

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-230174

(P2012-230174A)

(43) 公開日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H125
C08F 220/26 (2006.01)	C08F 220/26	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2011-97151 (P2011-97151)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成23年4月25日 (2011.4.25)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882 弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	塩野 大寿 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物、レジストパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リソグラフィ特性及びレジストパターン形状に優れ、且つ高感度なレジストパターンを形成できるレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法の提供。

【解決手段】 酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)及び露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)を含有するレジスト組成物であって、基材成分(A)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)と、ヒドロキシアダマンチル基を有する(メタ)アクリレート単位(a5)とを有する樹脂成分(A1)を含有し、酸分解性基を分解させるための活性化エネルギーが100kJ/mol以下であるレジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

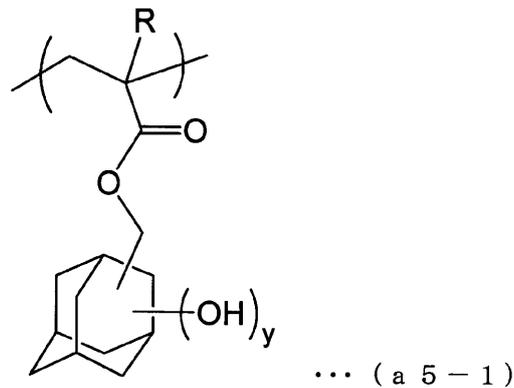
【請求項 1】

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有するレジスト組成物であって、

前記基材成分 (A) は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a1) と、下記一般式 (a5-1) で表される構成単位 (a5) とを有する樹脂成分 (A1) を含有し、

前記酸分解性基を分解させるための活性化エネルギーが 100 kJ/mol 以下であることを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、yは1～3の整数である。]

【請求項 2】

前記樹脂成分 (A1) が、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位を有する請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

さらに、含窒素有機化合物成分 (D) を含有する請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

支持体上に、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リソグラフィ特性及びレジストパターン形状に優れ、且つ高感度なレジストパターンを形成できるレジスト組成物、及び該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。

【背景技術】

【0002】

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

10

20

30

40

50

状のレジストパターンを形成する工程が行われる。

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

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

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

10

【0003】

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

このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。

たとえば上記現像液がアルカリ現像液（アルカリ現像プロセス）の場合、ポジ型の化学増幅型レジスト組成物としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂成分（ベース樹脂）と、酸発生剤成分とを含有するものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、レジストパターン形成時に選択的露光を行うと、露光部において、酸発生剤成分から酸が発生し、該酸の作用により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。そして、未露光部がパターンとして残るポジ型パターンが形成される。ここで、前記ベース樹脂は、酸の作用により樹脂の極性が高くなるものが用いられ、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する一方で、有機溶剤に対する溶解性は低下する。そのため、アルカリ現像プロセスでなく、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いたプロセス（以下、溶剤現像プロセス、またはネガ型現像プロセスということがある）を適用すると、露光部では、相対的に有機系現像液に対する溶解性が低下するため、該溶剤現像プロセスにおいては、レジスト膜の未露光部が有機系現像液により溶解、除去されて、露光部がパターンとして残るネガ型のレジストパターンが形成される。たとえば特許文献1には、ネガ型現像プロセスが提案されている。

20

30

【0004】

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィ等において使用されるレジスト組成物のベース樹脂としては、193nm付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）などが一般的に用いられている。このような樹脂としては、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有し、さらに、基板密着性の向上や、親水性の向上を目的として、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル-（メタ）アクリレートから誘導される構成単位等の水酸基を含む構成単位を有する樹脂が用いられている（例えば特許文献2参照）。

40

また、近年では、水酸基とプロトンとの接触確率向上を目的として、主鎖と水酸基を有する環式基との間に連結基を配し、それらを適度に離間させた構成単位を有する樹脂が開示されている（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-292975号公報

【特許文献2】特開2003-241385号公報

【特許文献3】特開2010-060948号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

今後、リソグラフィー技術のさらなる進歩、レジストパターンの微細化がますます進むなか、レジスト材料には、E L マージン、L W R、M E F 等の種々のリソグラフィー特性及びレジストパターン形状のさらなる向上が望まれる。また、工業生産の観点から、感度の向上も求められている。

しかしながら、特許文献 2 ~ 3 に記載されたような従来のベース樹脂を用いた場合、リソグラフィー特性、レジストパターン形状、及び感度には未だ改良の余地があった。

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及びレジストパターン形状に優れ、且つ高感度なレジストパターンを形成できるレジスト組成物、及び該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】

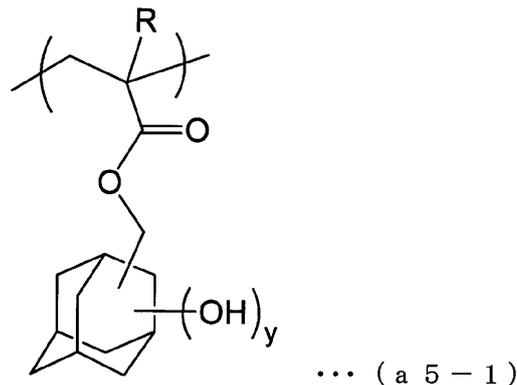
【0007】

上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A)、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) を含有するレジスト組成物であって、前記基材成分 (A) は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位 (a 1) と、下記一般式 (a 5 - 1) で表される構成単位 (a 5) とを有する樹脂成分 (A 1) を含有し、前記酸分解性基を分解させるための活性化エネルギーが $100 \text{ kJ} / \text{mol}$ 以下であることを特徴とするレジスト組成物である。

【0008】

【化 1】



[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、y は 1 ~ 3 の整数である。]

【0009】

本発明の第二の態様は、前記第一の態様のレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を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。

【0010】

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

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

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

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で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」は、アクリル酸（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ）のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

「アクリル酸エステル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。

「 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステル」における、置換基としてはハロゲン原子、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から誘導される構成単位の α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

β 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、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る。

γ 位の炭素原子に結合していてもよい置換基における、炭素数1～5のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

また、該置換基における、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1～5のアルキル基」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が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

また、該置換基におけるヒドロキシアルキル基として具体的には、上記の「置換基における、炭素数1～5のアルキル基」の水素原子の一部又は全部がヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

本発明において、かかる α 位の炭素原子に結合しているのは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のフッ素化アルキル基であることがより好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、リソグラフィー特性及びレジストパターン形状に優れ、且つ高感度なレジストパターンを形成できるレジスト組成物、及び該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できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

レジスト組成物

本発明の第一の態様であるレジスト組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分（A）（以下「（A）成分」という。）及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下「（B）成分」という。）を含有する。

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、（B）成分から酸が発生し、該酸が（A）成分の現像液に対する溶解性を変化させる。その結果、当該レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部は現像液に対する溶解性が変化しないため、現像することにより、ポジ型パターンの場合は露光部が、ネガ型パターンの場合は未露光部がそれぞれ溶解除去され

10

20

30

40

50

てレジストパターンが形成される。

本発明のレジスト組成物は、ネガ型レジスト組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物であってもよい。

本明細書においては、露光部が溶解除去されるポジ型パターンを形成するレジスト組成物をポジ型レジスト組成物といい、未露光部が溶解除去されるネガ型パターンを形成するレジスト組成物をネガ型レジスト組成物という。

【0013】

< (A) 成分 >

[樹脂成分 (A1)]

(A) 成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である。

10

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

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

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、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1000以上のものが用いられる。以下、分子量が1000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。

20

【0014】

本発明において(A)成分は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)と、前記一般式(a5-1)で表される構成単位(a5)とを有する樹脂成分(A1)(以下、「(A1)成分」という。)を含有する。

(A1)成分中、構成単位(a1)は、酸の作用によりその構造中の少なくとも一部の結合が開裂し、極性が増大する構成単位であるため、本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像プロセスにおいてポジ型パターンを形成し、溶剤現像プロセスにおいてネガ型パターンを形成するレジスト組成物である。該(A1)成分を用いることにより、露光前後で基材成分の極性が変化するため、アルカリ現像プロセスだけでなく、溶剤現像プロセスにおいても良好な現像コントラストを得ることができる。

30

【0015】

具体的には、アルカリ現像プロセスを適用する場合、該(A1)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して難溶性であり、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大して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、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して難溶性から可溶性に変化する一方で、未露光部はアルカリ難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像することによりポジ型パターンが形成できる。

40

また、溶剤現像プロセスを適用する場合は、該(A1)成分は、露光前は有機系現像液に対して溶解性が高く、露光により前記(B)成分から酸が発生すると、該酸の作用により極性が増大して有機系現像液に対する溶解性が減少する。そのため、レジストパターンの形成において、当該レジスト組成物を支持体上に塗布して得られるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部は有機系現像液に対して可溶性から難溶性に変化する一方で、未露光部は可溶性のまま変化しないため、有機系現像液で現像することにより、露光部と未露光部との間でコントラストをつけることができ、ネガ型パターンが形成できる。

【0016】

50

本発明のレジスト組成物において、(A1)成分は上記の様に、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a1)と、前記一般式(a5-1)で表される構成単位(a5)とを有する。

(A1)成分は、さらに、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、-SO₂-含有環式基を含む構成単位、及び、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位(a2)を有することが好ましい。

また、(A1)成分は、さらに、上記構成単位(a5)に該当せず、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(a3)を有していてもよい。

【0017】

(構成単位(a1))

構成単位(a1)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位である。また、本発明において、酸分解性基を分解させるための活性化エネルギーは、100kJ/mol以下である。活性化エネルギーを100kJ/molと比較的低くすることにより、該酸分解性基の酸への反応性を高めることができる。そして、酸分解性基の反応性が高いことにより、酸分解性基を脱離させる工程である露光後ベーク(PEB)時の温度を比較的低く設定することができ、PEB中に露光部の酸が未露光部まで拡散することを防ぐことができ、リソグラフィ特性やパターン形状を向上させることができる。

【0018】

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

酸の作用により極性が増大する酸分解性基としては、たとえば、酸の作用により分解して極性基を生じる基が挙げられる。

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

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

【0019】

「酸分解性基を分解させるための活性化エネルギー」とは、酸分解性基が分解するのに要するエネルギーをいい、例えば以下のような方法により求めることができる。

酸分解性基を有する構成単位を誘導するモノマーと、触媒としての酸を容器内に仕込み、110~130程度の異なる温度数点において加熱したサンプルを準備する。その後、一定時間ごと(例えば0~600秒の間、50秒ごと等)にサンプリングを行う。サンプリングした試料を冷却後、¹H-NMR等を用いてモノマー中の酸分解性基の分解率を測定する。このとき、内部標準としてはアニソール等の公知の化合物を用いることができる。得られた分解率から反応速度定数を算出した後、アレニウスの式を用いて活性化エネルギーを算出することができる。

【0020】

「酸解離性基」は、露光により(B)成分から発生する酸の作用により、少なくとも、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基である。酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性

10

20

30

40

50

基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。結果、(A1)成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、アルカリ現像プロセスを適用する場合であれば、相対的に、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する。他方、溶剤現像プロセスを適用する場合であれば、有機溶剤を含有する有機系現像液に対する溶解性が減少する。

【0021】

構成単位(a1)における酸解離性基としては、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基として提案されているもののうち、活性化エネルギーが100kJ/mol以下の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基などが広く知られている。

10

【0022】

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、カルボキシ基が形成されることによって、(A1)成分の極性が増大する。

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基」という。

20

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

【0023】

ここで、本特許請求の範囲及び明細書における「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。

「脂肪族分岐鎖状酸解離性基」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。

30

脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、炭素数4~8の第3級アルキル基が好ましく、具体的にはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基等が挙げられる。

【0024】

「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。

40

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、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。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。

50

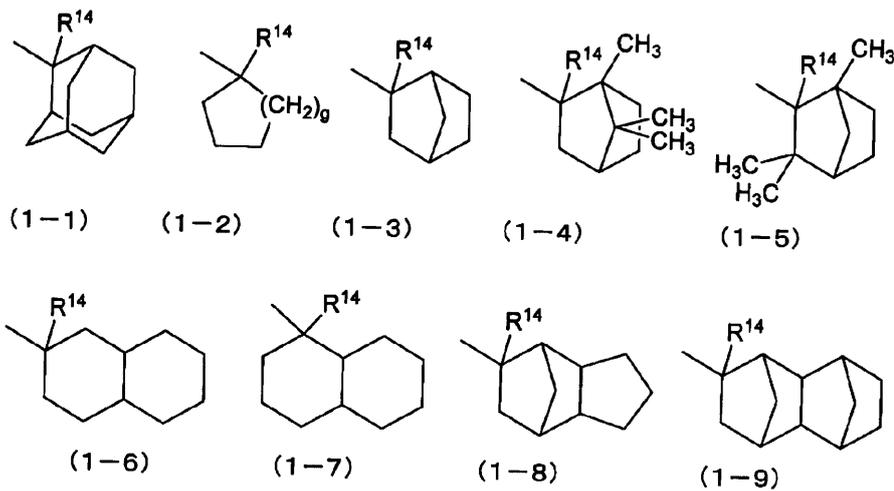
【 0 0 2 5 】

脂肪族環式基を含有する酸解離性基としては、例えば環状のアルキル基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基を挙げることができ、具体的には、下記一般式(1-1)~(1-9)で示す基の様な、2-メチル-2-アダマンチル基や、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

また、脂肪族分岐鎖状酸解離性基としては、下記一般式(2-1)~(2-6)で示す基の様に、アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の脂肪族環式基と、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が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

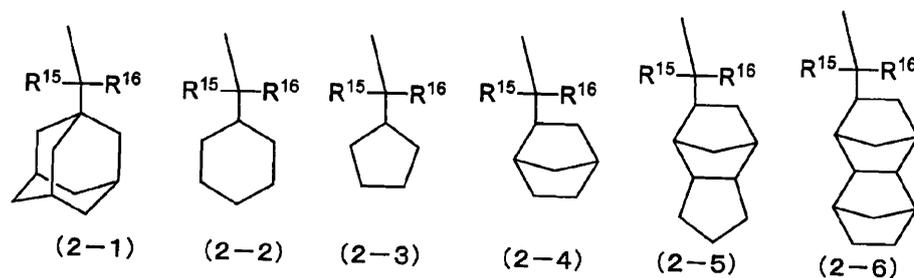
【 化 2 】



[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 2 7 】

【 化 3 】



[式中、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ独立してアルキル基(直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 5 である)を示す。]

【 0 0 2 8 】

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

10

20

30

40

50

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、イソプロピル基又はtert-ブチル基であることが最も好ましい。

なかでも、活性化エネルギーが比較的低下することから、R¹⁴のアルキル基としては、イソプロピル基であることが特に好ましい。

【0029】

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。

R¹⁵～R¹⁶のアルキル基としては、R¹⁴のアルキル基と同様のものが挙げられる。

なかでも、活性化エネルギーが比較的低下することから、R¹⁵、R¹⁶のアルキル基としては、一方がメチル基、他方がエチル基であることが特に好ましい。

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

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

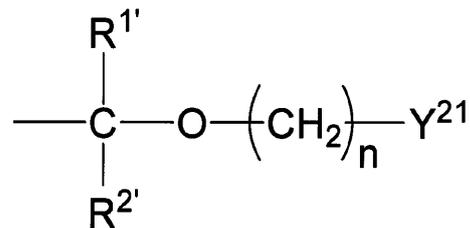
【0030】

「アセタール型酸解離性基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性基と、当該アセタール型酸解離性基が結合した酸素原子との間で結合が切断され、カルボキシ基、水酸基等のOH含有極性基が形成されることによって(A1)成分の極性が増大する。

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

【0031】

【化4】



... (p1)

[式中、R^{1'}、R^{2'}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0～3の整数を表し、Y²¹は炭素数1～5のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

【0032】

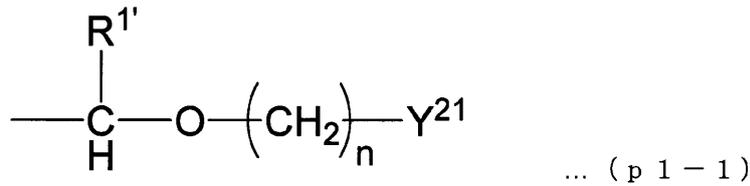
上記式中、nは、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、0が最も好ましい。

R^{1'}、R^{2'}の炭素数1～5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1～5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

本発明においては、R^{1'}、R^{2'}のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましい。すなわち、酸解離性基(p1)が、下記一般式(p1-1)で表される基であることが好ましい。

