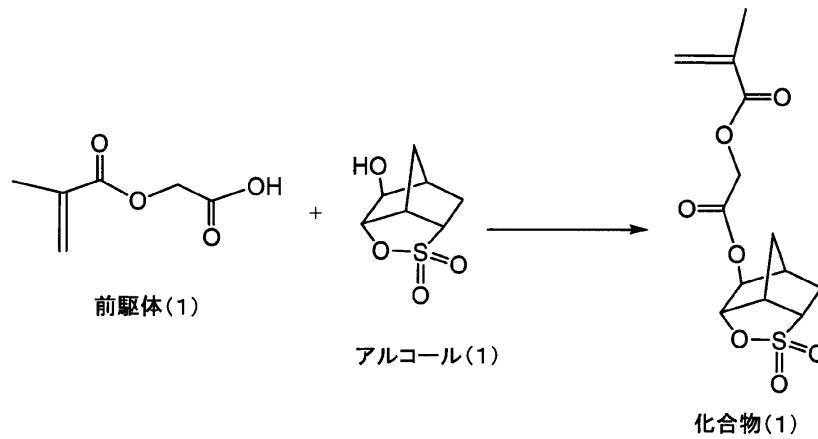
得られた化合物 ( 1 ) の機器分析結果は、以下の通りであった。

40

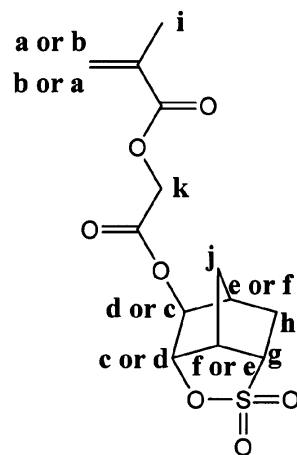
$^1H$ -NMR (  $CDCl_3$  , 400 MHz ) : ( ppm ) = 6 . 22 ( s , 1 H ,  $H^a$  ) , 5 . 70 ( s , 1 H ,  $H^b$  ) , 4 . 71 - 4 . 85 ( m , 2 H ,  $H^{c, d}$  ) , 4 . 67 ( s , 2 H ,  $H^k$  ) , 3 . 40 - 3 . 60 ( m , 2 H ,  $H^{e, f}$  ) , 2 . 58 - 2 . 70 ( m , 1 H ,  $H^g$  ) , 2 . 11 - 2 . 21 ( m , 2 H ,  $H^h$  ) , 2 . 00 ( s , 3 H ,  $H^i$  ) , 1 . 76 - 2 . 09 ( m , 2 H ,  $H^j$  ) .

【 0 2 9 2 】

## 【化 7 6】



10



20

## 【 0 2 9 3】

[モノマー合成例 2 (化合物 (2) の合成)]

後述するポリマー合成例で使用した化合物 (2) は以下の手順で合成した。

30

温度計、冷却管及び攪拌装置を備えた 2 L の三口フラスコに、グリコール酸 37.6 g (494 mmol)、DMF 700 mL、炭酸カリウム 86.5 g (626 mmol)、ヨウ化カリウム 28.3 g (170 mmol) を入れ、室温で 30 分間攪拌した。その後、クロロ酢酸 2-メチル-2-アダマンチル 100 g (412 mmol) のジメチルホルムアミド 300 mL 溶液をゆっくりと加えた。40 に昇温し、4 時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテル 2000 mL を加えてろ過し、得られた溶液を蒸留水 500 mL で 3 回洗浄した。トルエン (300 mL) ・ヘプタン (200 mL) の混合溶液を用いて晶析を行い、目的物 (2-(2-(2-メチル-2-アダマンチルオキシ)-2-オキソエトキシ)-2-オキソエタノール) を無色固体として 78 g (収率 67%、GC 純度 99%) 得た。