【0033】

【化5】



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y^{21} は上記と同様である。]

10

【0034】

Y^{21} の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、上記 R の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基と同様のものが挙げられる。

Y^{21} 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また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。

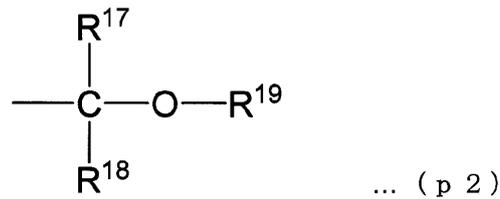
【0035】

また、アセタール型酸解離性基としては、下記一般式 (p 2) で示される基も挙げられる。下記一般式 (p 2) で表されるアセタール型酸解離性基は、比較的活性化エネルギーが低いため、好ましい。

20

【0036】

【化6】



30

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

【0037】

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

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

40

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

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

50

た基が好ましい。

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

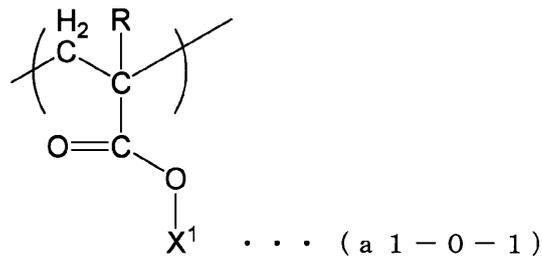
この場合、 R^{17} と R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4 ~ 7 員環が好ましく、4 ~ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0038】

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

【0039】

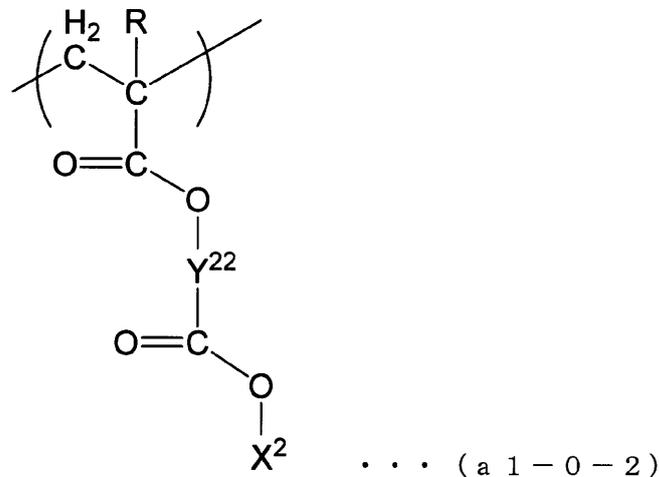
【化7】



[式中、Rは水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を示し、 X^1 は酸解離性基を示す。]

【0040】

【化8】



[式中、Rは水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を示し、 X^2 は酸解離性基を示し、 Y^{22} は 2 価の連結基を示す。]

【0041】

一般式 (a1-0-1) において、Rの炭素数 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は、上記位の炭素原子に結合していてもよい置換基の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基と同様である。

10

20

30

40

50

X^1 は、酸解離性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基、アセタール型酸解離性基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性基が好ましい。

【0042】

一般式 (a 1 - 0 - 2) において、R は上記と同様である。

X^2 は、式 (a 1 - 0 - 1) 中の X^1 と同様である。

【0043】

$Y^{2,2}$ の2価の連結基としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、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。

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。

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

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。

【0044】

$Y^{2,2}$ の炭化水素基における、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素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

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

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、- CH (CH₃) -、- CH (CH₂ CH₃) -、- C (CH₃)₂ -、- C (CH₃) (CH₂ CH₃) -、- C (CH₃) (CH₂ CH₂ CH₃) -、- C (CH₂ CH₃)₂ - 等のアルキルメチレン基； - CH (CH₃) CH₂ -、- CH (CH₃) CH (CH₃) -、- C (CH₃)₂ CH₂ -、- CH (CH₂ CH₃) CH₂ -、- C (CH₂ CH₃)₂ - CH₂ - 等のアルキルエチレン基； - CH (CH₃) CH₂ CH₂ -、- CH₂ CH (CH₃) CH₂ - 等のアルキルトリメチレン基； - CH (CH₃) CH₂ CH₂ CH₂ -、- CH₂ CH (CH₃) CH₂ CH₂ - 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。

【0045】

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

10

20

30

40

50

ソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

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

【 0 0 4 6 】

Y^{2 2} の炭化水素基における、前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、1 価の芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の芳香族炭化水素基；当該 2 価の芳香族炭化水素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芳香族炭化水素基；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で、かつ、その芳香族炭化水素の核から水素原子をさらに 1 つ除いた芳香族炭化水素基等が挙げられる。

10

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

【 0 0 4 7 】

Y^{2 2} がヘテロ原子を含む 2 価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、- O -、- C (= O) - O -、- C (= O) -、- O - C (= O) - O -、- C (= O) - N H -、- N H - (H はアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、- S -、- S (= O)₂ -、- S (= O)₂ - O -、「 - A - O (酸素原子) - B - (ただし、A および B はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。) 」、または、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基とヘテロ原子を含む 2 価の連結基との組み合わせ等が挙げられる。置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基としては、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、分岐鎖状、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基が好ましい。

20

【 0 0 4 8 】

Y^{2 2} が - N H - 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 ~ 1 0 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。

30

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

【 0 0 4 9 】

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

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

A における脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。これらは上記同様である。

40

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

【 0 0 5 0 】

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

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

アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ま

50

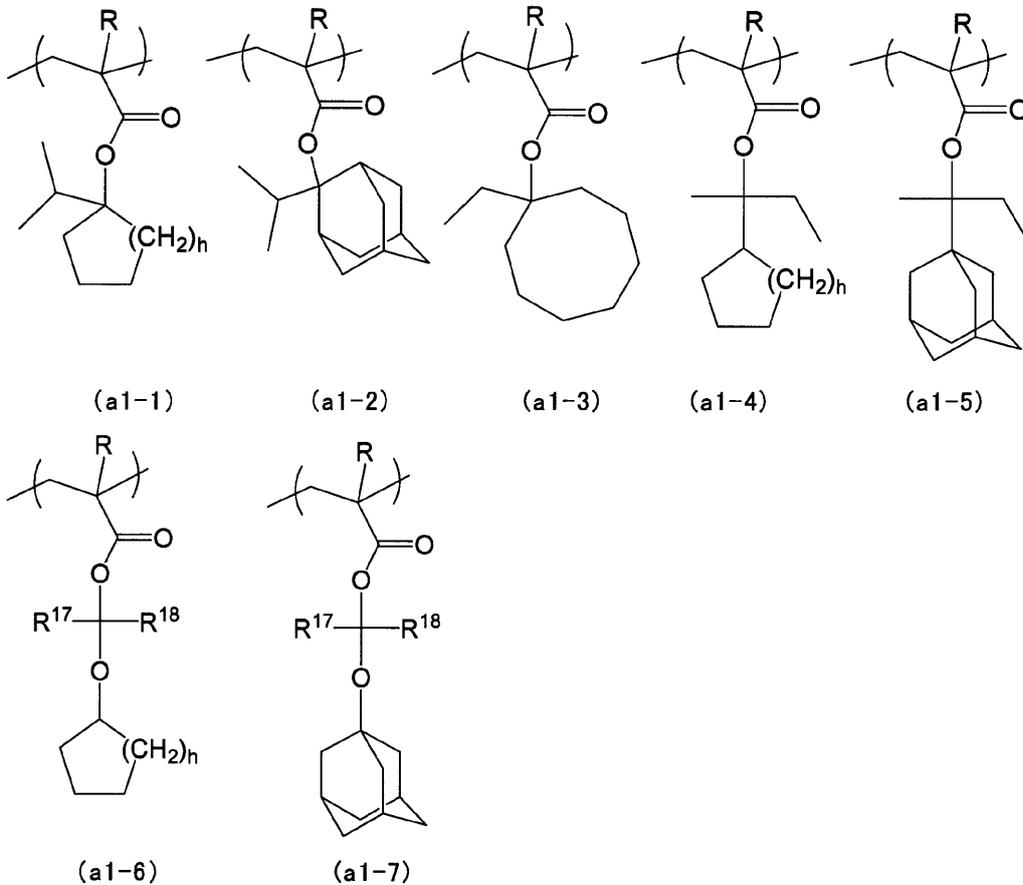
しく、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【 0 0 5 1 】

構成単位 (a 1) として、より具体的には、下記式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 7) で表される構成単位が好ましい。式中、R、 R^{17} 、 R^{18} は前記同様であり、h は 1 ~ 6 の整数であって、1 又は 2 が好ましい。

【 0 0 5 2 】

【 化 9 】



10

20

30

[R、 R^{17} 、 R^{18} は前記同様であり、h は 1 ~ 6 の整数である。]

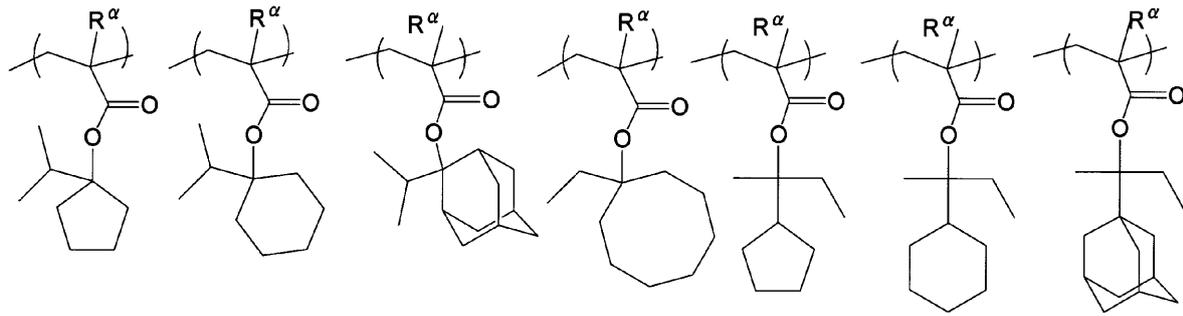
【 0 0 5 3 】

以下に、上記式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 7) で表される構成単位的具体例を示す。

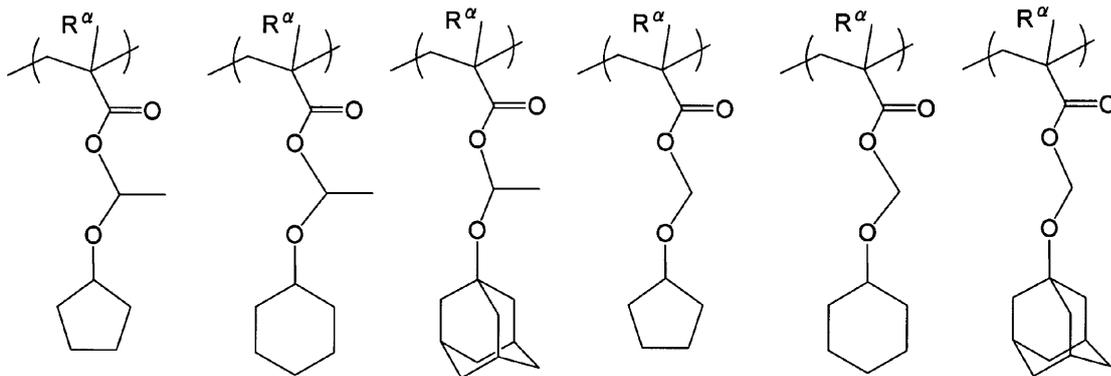
以下の各式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 5 4 】

【化 1 0】



10



20

【 0 0 5 5】

(A 1)成分において、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。

(A 1)成分中、構成単位(a 1)の割合は、(A 1)成分を構成する全構成単位に対し、5~90モル%が好ましく、10~85モル%がより好ましく、15~80モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

30

【 0 0 5 6】

(構成単位(a 5))

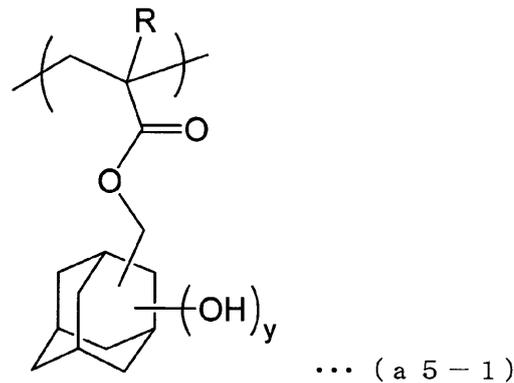
構成単位(a 5)は、下記一般式(a 5 - 1)で表される構成単位である。

(A 1)成分が構成単位(a 5)を有することにより、露光により(B)成分から発生する酸の拡散が制御されやすくなり、ラフネス低減の効果、レジストパターン形状が良好なものとなる。加えて、(A)成分の親水性が高まり、アルカリ現像プロセスにおいて、現像液との親和性が高まり、露光部でのアルカリ溶解性が向上して解像性の向上に寄与する。

40

【 0 0 5 7】

【化 1 1】



[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、y は 1 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 5 8】

前記式 (a 5 - 1) 中、R は前記同様である。

前記式 (a 5 - 1) 中、y は 1 ~ 3 の整数であり、1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。なかでも、本発明の効果がより得られやすいことから、y が 1 で、かつ、そのヒドロキシ基がアダマンチル基の 2 位に結合した構成単位が特に好ましい。

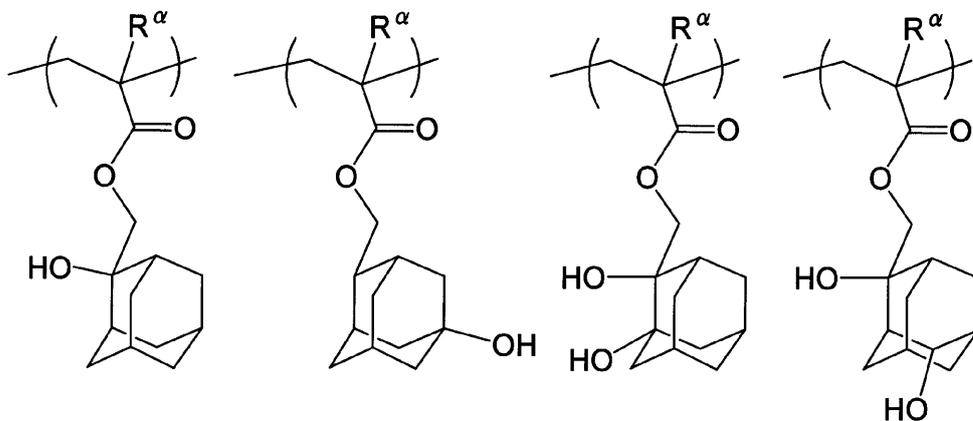
【 0 0 5 9】

以下に、前記一般式 (a 5 - 1) で表される構成単位の好適な例を例示する。

以下の各式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【 0 0 6 0】

【化 1 2】



【 0 0 6 1】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 5) は 1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 5) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対して 1 ~ 50 モル % が好ましく、5 ~ 40 モル % がより好ましく、10 ~ 30 モル % がさらに好ましい。上記下限値以上とすることにより、構成単位 (a 5) を含有させることによる効果がより得られやすくなり、リソグラフィー特性、パターン形状、感度が向

上する。上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【0062】

(構成単位(a2))

構成単位(a2)は、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、 $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位(以下、構成単位(a2^S)という。)、及び、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、ラクトン含有環式基を含む構成単位(以下、構成単位(a2^L)という。)からなる群から選択される少なくとも1種の構成単位である。

構成単位(a2)は、 $-SO_2-$ 含有環式基又はラクトン環式基を含むことにより、当該(A1)成分を含有するレジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含む現像液(特にアルカリ現像プロセスの場合)との親和性を高める等により、リソグラフィ特性の向上に寄与する。

【0063】

・構成単位(a2^S):

構成単位(a2^S)は、 $-SO_2-$ 含有環式基を含み、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

ここで、 $-SO_2-$ 含有環式基とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-SO_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

$-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するサルトン(sultone)環を含有する環式基であることが好ましい。

$-SO_2-$ 含有環式基は、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。

$-SO_2-$ 含有環式基は、 $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基であってもよく、 $-SO_2-$ 含有芳香族環式基であってもよい。好ましくは $-SO_2-$ 含有脂肪族環式基である。

$-SO_2-$ 含有脂肪族環式基としては、その環骨格を構成する炭素原子の一部が $-SO_2-$ または $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基が挙げられる。より具体的には、その環骨格を構成する $-CH_2-$ が $-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基、その環を構成する $-CH_2-CH_2-$ が $-O-SO_2-$ で置換された脂肪族炭化水素環から水素原子を少なくとも1つ除いた基等が挙げられる。

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

該脂環式炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数3~6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式の脂環式炭化水素基としては、炭素数7~12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、アダマントラン、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。

【0064】

$-SO_2-$ 含有環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、たとえばア

ルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$-SO_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記一般式(3-1)~(3-4)で表される基が挙げられる。

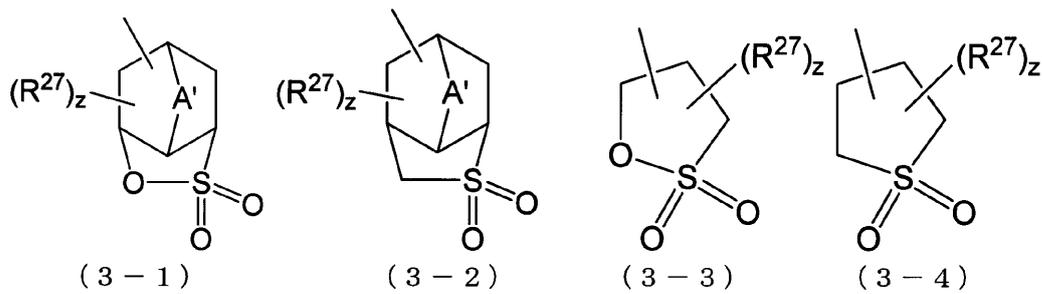
【0065】

10

20

30

【化 1 3】



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、z は 0 ~ 2 の整数であり、R²⁷ 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。]

【0066】

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

20

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

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

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

z は 0 ~ 2 のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

30

z が 2 である場合、複数の R²⁷ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

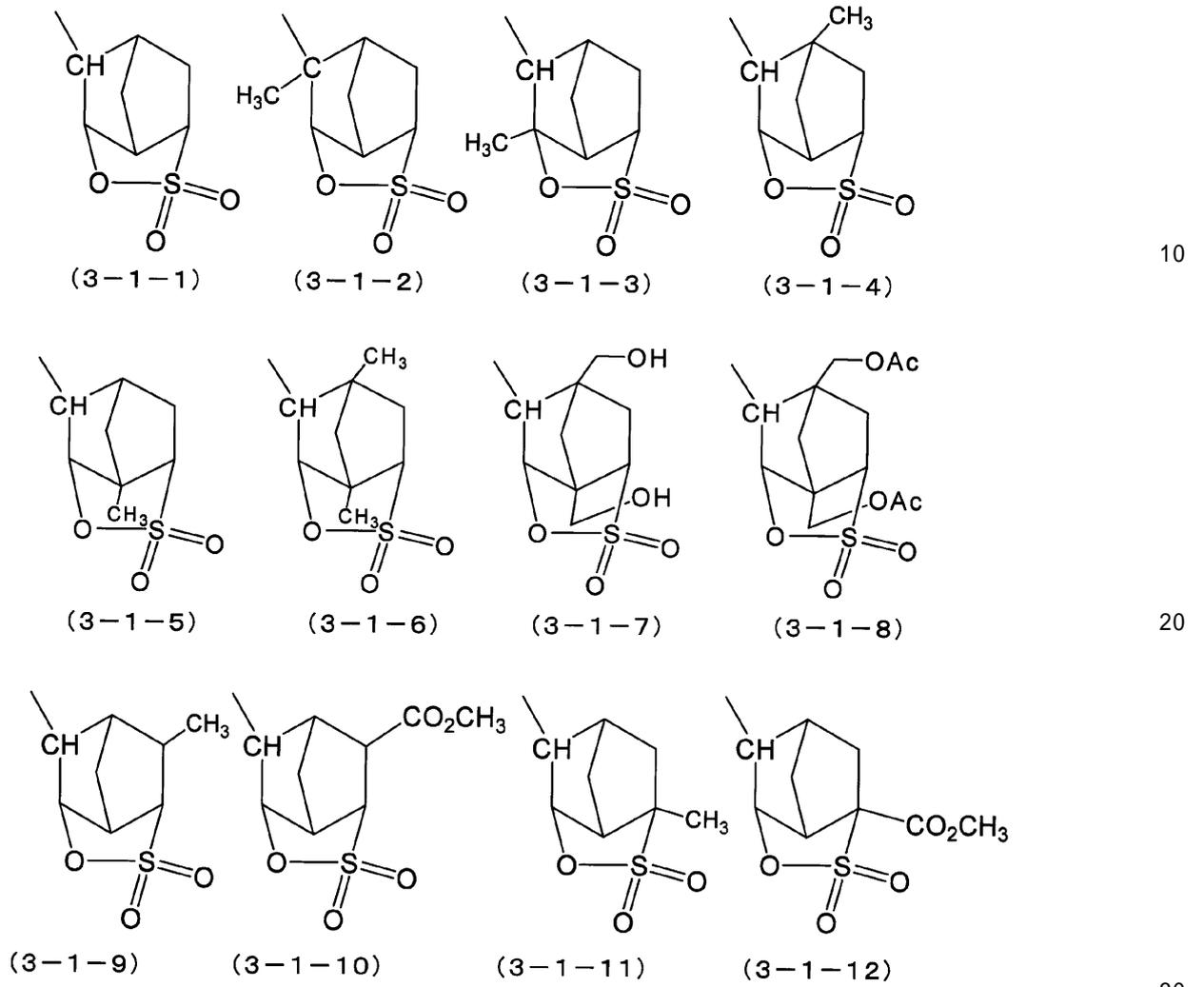
R²⁷ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ、前記で-SO₂-含有環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、-COOR^{''}、-OC(=O)R^{''}、ヒドロキシアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

【0067】

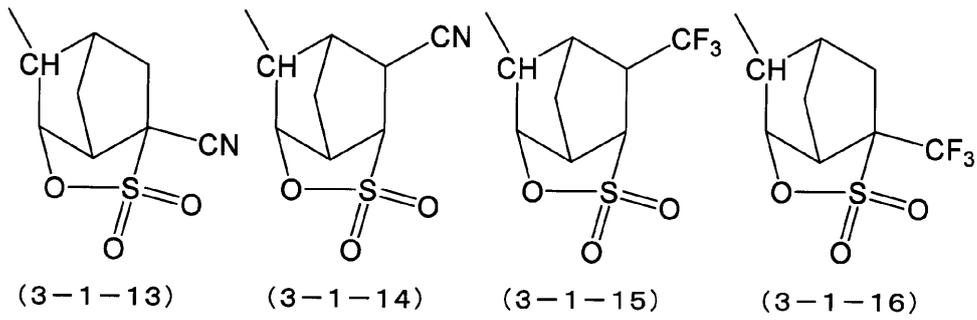
40

【化 1 4】

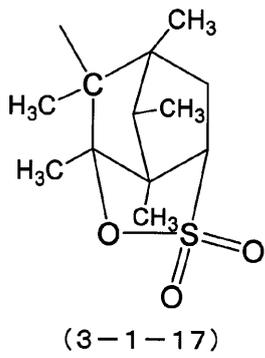


【 0 0 6 8 】

【化 1 5】



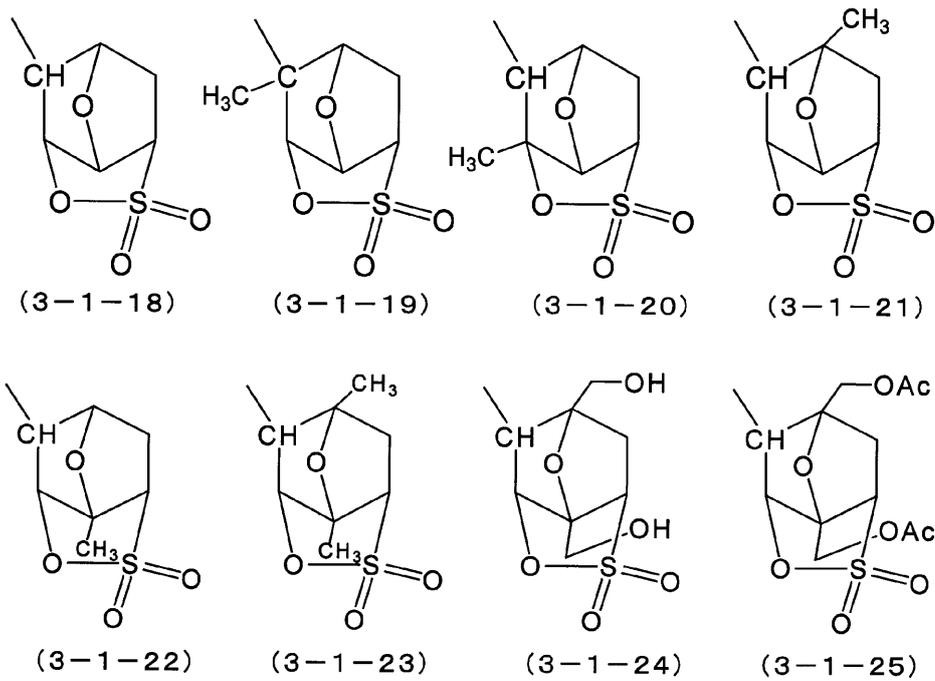
10



20

【 0 0 6 9 】

【化 1 6】

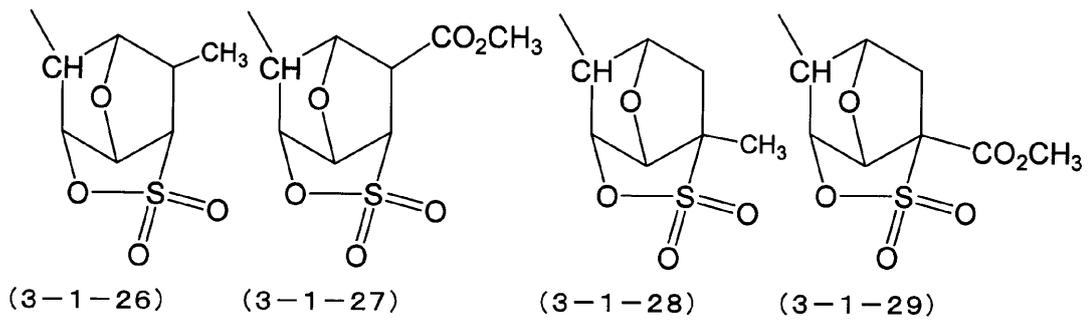


30

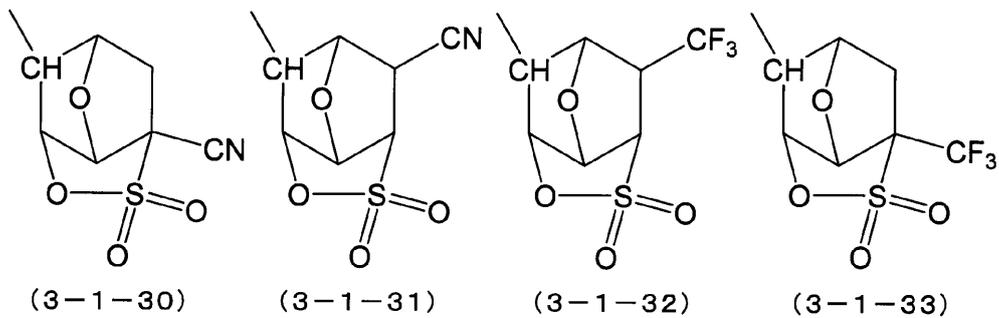
40

【 0 0 7 0 】

【化17】



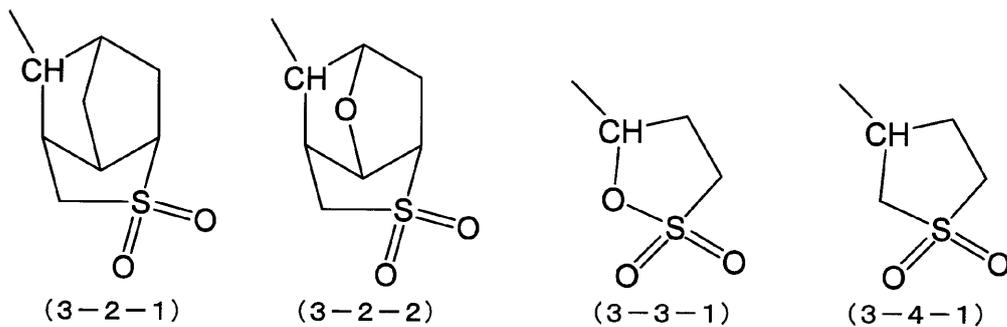
10



20

【0071】

【化18】



30

【0072】

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

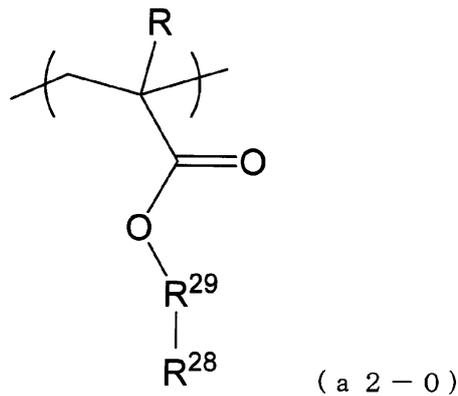
40

【0073】

構成単位(a2^S)の例として、より具体的には、下記一般式(a2-0)で表される構成単位が挙げられる。

【0074】

【化 19】



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^{28} は -SO₂- 含有環式基であり、 R^{29} は単結合または 2 価の連結基である。]

【0075】

式 (a 2 - 0) 中、R は前記と同様である。

R^{28} は、前記で挙げた -SO₂- 含有環式基と同様である。

20

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

R^{29} における 2 価の連結基としては、特に限定されず、たとえば、前記式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y^{22} の 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。それらの中でも、アルキレン基、またはエステル結合 (-C(=O)-O-) を含むものが好ましい。

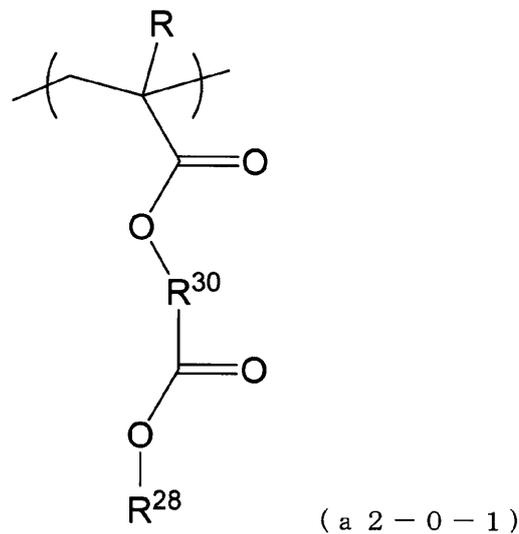
該アルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。具体的には、前記 Y^{22} における脂肪族炭化水素基として挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

エステル結合を含む 2 価の連結基としては、特に、一般式： - R^{30} -C(=O)-O- [式中、 R^{30} は 2 価の連結基である。] で表される基が好ましい。すなわち、構成単位 (a 2⁵) は、下記一般式 (a 2 - 0 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。

30

【0076】

【化 2 0】



10

[式中、R および R^{28} はそれぞれ前記と同様であり、 R^{30} は 2 価の連結基である。]

20

【 0 0 7 7】

R^{30} としては、特に限定されず、たとえば、前記式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y^{22} の 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

R^{30} の 2 価の連結基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、またはヘテロ原子を含む 2 価の連結基が好ましい。

該直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基としては、前記 Y^{22} の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、環状の脂肪族炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基と同様のものが挙げられる。

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

30

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

分岐鎖状のアルキレン基としては、アルキルメチレン基またはアルキルエチレン基が好ましく、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CH_3)_2CH_2-$ が特に好ましい。

酸素原子を含む 2 価の連結基としては、エーテル結合またはエステル結合を含む 2 価の連結基が好ましく、前記式 $-A-O-B-$ 、 $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ または $-A-O-C(=O)-B-$ で表される基がより好ましい。

なかでも、式 $-A-O-C(=O)-B-$ で表される基が好ましく、 $-(CH_2)_{c1}-C(=O)-O-(CH_2)_{d1}-$ で表される基が特に好ましい。 $c1$ は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。 $d1$ は 1 ~ 5 の整数であり、1 または 2 が好ましい。