40

得られた化合物の機器分析結果は、以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ : 1.59 (d, 2H,  $J = 12.5\text{ Hz}$ ), 1.64 (s, 3H), 1.71 ~ 1.99 (m, 10H), 2.29 (m, 2H), 2.63 (t, 1H,  $J = 5.2\text{ Hz}$ ), 4.29 (d, 2H,  $J = 5.2\text{ Hz}$ ), 4.67 (s, 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ : 22.35, 26.56, 27.26, 32.97, 34.54, 36.29, 38.05, 60.54, 61.50, 89.87, 165.97, 172.81。

GC-MS: 282 ( $M^+$ , 0.02%), 165 (0.09%), 149 (40%), 148 (100%), 133 (22%), 117 (2.57%), 89 (0.40%)

50



上記の結果より、得られた化合物が 2 - ( 2 - ( 2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシ ) - 2 - オキソエトキシ ) - 2 - オキソエタノールであることが確認された。

【 0 2 9 4 】

次に、温度計、冷却管及び攪拌装置を備えた 2 L の三口フラスコに、2 - ( 2 - ( 2 - メチル - 2 - アダマンチルオキシ ) - 2 - オキソエトキシ ) - 2 - オキソエタノール 1 6 5 g ( 5 8 4 m m o l )、THF 2 0 0 0 m L、トリエチルアミン 1 0 5 m L ( 7 5 4 m m o l )、p - メトキシフェノール 0 . 1 6 5 g ( 1 0 0 0 p p m ) を入れ溶解させた。溶解後、氷浴下で塩化メタクリロイル 6 2 . 7 m L ( 6 4 8 m m o l ) をゆっくりと加え、室温に昇温し、3 時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテル 1 0 0 0 m L を加え、蒸留水 2 0 0 m L で 5 回洗浄した。抽出液を濃縮し、目的物 ( 化合物 ( 2 ) ) を無色液体として 1 9 8 g ( 収率 9 7 %、GC 純度 9 9 % ) 得た。

10

得られた化合物 ( 2 ) の機器分析結果は、以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ : 1 . 5 8 ( d , J = 1 2 . 5 H z , 2 H ) , 1 . 6 3 ( s , 3 H ) , 1 . 7 1 ~ 1 . 8 9 ( m , 8 H ) , 1 . 9 8 ( s , 3 H ) , 2 . 0 0 ( m , 2 H ) , 2 . 3 0 ( m , 2 H ) , 4 . 6 2 ( s , 2 H ) , 4 . 8 0 ( s , 2 H ) , 5 . 6 6 ( m , 1 H ) , 6 . 2 3 ( m , 1 H ) 。

$^{13}\text{C-NMR}$ : 1 8 . 0 4 , 2 2 . 1 5 , 2 6 . 4 2 , 2 7 . 1 4 , 3 2 . 8 2 , 3 4 . 3 8 , 3 6 . 1 1 , 3 7 . 9 2 , 6 0 . 4 4 , 6 1 . 2 8 , 8 9 . 4 2 , 1 2 6 . 7 9 , 1 3 5 . 1 8 , 1 6 5 . 6 1 , 1 6 6 . 3 0 , 1 6 7 . 2 0 。

GC - MS : 3 5 0 ( M + , 1 . 4 % ) , 2 0 6 ( 0 . 1 3 % ) , 1 4 9 ( 4 7 % ) , 1 4 8 ( 1 0 0 % ) , 1 3 3 ( 2 0 % ) , 6 9 ( 3 7 % ) 。

20

【 0 2 9 5 】

[ ポリマー合成例 1 ]