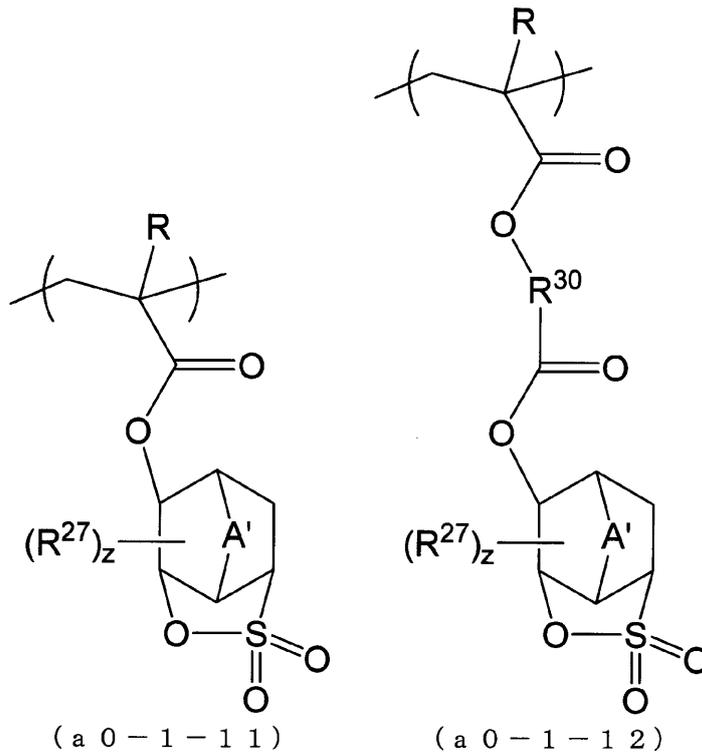
40

【 0 0 7 8】

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

【 0 0 7 9】

【化 2 1】



10

20

[式中、R、A'、R²⁷、z および R³⁰ はそれぞれ前記と同じである。]

【0080】

式(a0-1-11)中、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い。

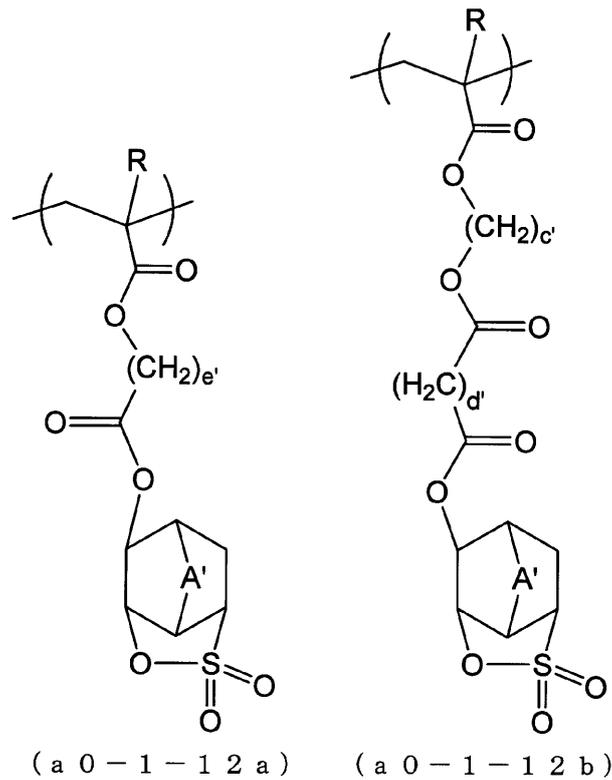
R³⁰としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、または酸素原子を含む2価の連結基が好ましい。R³⁰における直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基としては、それぞれ、前記で挙げた直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、酸素原子を含む2価の連結基と同様のものが挙げられる。

30

式(a0-1-12)で表される構成単位としては、特に、下記一般式(a0-1-12a)または(a0-1-12b)で表される構成単位が好ましい。

【0081】

【化 2 2】



10

20

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

【0082】

・構成単位 (a 2^L) :

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

30

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

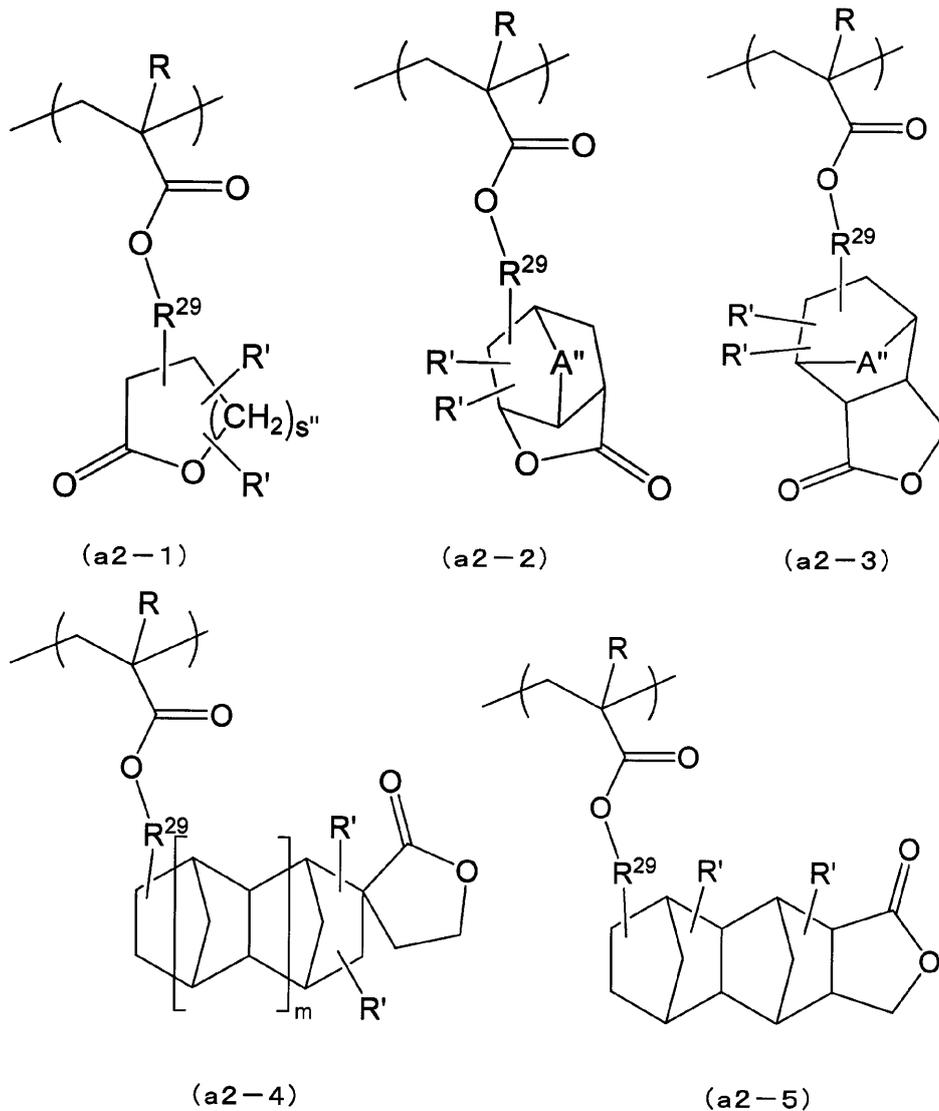
構成単位 (a 2^L) におけるラクトン環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4 ~ 6 員環ラクトンから水素原子を 1 つ除いた基、たとえば -プロピオノラクトンから水素原子を 1 つ除いた基、 -ブチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基、 -バレロラクトンから水素原子を 1 つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

40

構成単位 (a 2^L) の例としては、たとえば前記一般式 (a 2 - 0) 中の R^{2 8} をラクトン含有環式基で置換したものが挙げられ、より具体的には、下記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位が挙げられる。

【0083】

【化 2 3】



10

20

30

40

50

[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；R²⁹は単結合または2価の連結基であり、s''は0～2の整数であり；A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；mは0または1である。]

【0084】

一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは、前記同様である。

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''におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

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。

R²⁹ が環状のアルキル基の場合は、炭素数 3 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

A²⁹ としては、前記一般式 (3-1) 中の A²⁹ と同様のものが挙げられる。A²⁹ は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子 (-O-) または硫黄原子 (-S-) であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または -O- がより好ましい。炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、メチレン基またはジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

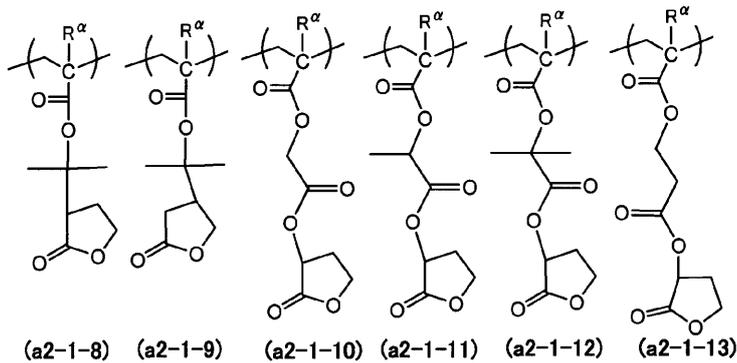
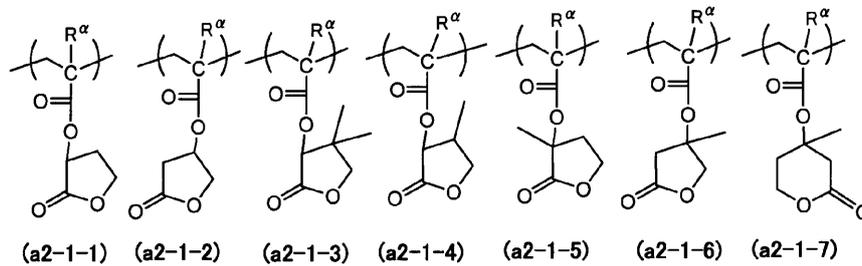
R²⁹ は、前記一般式 (a2-0) 中の R²⁹ と同様である。

式 (a2-1) 中、s²⁹ は 1 ~ 2 であることが好ましい。

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、R²⁹ 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。

【0085】

【化24】



【0086】

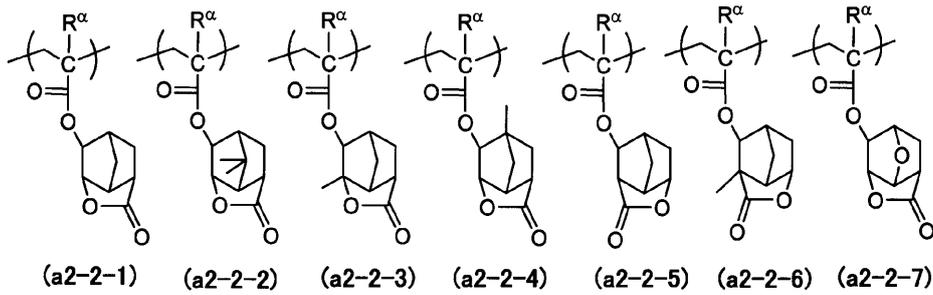
10

20

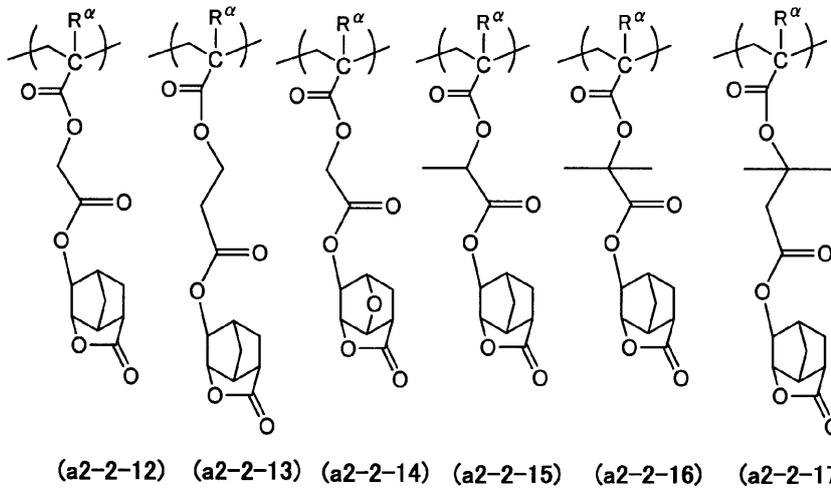
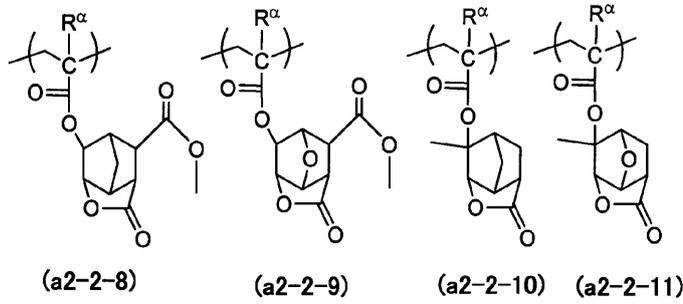
30

40

【化 2 5】



10

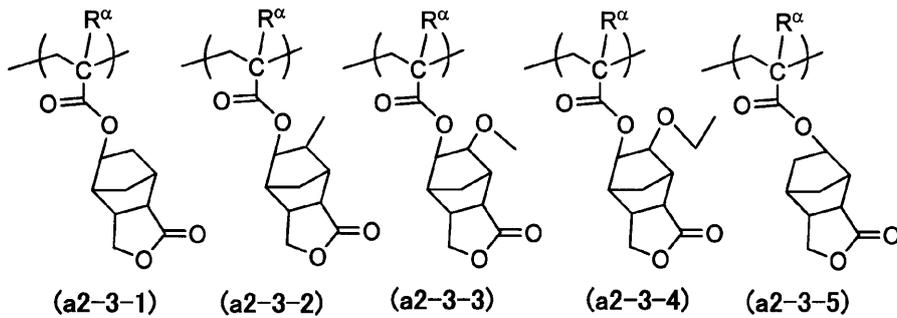


20

30

【 0 0 8 7 】

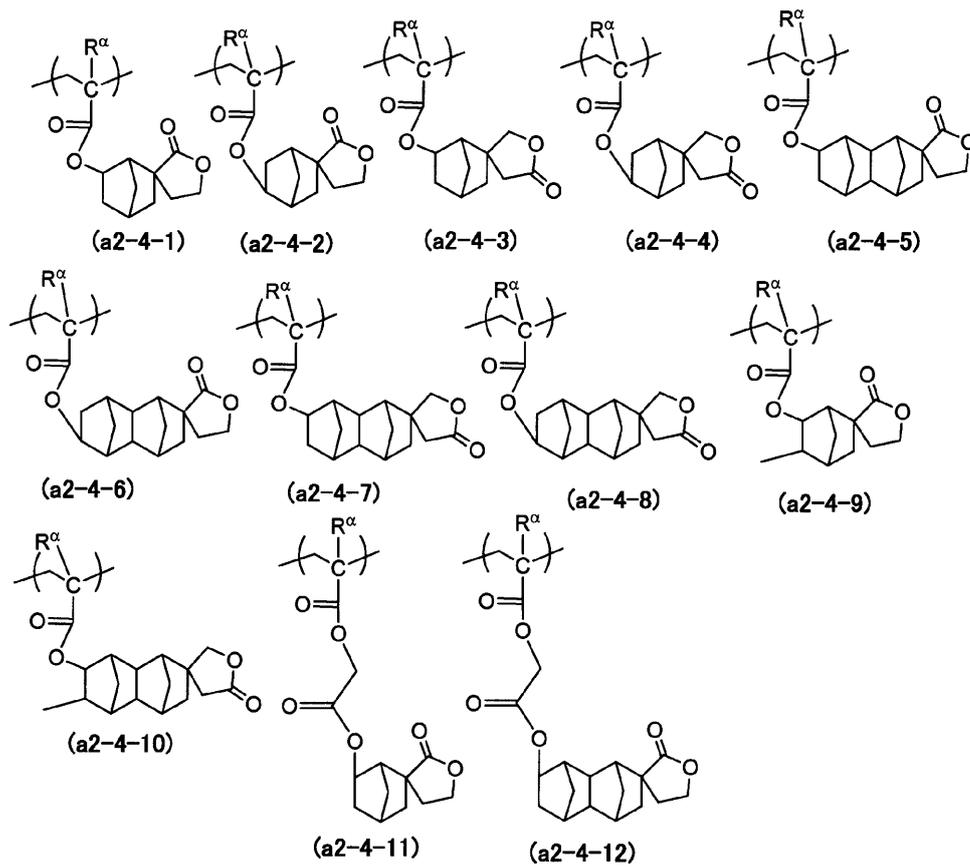
【化 2 6】



40

【 0 0 8 8 】

【化 2 7】

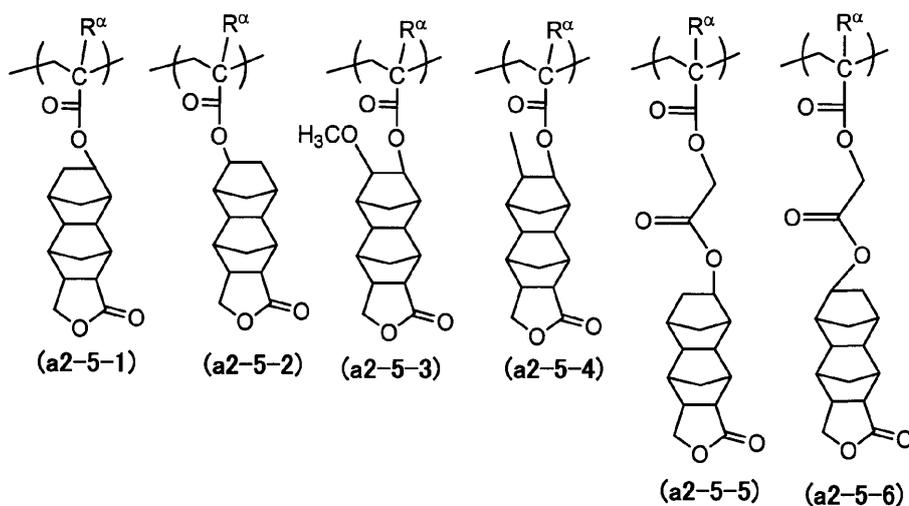


10

20

【 0 0 8 9】

【化 2 8】



30

40

【 0 0 9 0】

構成単位 (a 2^L) としては、前記一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましく、前記一般式 (a 2 - 1) または (a 2 - 3) で表される構成単位からなる群から選択される

50

少なくとも1種が特に好ましい。

なかでも、前記式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-2-12)、(a2-2-14)、(a2-3-1)、(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種が好ましい。

【0091】

(A1)成分において、構成単位(a2)としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。たとえば構成単位(a2)として、構成単位(a2^S)のみを用いてもよく、構成単位(a2^L)のみを用いてもよく、それらを併用してもよい。また、構成単位(a2^S)または構成単位(a2^L)として、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。

10

なかでも、構成単位(a2)としては、構成単位(a2^L)を用いることが好ましい。

【0092】

(A1)成分が構成単位(a2)を含有する場合、(A1)成分中の構成単位(a2)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~80モル%であることが好ましく、10~70モル%であることがより好ましく、10~65モル%であることがさらに好ましく、10~60モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、DOF、CDU等の種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

20

【0093】

(構成単位(a3))

構成単位(a3)は、上記構成単位(a5)に該当せず、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与する。

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

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基(好ましくはアルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。

30

該多環式基としては、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該多環式基の炭素数は7~30であることが好ましい。

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

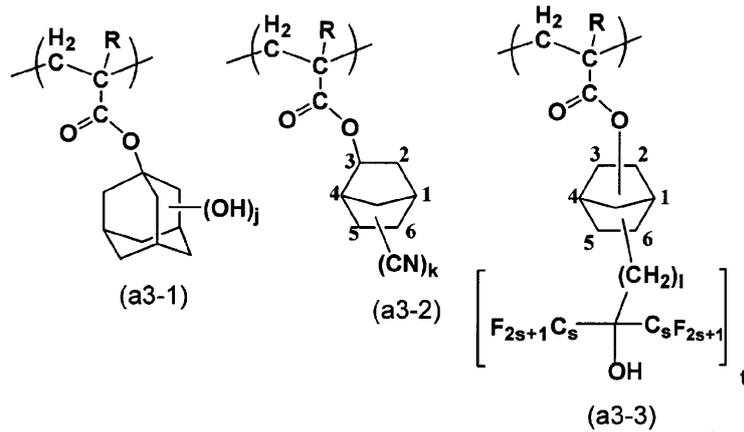
40

【0094】

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、下記式(a3-2)で表される構成単位、下記式(a3-3)で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【0095】

【化 2 9】



10

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

【0096】

式(a3-1)中、jは1または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。

20

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

【0097】

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。

【0098】

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または6位に結合していることが好ましい。

30

【0099】

構成単位(a3)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)成分が構成単位(a3)を含有する場合、(A1)成分が構成単位(a3)を含有する場合、(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、1～50モル%であることが好ましく、3～45モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

40

【0100】

(構成単位(a6))

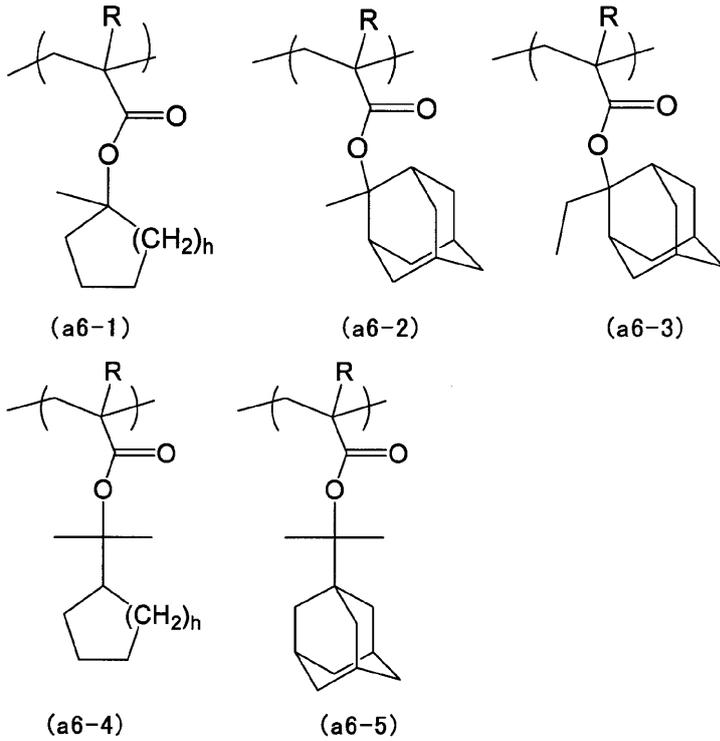
さらに、本発明のレジスト組成物は、上記構成単位(a1)に該当せず、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位(a6)を、本発明の効果を阻害しない範囲において含有していてもよい。構成単位(a6)としては上記構成単位(a1)に該当しない限りは特に限定されるものではない。

構成単位(a6)として、より具体的には、下記式(a6-1)～(a6-5)で表される構成単位が好ましい。式中、R、R¹⁷、R¹⁸、hは前記同様である。

【0101】

50

【化30】



10

20

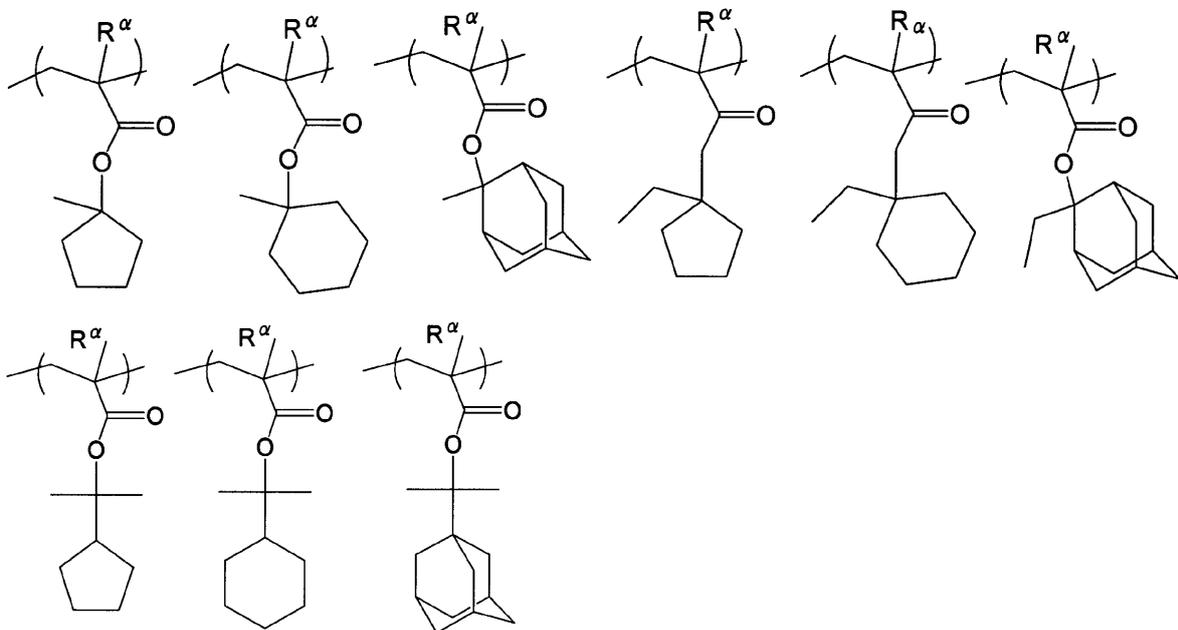
[R、R¹⁷、R¹⁸、hは前記同様である。]

【0102】

以下に、上記式(a6-1)~(a6-5)で表される構成単位的具体例を示す。
以下の各式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0103】

【化31】



30

40

【0104】

50

(A1)成分において、構成単位(a6)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。

(A1)成分が構成単位(a6)を含有する場合、(A1)成分を構成する全構成単位に対し、5~40モル%が好ましく、10~40モル%がより好ましく、15~40モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0105】

(その他の構成単位)

(A1)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位(a1)~(a3)、(a5)、(a6)以外の他の構成単位(以下、構成単位(a4)という。)を含んでいてもよい。

構成単位(a4)は、上述の構成単位(a1)~(a3)、(a5)、(a6)に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

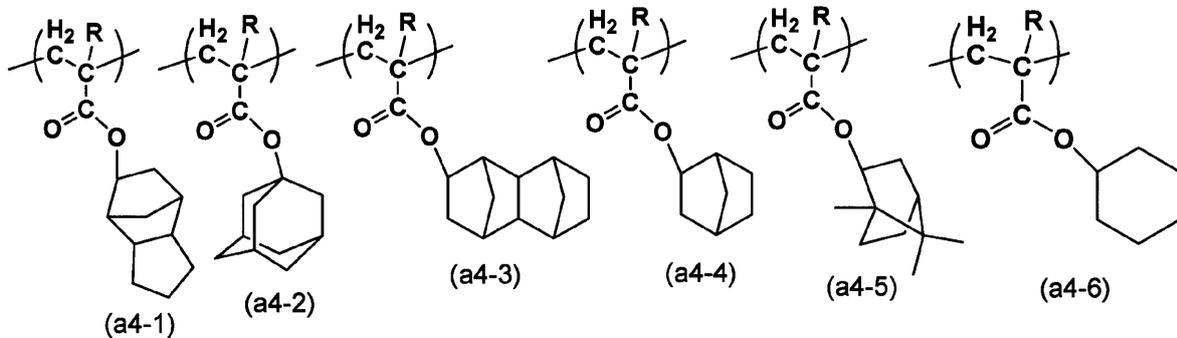
構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族多環式基を含み、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位、スチレン単量体、ビニルナフタレン単量体から誘導される構成単位などが好ましい。該多環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)~(a4-6)の構造のものを例示することができる。

【0106】

【化32】



[式中、Rは前記と同じである。]

【0107】

構成単位(a4)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。

(A1)成分が構成単位(a4)を含有する場合、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、1~20モル%が好ましく、1~15モル

%がより好ましく、1～10モル%がさらに好ましい。

【0108】

(A1)成分は、構成単位(a1)及び(a5)を含有する共重合体である。

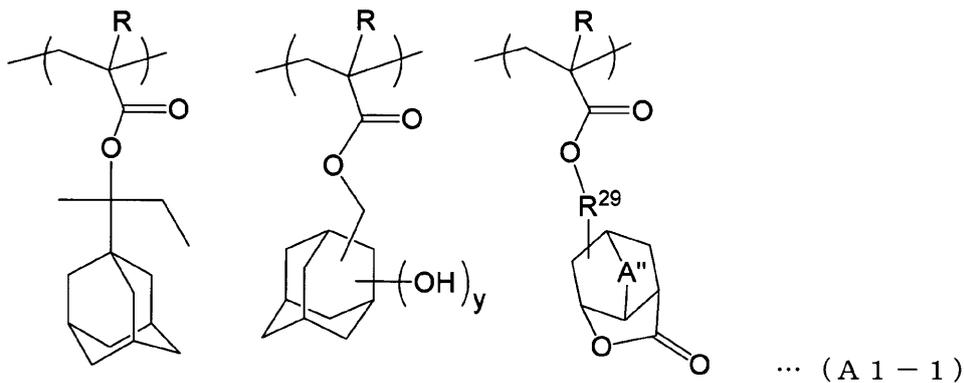
かかる共重合体としては、たとえば、構成単位(a1)、(a5)及び構成単位(a2)からなる共重合体；構成単位(a1)、(a5)及び(a6)からなる共重合体；構成単位(a1)、(a5)、(a2)及び(a3)からなる共重合体等が例示できる。

本発明において、(A1)成分としては、特に下記一般式(A1-1)～(A1-11)に示す構成単位の組み合わせを含むものが好ましい。下記一般式中、R、y、R²⁹、A''、s''、h、R¹⁷、R¹⁸はそれぞれ前記と同じであり、式中に複数あるRはそれぞれ同じであっても異なってもよい。