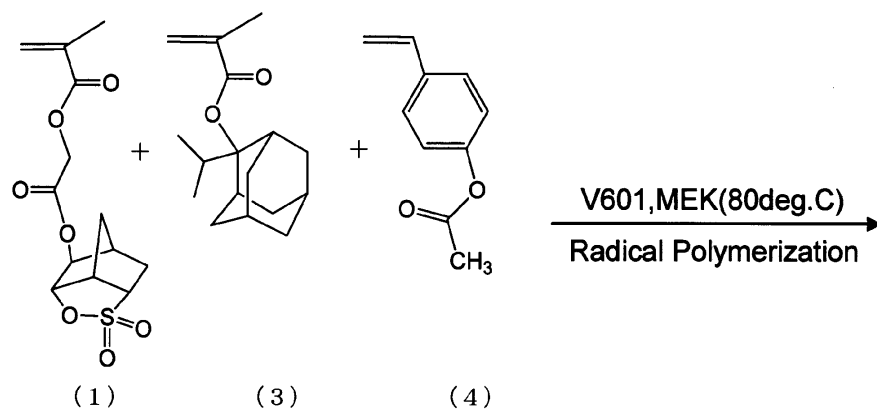
温度計、還流管、窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコに、1 3 . 0 0 g ( 4 1 . 1 4 m m o l ) の化合物 ( 1 )、3 . 7 7 g ( 2 3 . 2 5 m m o l ) の化合物 ( 4 ) を、4 3 . 9 1 g のメチルエチルケトン ( MEK ) に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル ( V - 6 0 1 ) を 1 2 . 5 2 m m o l 添加し溶解させた。これを 2 9 . 9 9 g ( 1 1 4 . 4 7 m m o l ) の化合物 ( 3 ) を MEK 2 9 . 9 9 g に溶解させて 8 0 に加熱した溶液に、窒素雰囲気下、3 時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。得られた反応重合液を大量の n - ヘプタンに滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、n - ヘプタン、イソプロピルアルコール、メタノールの順にて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物 1 を 2 7 g 得た。

30

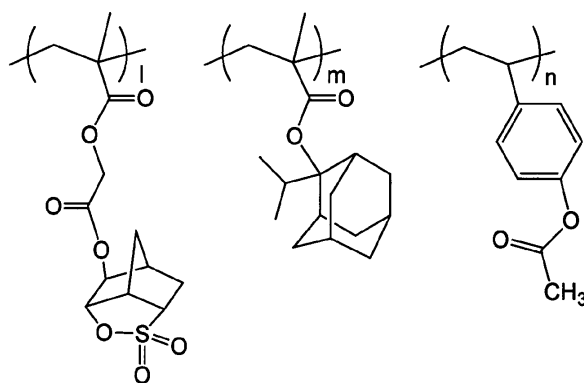
この高分子化合物 1 について、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量 ( Mw ) は 7 , 0 0 0 であり、分子量分散度 ( Mw / Mn ) は 1 . 7 5 であった。また、カーボン 1 3 核磁気共鳴スペクトル ( 6 0 0 M H z  $^{13}\text{C-NMR}$  ) により求められた共重合組成比 ( 構造式中の各構成単位の割合 ( モル比 ) ) は、1 / m / n = 3 1 . 5 / 5 1 . 5 / 1 7 . 3 であった。