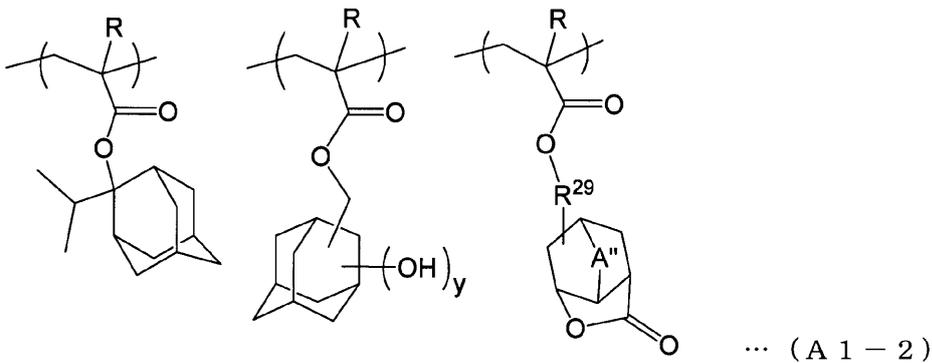
10

【0109】

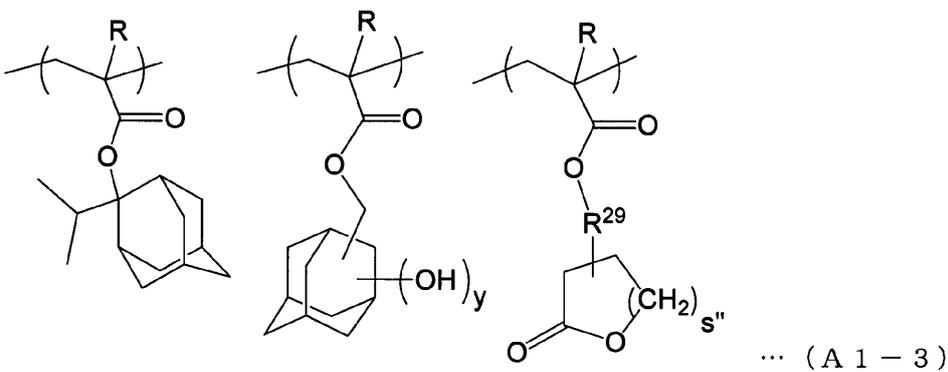
【化33】



20



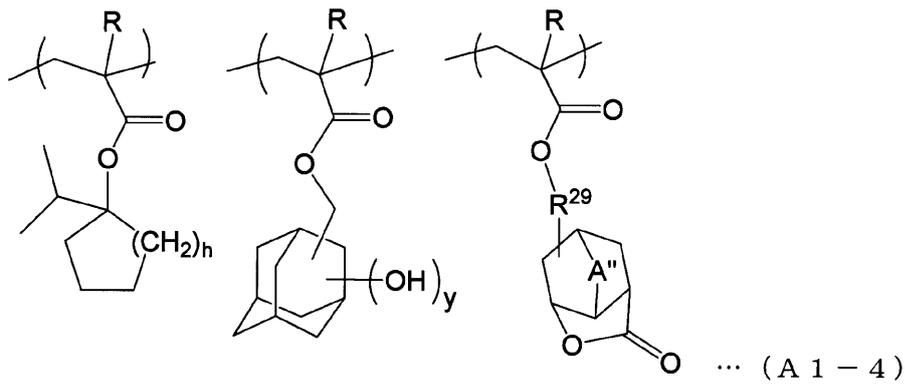
30



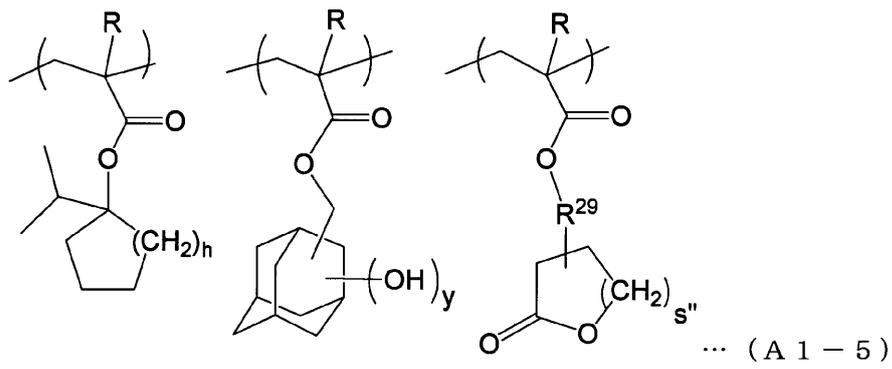
40

【0110】

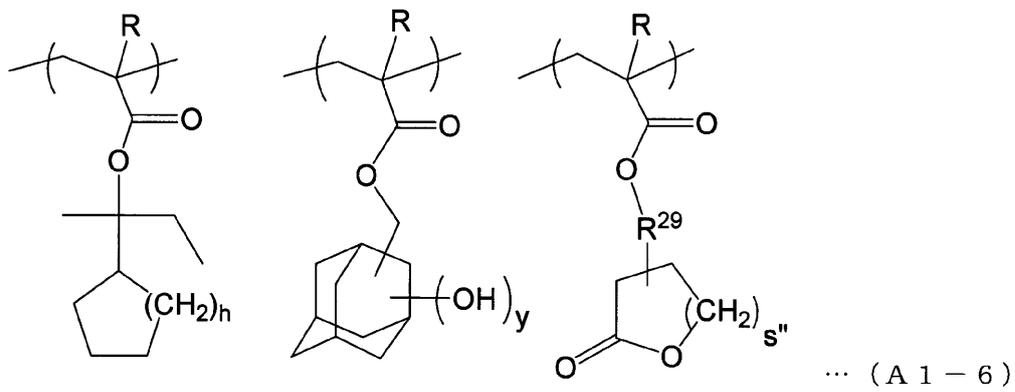
【化 3 4】



10



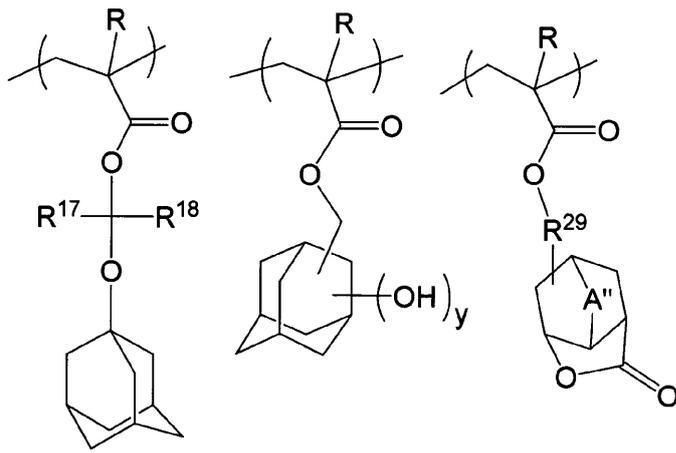
20



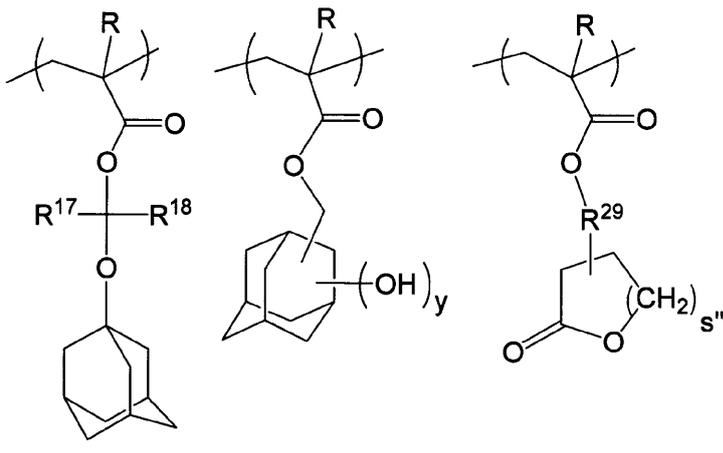
30

【 0 1 1 1 】

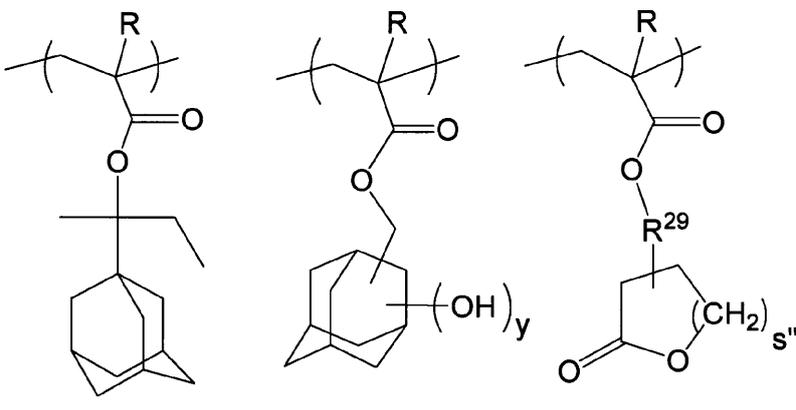
【化 3 5】



10



20

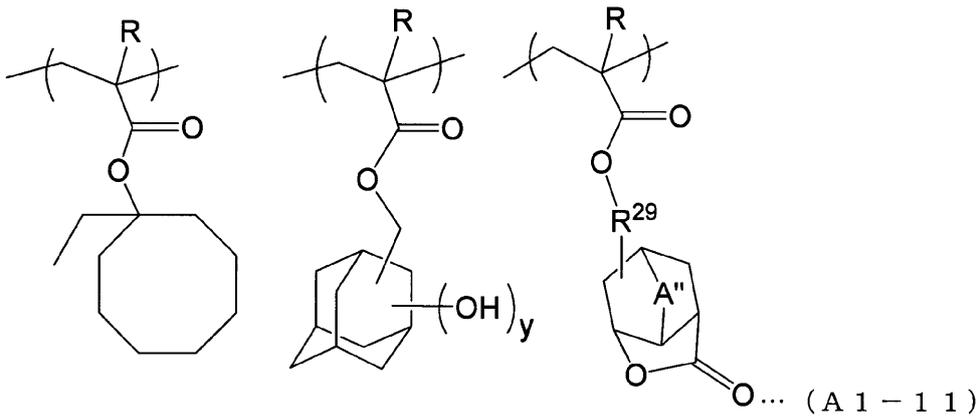
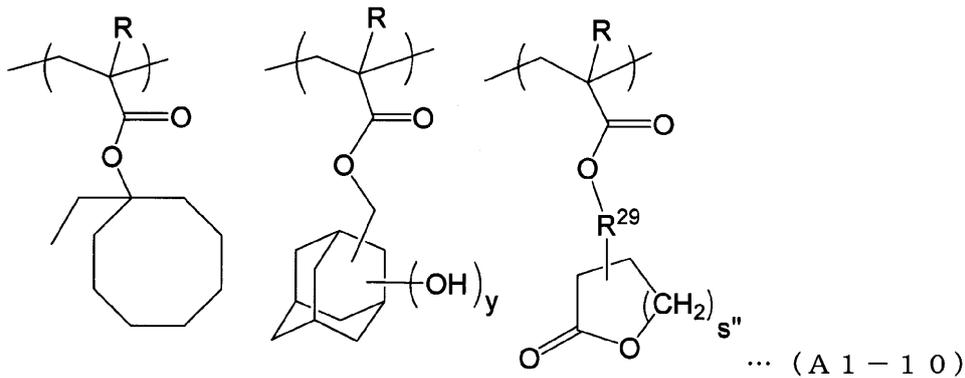


30

40

【 0 1 1 2 】

【化 3 6】



【 0 1 1 3 】

(A 1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、10000 ~ 50000 が好ましく、15000 ~ 30000 がより好ましく、25000 ~ 20000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

30

また、(A 1) 成分の分散度 (Mw / Mn) は、特に限定されるものではなく、1.0 ~ 5.0 が好ましく、1.0 ~ 3.0 がより好ましく、1.2 ~ 2.5 が最も好ましい。なお、Mn は数平均分子量を示す。

【 0 1 1 4 】

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

40

(A) 成分中の (A 1) 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、リソグラフィー特性等の効果が向上する。

【 0 1 1 5 】

〔 (A 2) 成分 〕

本発明のレジスト組成物は、(A) 成分として、前記 (A 1) 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変化する基材成分 (以下「(A 2) 成分」という。) を含有してもよい。

(A 2) 成分としては、分子量が500以上2500未満であって、上述の (A 1) 成

50

分の説明で例示したような酸解離性基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性基で置換されたものが挙げられる。

(A2)成分は、たとえば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2~6核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。特に、トリフェニルメタン骨格を2~6個有するフェノール化合物が、解像性、LWRに優れることから好ましい。

酸解離性基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

(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用いてもよい。

【0116】

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

上記のなかでも、(A)成分としては、(A1)成分を含有することが好ましい。

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。

【0117】

<(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(ビスルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

オニウム塩系酸発生剤として、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。

【0118】

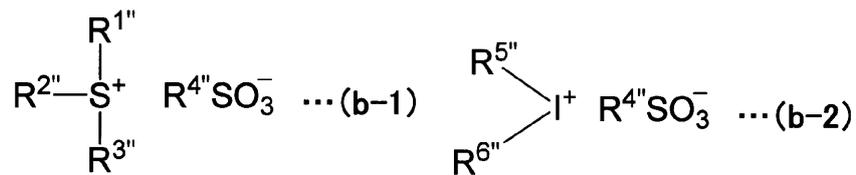
10

20

30

40

【化 3 7】



10

[式中、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ 、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式 (b - 1) における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $R^{4''}$ は、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； $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表し、 $R^{5''} \sim R^{6''}$ のうち少なくとも 1 つはアリール基を表す。]

【0119】

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

20

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

【0120】

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

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

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

30

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、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。

【0121】

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

40

【0122】

式 (b - 1) における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、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 $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか 2 つが相互に結合して式中のイ

50

オウ原子と共に環を形成する場合、残りの1つは、アリール基であることが好ましい。前記アリール基は、前記R¹”～R³”のアリール基と同様のものが挙げられる。

【0123】

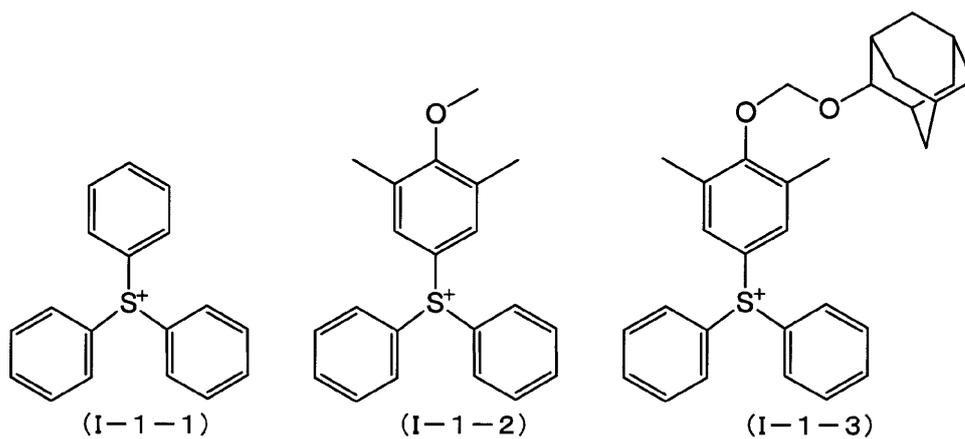
式(b-1)で表される化合物のカチオン部として、好ましいものとしては、下記式(I-1-1)～(I-1-10)で表されるカチオン部が挙げられる。これらの中でも、式(I-1-1)～(I-1-8)で表されるカチオン部等の、トリフェニルメタン骨格を有するものが好ましい。

下記式(I-1-9)～(I-1-10)中、R⁹、R¹⁰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。

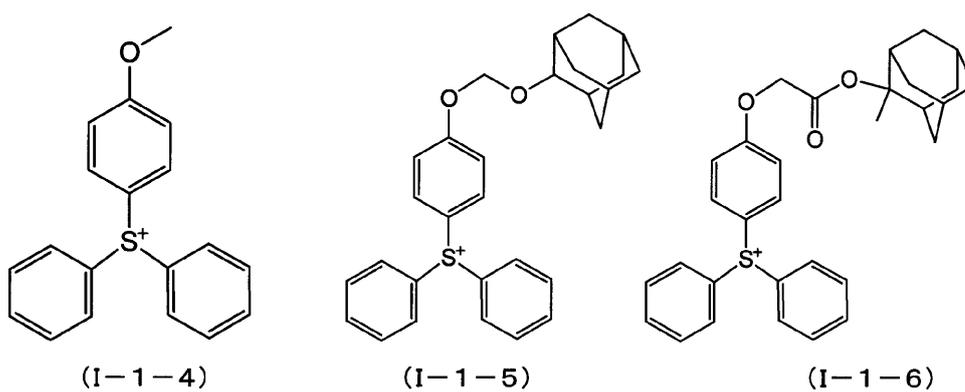
uは1～3の整数であり、1または2が最も好ましい。

【0124】

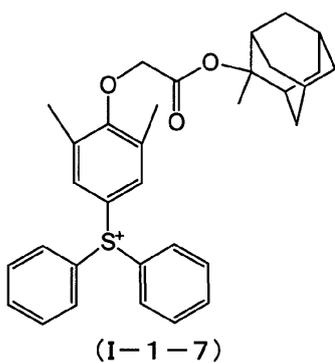
【化 3 8】



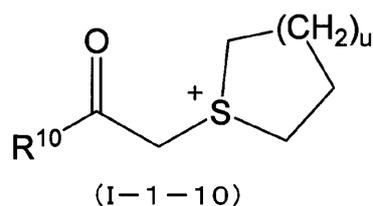
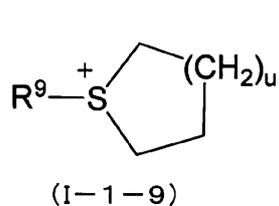
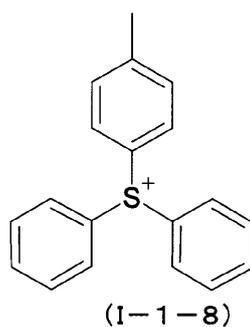
10



20



30



40

【 0 1 2 5】

R⁴ 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。

R⁴ におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであっても良い。

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

50

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。

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

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

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

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

前記 R⁴”において、「置換基を有していても良い」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。

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

【0126】

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 - Q¹ - [式中、Q¹ 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。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、R⁴”において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたもの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。

【0127】

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

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

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

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

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

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 [- CH₂ -]；- CH(CH₃) - 、- CH(CH₂CH₃) - 、- C(CH₃)₂ - 、- C(CH₃)(CH₂CH₃) - 、- C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃) - 、- C(CH₂CH₃)₂ - 等のアルキルメチレン基；エチレン基 [- CH₂CH₂ -]；- CH(CH₃)CH₂ - 、- CH(CH₃)CH(CH₃) - 、- C(CH₃)₂CH₂ - 、- CH(CH₂CH₃)CH₂ - 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（n-プロピレン基）[- CH₂CH₂CH₂ -]；- CH(CH₃)CH₂CH₂ - 、- CH₂CH(CH₃)CH₂ - 等のア

10

20

30

40

50

ルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 等が挙げられる。

Q¹としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

【0128】

X-Q¹-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(flourenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を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。

【0129】

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

10

20

30

40

50

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

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

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

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

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

【 0 1 3 0 】

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

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

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

【 0 1 3 1 】

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

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 3 2 】

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

具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基 ; 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が

10

20

30

40

50

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。

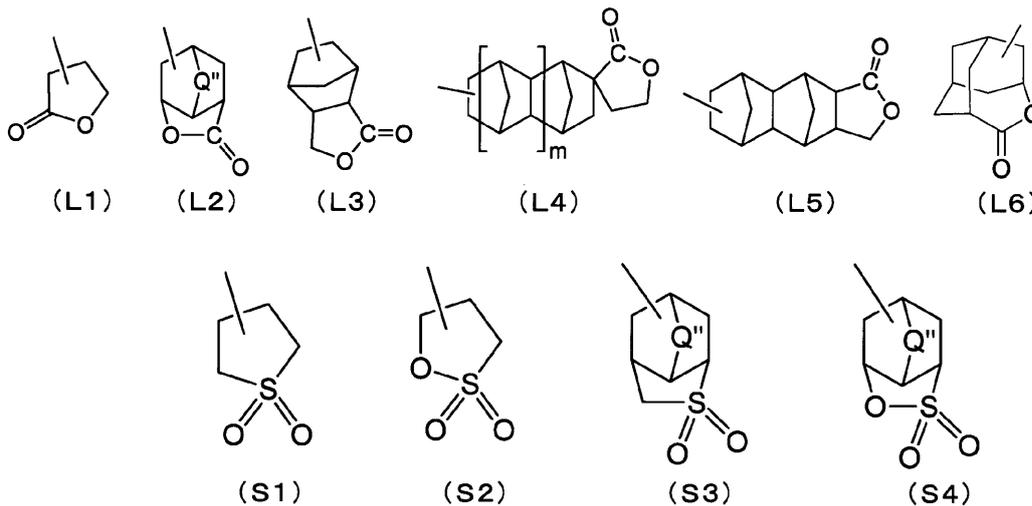
脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

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

10

【0133】

【化39】



20

30

[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。]

【0134】

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^{91} ~ R^{93} 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。

40

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。

【0135】

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。

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。

50

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)~(L6)、(S3)~(S4)等が好ましい。

【0136】

本発明において、R⁴”は、置換基としてX-Q¹-を有することが好ましい。この場合、R⁴”としては、X-Q¹-Y¹-[式中、Q¹およびXは前記と同じであり、Y¹は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1~4のフッ素化アルキレン基である。]で表される基が好ましい。

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

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

Y¹として、具体的には、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₃)-、-C(CF₃)₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CF(CF₃)CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)CF₂-、-CF(CF₃)CF(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF(CF₂CF₃)CF₂-、-CF(CF₂CF₂CF₃)-、-C(CF₃)(CF₂CF₃)-、-CHF-、-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂-、-CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₂CF₃)-、-C(CH₃)(CF₃)-、-CH₂CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂CF₂-、-CH(CF₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CF₃)CH₂-、-CH(CF₃)CH(CF₃)-、-C(CF₃)₂CH₂-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂-、-CH(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-等が挙げられる。

【0137】

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

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

【0138】

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。

【0139】

式(b-2)中、R⁵”~R⁶”は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。R⁵”~R⁶”のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。R⁵”~R⁶”のすべ

てが、アリール基であることが好ましい。

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

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

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

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

【 0 1 4 0 】

式 (b - 1)、(b - 2) で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4 - 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エ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エ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エ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エ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エニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート ; 1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフエ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

10

20

30

40

50

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、1 - アダマンタンスルホネート、2 - ノルボルナンスルホネート、d - カンファー - 10 - スルホネート等のアルキルスルホネート、ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート等の芳香族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。

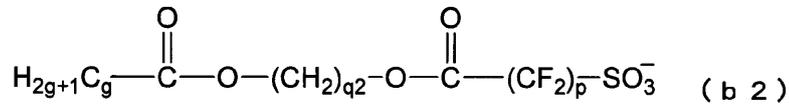
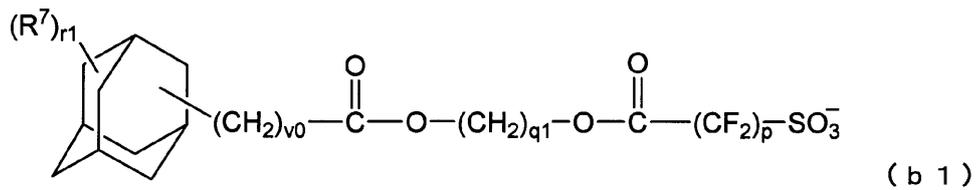
10

【0141】

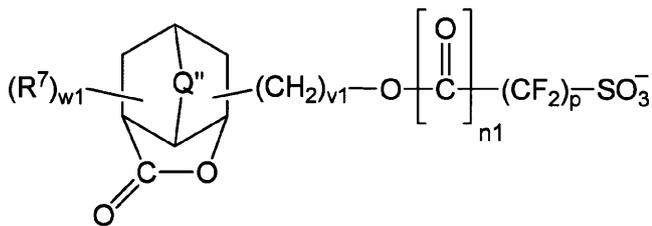
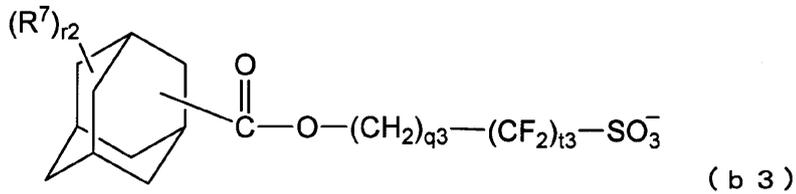
また、これらのオニウム塩のアニオン部を下記式 (b1) ~ (b8) のいずれかで表されるアニオン部に置き換えたオニウム塩も用いることができる。

【0142】

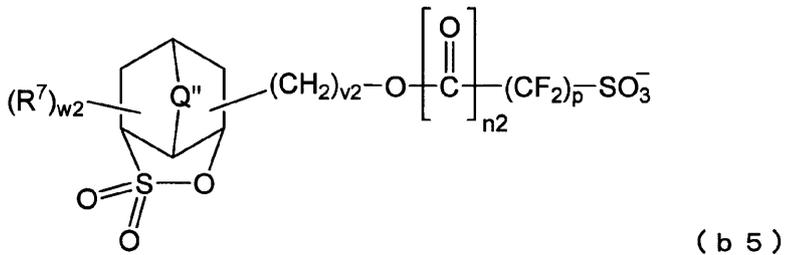
【化 4 0】



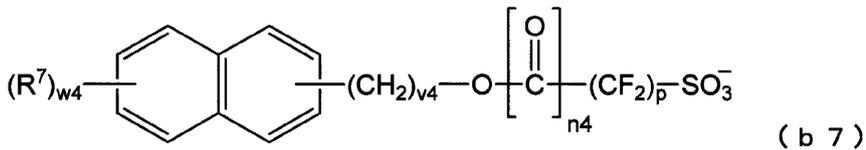
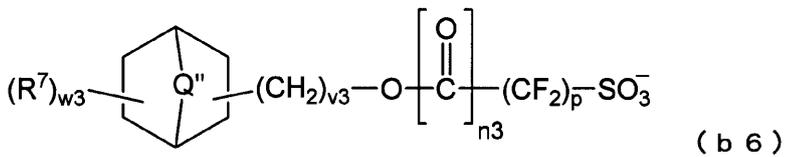
10



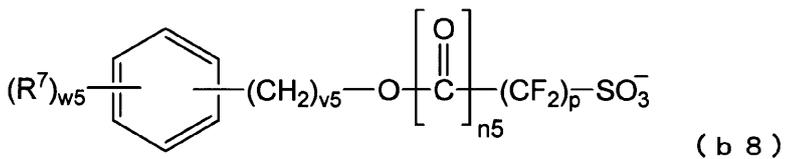
20



30



40



[式中、p は 1 ~ 3 の整数であり、q 1 ~ q 2 はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、q 3 は 1 ~ 1 2 の整数であり、t 3 は 1 ~ 3 の整数であり、r 1 ~ r 2 はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、g は 1 ~ 2 0 の整数であり、R 7 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 0 ~ v 5 はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、w 1 ~

50

w 5 はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、Q " は前記と同じである。]

【 0 1 4 3 】

R ⁷ 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 ⁷ に付された符号 (r 1 ~ r 2、w 1 ~ w 5) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R ⁷ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

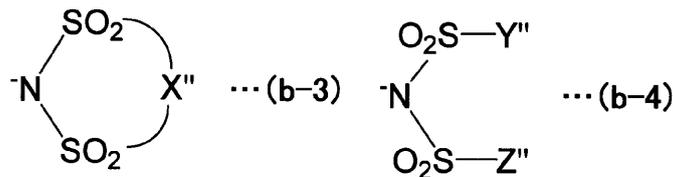
【 0 1 4 4 】

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)。

10

【 0 1 4 5 】

【 化 4 1 】



20

[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。]

【 0 1 4 6 】

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。

30

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

また、X " のアルキレン基または Y "、Z " のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また 200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。

該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは 70 ~ 100 %、さらに好ましくは 90 ~ 100 % であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

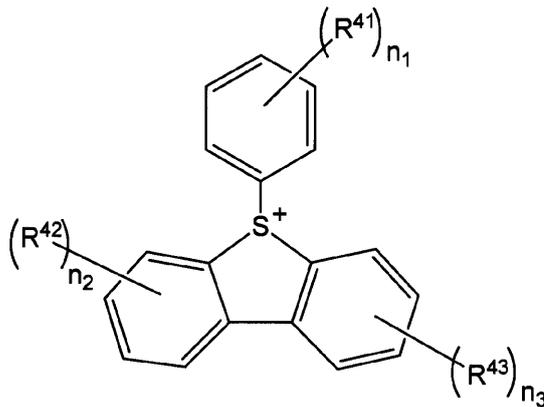
40

【 0 1 4 7 】

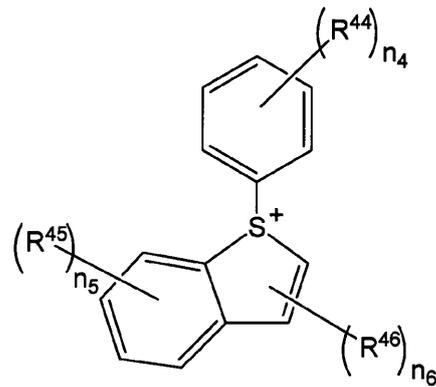
また、下記一般式 (b - 5) または (b - 6) で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

【 0 1 4 8 】

【化 4 2】



(b-5)



(b-6)

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。]

【 0 1 4 9 】

$R^{41} \sim R^{46}$ において、アルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は *tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

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

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

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

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

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

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

n_5 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。

n_6 は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 1 である。

【 0 1 5 0 】

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。

【 0 1 5 1 】

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。

【 0 1 5 2 】

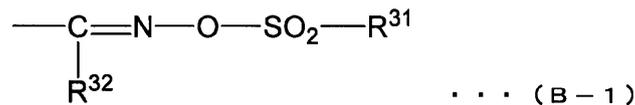
20

30

40

50

【化 4 3】



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

【0153】

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

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していても良い。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ー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。

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

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。

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

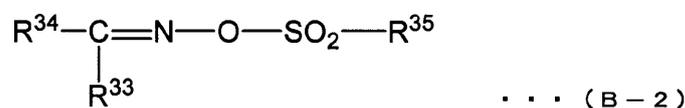
R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0154】

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。

【0155】

【化 4 4】

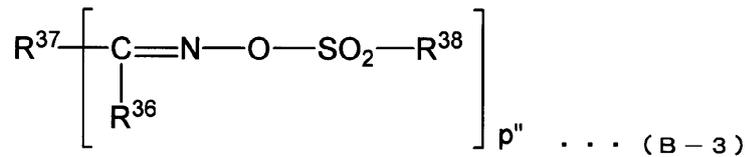


[式(B-2)中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化

アルキル基である。R³⁴ はアリール基である。R³⁵ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【0156】

【化45】



10

[式(B-3)中、R³⁶ はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁷ は2または3個の芳香族炭化水素基である。R³⁸ は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。p'' は2または3である。]

【0157】

前記一般式(B-2)において、R³³ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R³³ としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

20

R³³ におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

R³⁴ のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(flourenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

30

R³⁴ 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。

R³⁵ 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。

R³⁵ 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。

R³⁵ 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。

40

【0158】

前記一般式(B-3)において、R³⁶ 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R³³ の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R³⁷ の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記R³⁴ 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。

R³⁸ 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R³⁵ 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。

50

。

p ” は、好ましくは 2 である。

【 0 1 5 9 】

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

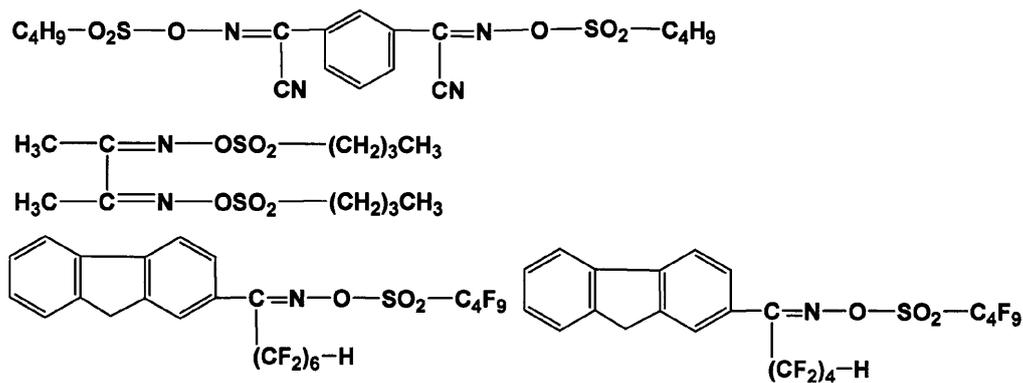
40

また、特開平 9 - 2 0 8 5 5 4 号公報 (段落 [0 0 1 2] ~ [0 0 1 4] の [化 1 8] ~ [化 1 9]) に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第 0 4 / 0 7 4 2 4 2 号パンフレット (6 5 ~ 8 6 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。

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 1 6 0 】

【化 4 6】



10

【0161】

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。

20

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ができる。

30

【0162】

(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。

40

【0163】

<任意成分・(D)成分>

本発明のレジスト組成物においては、任意の成分として、さらに、含窒素有機化合物成分(D)(以下「(D)成分」という。)を含有することが好ましい。

この(D)成分は、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よい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

50

脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～12であることが好ましい。

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

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

10

【0164】

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。

20

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。

【0165】

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

30

【0166】

また、(D)成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

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

40

【0167】

(D)成分は、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。

【0168】

<(E)成分>

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、有機カルボン酸、並びにリンのオキソ酸及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

50

ることができる。

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

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

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

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

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

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

(E) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(E) 成分としては、有機カルボン酸が好ましく、サリチル酸が特に好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当たり 0 . 01 ~ 5 . 0 質量部の割合で用いられる。

【 0 1 6 9 】

< (S) 成分 >

レジスト組成物は、レジスト組成物に配合される成分を有機溶剤（以下「(S) 成分」という。）に溶解させて製造することができる。

(S) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることが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。

(S) 成分は、たとえば、
 - ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、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、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

【 0 1 7 0 】

(S) 成分は、単独で用いてもよく、2 種以上の混合溶剤として用いてもよい。

なかでも、
 - ブチロラクトン、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)、乳酸エチル (E L) が好ましい。

また、P G M E A 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く、1：9～9：1の範囲内とすることが好ましく、2：8～8：2の範囲内とすることがより好ましい。

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、前者と後者との質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

さらに、(S)成分として、その他には、PGMEAとシクロヘキサノンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、質量比が好ましくはPGMEA：シクロヘキサノン=95～5：10～90とされる。

【0171】

本発明によれば、リソグラフィ特性やパターン形状に優れ、且つ、高感度なレジストパターンを形成できるレジスト組成物が得られる。上記効果が得られる理由は明らかではないが、以下のような理由が考えられる。