【 0 2 9 6 】

## 【化77】



10



20

高分子化合物1

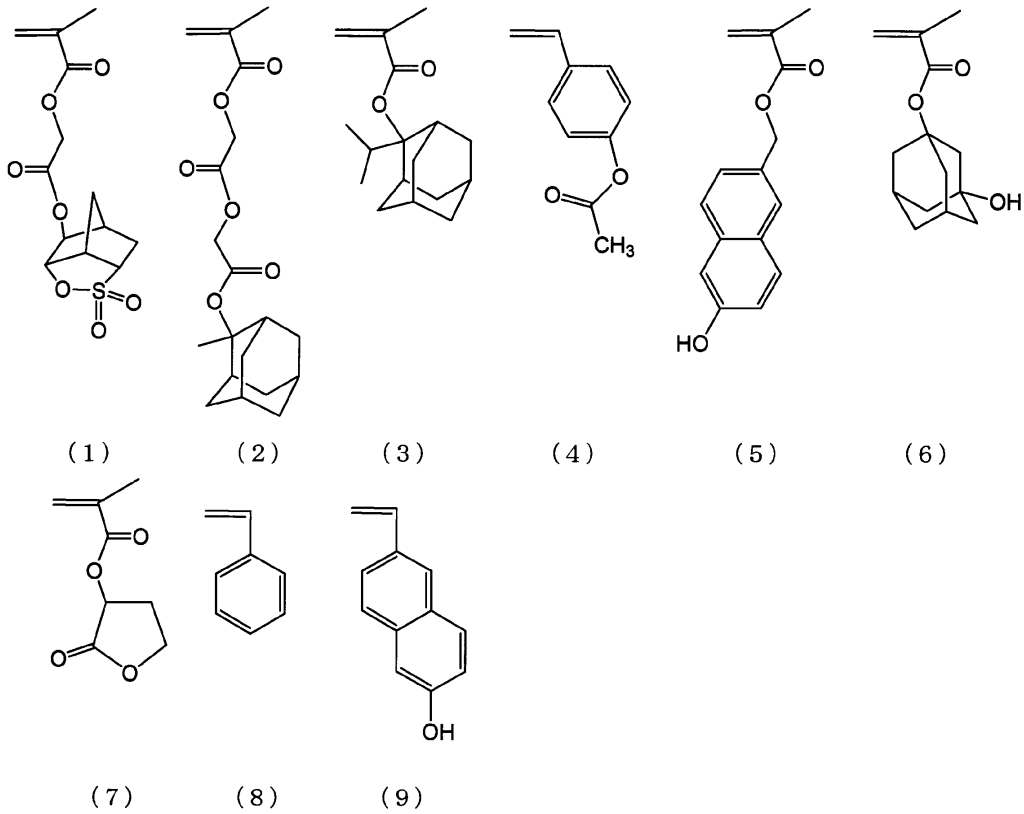
## 【0297】

高分子化合物2～7は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記モノマー(1)～(6)を所定のモル比で用いた以外は、上記[ポリマー合成例1]と同様の方法により合成した。Mw、Mw/Mn、共重合組成比をそれぞれ表1に示す。

## 【0298】

30

## 【化78】



10

20

## 【0299】

## 【表1】

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	Mw	Mw/Mn
高分子化合物 1	31.2	-	51.5	17.3	-	-	-	-	-	7000	1.75
高分子化合物 2	31.4	-	50.9	-	-	-	-	17.7	-	7500	1.74
高分子化合物 3	30.2	10.1	50.1	-	10.6	-	-	-	-	8600	1.76
高分子化合物 4	21.0	10.6	49.0	-	19.4	-	-	-	-	7800	1.76
高分子化合物 5	20.2	-	48.2	-	31.6	-	-	-	-	7100	1.73
高分子化合物 6	30.8	-	51.0	-	-	-	-	-	18.2	8000	1.72
高分子化合物 7	15.1	10.0	50.2	-	10.5	-	15.2	-	-	8500	1.78
高分子化合物 8	33.8	10.3	45.7	-	-	10.2	-	-	-	8900	1.67

30

40

## 【0300】

[実施例1~7、参考例1]

表2に示す各成分を混合、溶解してポジ型のレジスト組成物を調製した。

## 【0301】

【表 2】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分	
	(A)-1 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 2	(A)-2 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 3	(A)-3 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 4	(A)-4 [100]	(B)-2 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 5	(A)-5 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 6	(A)-6 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
実施例 7	(A)-7 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]
参考例 1	(A)-8 [100]	(B)-4 [9.8]	(D)-1 [0.5]	(S)-1 [2700]	(S)-2 [10]

10

## 【0302】

20

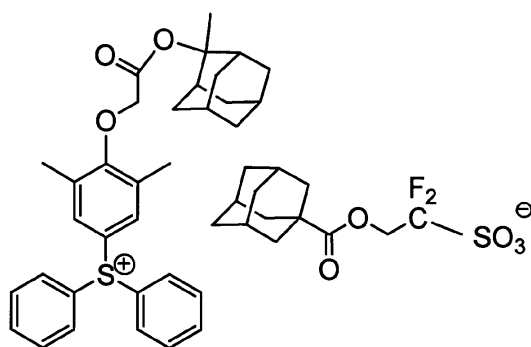
表 2 中、[ ] 内の数値は配合量（質量部）を示す。また、表 2 中の記号はそれぞれ以下のものを示す。

- (A) - 1 : 前記高分子化合物 1。
- (A) - 2 : 前記高分子化合物 2。
- (A) - 3 : 前記高分子化合物 3。
- (A) - 4 : 前記高分子化合物 4。
- (A) - 5 : 前記高分子化合物 5。
- (A) - 6 : 前記高分子化合物 6。
- (A) - 7 : 前記高分子化合物 7。
- (A) - 8 : 前記高分子化合物 8。
- (B) - 1 : 下記化学式 (B) - 1 で表される化合物。
- (D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。
- (S) - 1 : PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。。
- (S) - 2 : - ブチロラクトン

30

## 【0303】

## 【化 7 9】



(B) - 1

40

## 【0304】

実施例 3 のレジスト組成物を用いて以下の手順でレジストパターンを形成し、リソグラフィ特性を評価した。

50

## 〔レジストパターンの形成 1〕

8 インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、該反射防止膜上に、表2記載の実施例1で得られたレジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、80で60秒間のプレベーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。

次に、ArF液浸露光装置NSR-S302（ニコン社製；NA（開口数）=0.68、2/3輪帯照明）により、ホール径170nm、ピッチ340nmのホールレジストパターンをターゲットとするマスク（6%ハーフトーン）パターンを介して、前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

次いで、85で60秒間の露光後加熱（PEB）処理を行い、さらに23にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD-3」（商品名、東京応化工業社製）で60秒間のアルカリ現像処理を行い、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、前記レジスト膜に、ホール径170nm、ピッチ340nmのホールパターンが形成された。

## 【0305】

## 〔レジストパターンの形成 2〕

表面にヘキサメチルシラザン（HMDS）処理を施した8インチシリコン基板上に、表2記載の実施例1～7、および参考例1で得られたポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、90で60秒間のプレベーク処理を行って、膜厚100nmのレジスト膜を成膜した。

得られたレジスト膜に対し、電子線描画機（日立製、表品名：HL-800D、加速電圧70kV）にて描画を行い、85で60秒間の露光後加熱処理を行い、さらに23にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD-3」（商品名、東京応化工業社製）で60秒間のアルカリ現像処理を行い、その後30秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行って、300nmのラインアンドスペース（1：1）のレジストパターン（以下、L/Sパターンという。）を形成した。

## 【0306】

〔感度（最適露光量：E<sub>op</sub>）および解像性〕

このとき、ライン幅300nm、ピッチ600nmのL/Sパターンが形成される最適露光量E<sub>op</sub>（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を求め、該E<sub>op</sub>における限界解像度（nm）を求めた。その結果を表3に示す。

## 【0307】

## 〔パターン形状〕

さらに、当該L/Sパターンの断面形状を測長SEM（日立製作所社製、商品名S-9220）により観察して、レジストパターン形状の評価を行った。その結果を表3に示す。

## 【0308】

10

20

30

40

【表 3】

	Eop ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	限界解像度 (nm)	レジストパターン 形状
実施例1	47	90	矩形
実施例2	45	90	矩形
実施例3	44	80	矩形
実施例4	38	80	矩形
実施例5	35	80	矩形
実施例6	32	80	矩形
実施例7	43	80	矩形
参考例1	62	100	T-TOP 形状

10

## 【0309】

表3の結果から、本発明にかかる実施例1～7のポジ型レジスト組成物は、いずれも、参考例1のポジ型レジスト組成物に比べて、高感度なポジ型レジスト組成物であることが明らかとなった。また、本発明にかかる実施例1～7のポジ型レジスト組成物は、解像度およびレジストパターン形状の良好なパターンを形成することができるポジ型レジスト組成物であることも確認できた。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 松宮 祐  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 塩野 大寿  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 太宰 尚宏  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 国際公開第2010/001913(WO, A1)  
特開2006-328241(JP, A)  
特開2004-244439(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18,  
C08F220/38