本発明の構成単位(a1)が有する酸分解性基は、該酸分解性基を分解させるための活性化エネルギーが100kJ/mol以下と比較的低いため、低エネルギーで酸分解性基を分解させ、構成単位(a1)及び(A1)成分の極性及び現像液への溶解性を変化させることができる。通常、酸分解性基を均一に分解させることを目的として、酸発生剤から発生した酸を拡散させる露光後加熱(PEB)が行われるが、上記の様に本発明の構成単位(a1)が有する酸分解性基は低エネルギーで分解するため、PEBにおいて過剰に酸を拡散させ、酸分解性基と酸とを多く接触させる必要性がない。そのため、本発明のレジスト組成物はPEB工程における時間や温度の自由度が高くなり、より酸の拡散を制御することができると考えられる。

また、本発明の構成単位(a5)は、 $-C(=O)-O-$ の酸素原子($-O-$)とアダマンチル基との間に連結基(メチレン基)を有していることで、従来汎用の3-ヒドロキシ-1-アダマンチル-(メタ)アクリレートから誘導される構成単位よりも、その末端の水酸基が樹脂中で動きやすい状態となっており、水酸基の自由度が高い。この樹脂中の水酸基は、酸発生剤から発生した酸を一時的に保持して樹脂中の酸分解性基へ酸を接触させる酸のキャリアとして働くと考えられる。つまり、本発明の構成単位(a5)中の水酸基の自由度が高いことに起因して、構成単位(a1)等の有する酸分解性基の分解がより促進される。そのため、上記構成単位(a1)の効果と同様に、PEB工程における時間や温度の自由度が高くなり、より酸の拡散を制御することができると考えられる。

本発明のレジスト組成物は、上記の様に構成単位(a1)と構成単位(a5)との双方で酸の拡散をより相乗的に制御することができる。酸拡散制御により、酸が露光部から未露光部へ過剰に拡散することがないため、パターン形状が良好となり、且つ、ラフネス(LWR)等のリソグラフィ特性が向上する。

また、(A1)成分は、当該構成単位(a5)が前記連結基(メチレン基)を有していることで、従来汎用の3-ヒドロキシ-1-アダマンチル-(メタ)アクリレートから誘導される構成単位を有するものに比べて、ガラス転移点(Tg)が低くなっていると考えられる。通常、酸の拡散を抑制すると、感度は遅くなる傾向にある。しかしながら、構成単位(a5)を用いることで、上記のように酸の拡散抑制の効果が高まる一方、ガラス転移点低下の効果により高感度化が図られ、工業生産に適したレジスト組成物になると考えられる。

【0172】

レジストパターン形成方法

上記のようなレジスト組成物を用いて、例えば、以下のようなレジストパターン形成方法により、レジストパターンを形成することができる。

まず支持体上に、前記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150の温

10

20

30

40

50

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、これに例えば電子線描画機などにより、電子線（EB）を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いで、これを現像処理する。

アルカリ現像プロセスの場合は、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）水溶液を用いてアルカリ現像処理を行う。

また、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を用いて現像処理を行う。この有機溶剤としては、（A）成分（露光前の（A）成分）を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられ、なかでもエステル系溶剤が好ましい。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。上記の様に本発明のレジスト組成物は、コンタクトホールパターン形成において重用される溶剤現像プロセス用ネガ型レジスト組成物とした際に、該コンタクトホールパターンが逆テーパ状となることを効果的に防ぐことができるため、溶剤現像プロセスにおいて用いられることが好ましい。

現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。アルカリ現像プロセス後の場合は純水を用いた水リンスが好ましい。溶剤現像プロセス後の場合は、上記で挙げた有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

その後は乾燥を行う。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。

【0173】

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。

【0174】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。

本発明のレジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EB又はEUVに対してより有効であり、ArFエキシマレーザーに対して特に有効である。

【0175】

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

液浸露光では、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズとウェーハ上のレジスト膜との間の部分を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られたレジスト膜と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒（液浸媒体）で満たし、その状態で、所望のマスクパターンを介して露光（浸漬露光）することによって実施できる。

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

10

20

30

40

50

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

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

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

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。

【実施例】

【0176】

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。

【0177】

[合成例1・高分子化合物(16)の製造]

温度計、還流管を繋いだ3つ口フラスコに、30g(109mmol)のモノマー(1)、18g(71mmol)のモノマー(2)、15g(88mmol)のモノマー(3)を、80gのメチルエチルケトン(MEK)に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)を4g添加し溶解させた。

これを80に加熱した40gのMEKに、窒素雰囲気下、4時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を1時間過熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

得られた反応重合液を大量のメタノールに滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体をろ別、メタノール及びヘプタンにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物(16)を42g得た。

この高分子化合物(16)についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は7100であり、分子量分散度(Mw/Mn)は1.62であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600MHz ^{13}C -NMR)により求められた共重合組成比は(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1/m/n=34.9/25.2/39.9であった。

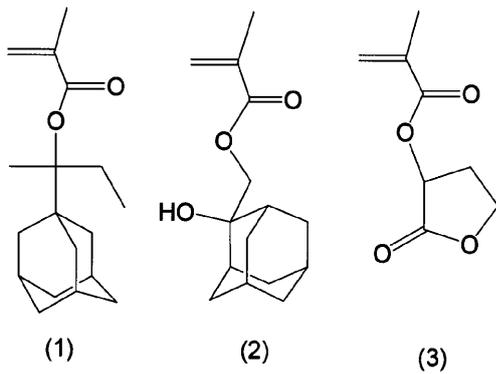
【0178】

10

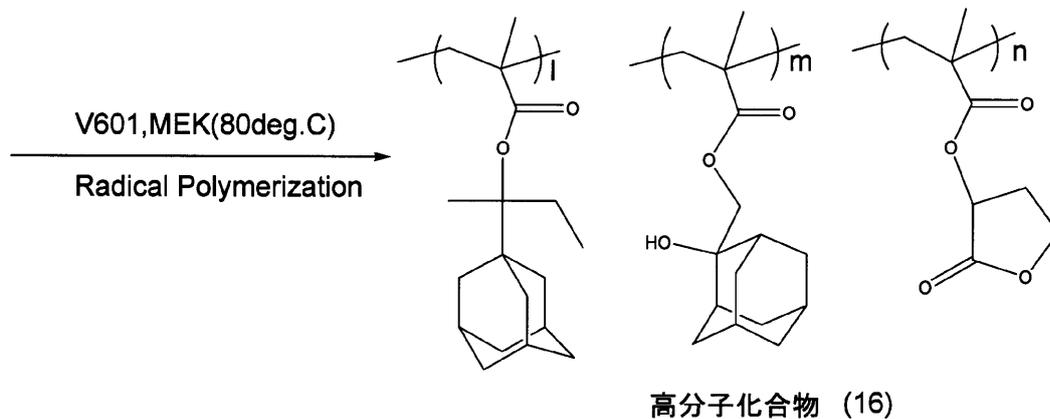
20

30

【化 4 7】



10



20

【 0 1 7 9 】

[合成例 2 ~ 18・高分子化合物(1) ~ (15)、(17) ~ (18)の製造]

高分子化合物(1) ~ (15)、(17) ~ (18)は、各高分子化合物を構成する構成単位を誘導する下記化合物(モノマー)(1) ~ (14)を表1に示すモル比で用いた以外は、上記合成例1と同様にして製造した。なお、モル比は四捨五入して記載した。得られた高分子化合物(1) ~ (15)、(17) ~ (18)の質量平均分子量(Mw)及び分子量分散量(Mw/Mn)を表1に併記する。

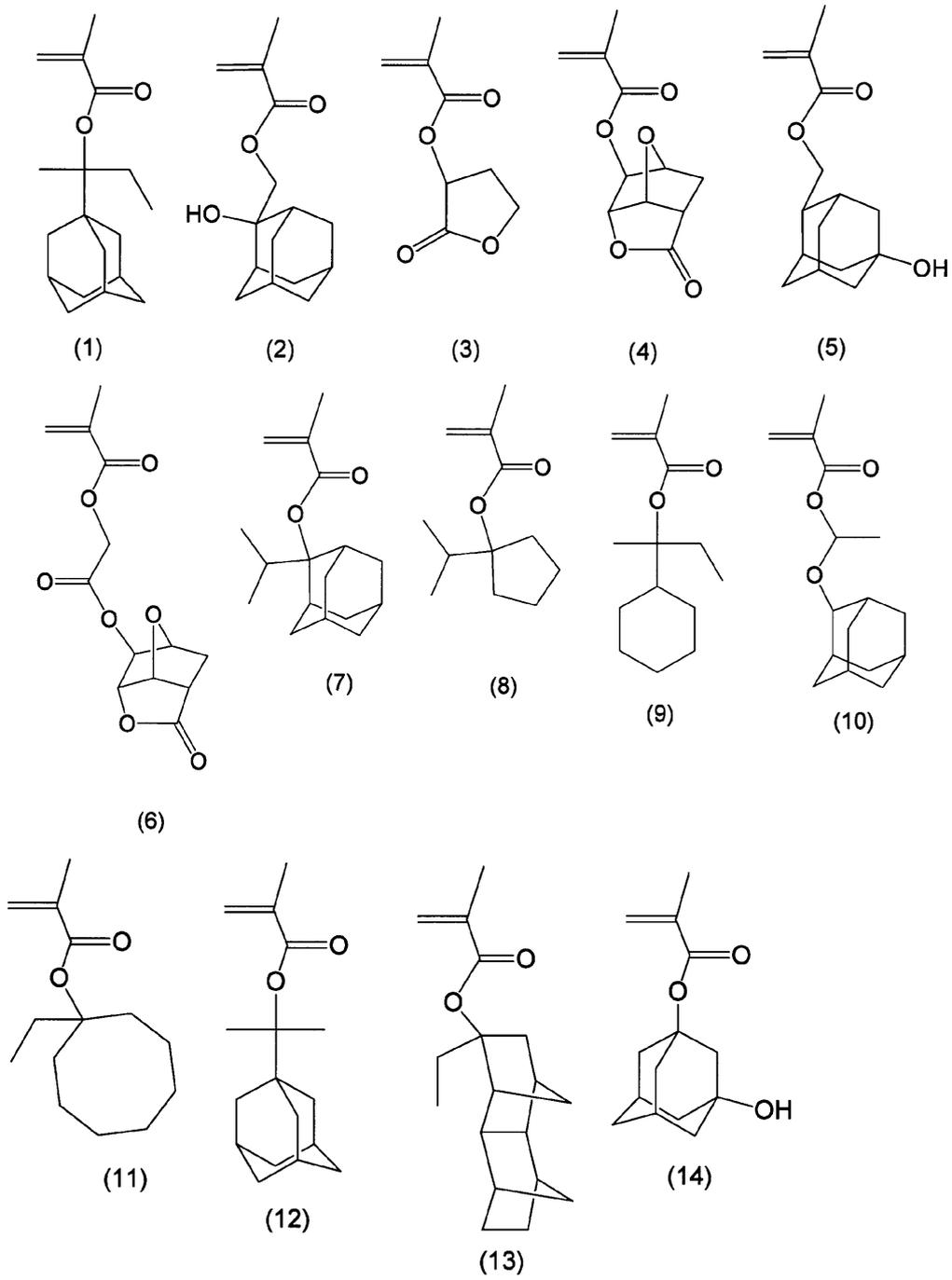
30

また、酸分解性基を有するモノマーについては、該モノマーから誘導される構成単位における、酸分解性基を分解させるための活性化エネルギーを表2中に「Ea」として記載する。活性化エネルギーは以下の様にして算出した。容器内にて、表中のモノマー $2.73 \times 10^{-04} \text{ mol}$ と、安息香酸 $1.1 \text{ eq } 2.73 \times 10^{-04} \text{ mol}$ とを 0.69 mL のテトラクロロエタンに溶解し、 110 、 120 、 130 にそれぞれ加熱した。このサンプルを0秒後(反応開始前)、10秒後、50秒後、100秒後、200秒後、300秒後、及び600秒後の時点でそれぞれサンプリングを行い、サンプリングした資料を冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ 等を用いてモノマー中の酸分解性基の分解率を測定した。このとき、内部標準としてはアニソールを用い、得られた分解率から反応速度定数を算出した後、アレニウスの式を用いて活性化エネルギーを算出した。

40

【 0 1 8 0 】

【化 4 8】



10

20

30

40

【 0 1 8 1】

【表 1】

	モノマー														Mw	Mw /Mn	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
高分子化合物	(1)	30	25		45											6900	1.65
	(2)	30			45	25										7100	1.66
	(3)	30				25	45									7500	1.64
	(4)		25		45			30								6100	1.63
	(5)		25	45				30								7000	1.62
	(6)					25	45	30								6200	1.66
	(7)		25		40				35							6900	1.60
	(8)		25	40					35							7500	1.61
	(9)		25	40						35						6900	1.60
	(10)		25		40						35					7100	1.63
	(11)		25	40							35					7000	1.62
	(12)				45	25							30			7000	1.61
	(13)		25		45									30		6400	1.61
	(14)		25	40								35				6800	1.61
	(15)					25	45						30			6300	1.63
	(16)	35	25	40												7100	1.62
	(17)	50		50												7400	1.64
	(18)	30		45											25	7400	1.67
Ea (kJ /mol)	70.8	-	-	-	-	-	81.1	85.0	98.5	49.2	65.9	104.5	102.6	-	-	-	

10

20

【 0 1 8 2 】

[実施例 1 ~ 1 4、比較例 1 ~ 6]

表 2 ~ 3 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型のレジスト組成物を調製した。

【 0 1 8 3 】

30

【表 2】

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(S) 成分	
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 2	(A)-2 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 3	(A)-3 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 4	(A)-4 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 5	(A)-5 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 6	(A)-6 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 7	(A)-7 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 8	(A)-8 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 9	(A)-9 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 10	(A)-10 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 11	(A)-11 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 12	(A)-14 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 13	(A)-15 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
実施例 14	(A)-16 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]

10

20

30

【 0 1 8 4 】

【表 3】

	(A) 成分	(B) 成分	(D) 成分	(S) 成分	
比較例 1	(A)-12 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
比較例 2	(A)-13 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
比較例 3	(A)-12 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
比較例 4	(A)-13 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
比較例 5	(A)-17 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]
比較例 6	(A)-18 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [0.2]	(S)-1 [3125]	(S)-2 [25]

10

【0185】

表 2 ~ 3 中の各略号は以下の意味を有する。また、[] 内の数値は配合量（質量部）である。

20

(A) - 1 ~ 18 : 上記高分子化合物 (1) ~ (18)。

(B) - 1 : 下記化合物 (B) - 1。

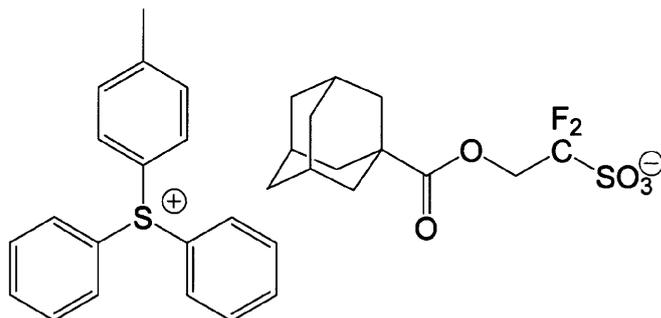
(D) - 1 : トリ - n - オクチルアミン。

(S) - 1 : PGMEA / PGME = 6 / 4 (質量比) の混合溶剤。

(S) - 2 : ϵ -ブチロラクトン。

【0186】

【化 49】



30

… (B) - 1

【0187】

40

得られたポジ型のレジスト組成物を用いて、以下の手順に従ってレジストパターンを形成し、以下に示す評価をそれぞれ行った。

【0188】

[レジストパターンの形成]

12 インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリュー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 89 nm の有機系反射防止膜を形成した。

そして、該有機系反射防止膜上に、各例のポジ型レジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 110、60 秒間の条件でプレバーク (PAB

50

）処理を行い、乾燥することにより、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。

次に、前記レジスト膜上に、保護膜形成用塗布液「TILC-057」（商品名、東京応化工業株式会社製）を、スピナーを用いて塗布し、90 で60秒間加熱することにより、膜厚35nmのトップコートを形成した。

次に、ArF露光装置NSR-S609B（ニコン社製；NA（開口数）=1.08；Cross pole）により、マスクを介して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

そして、表4に示す温度で、60秒間のPEB処理を行い、さらに23 にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で10秒間アルカリ現像し、純水を用いて15秒間水リンスし、振り切り乾燥を行った。その後、100 で45秒間のポストベークを行った。

その結果、いずれの例においても、ライン幅49nm、ピッチ98nmの1:1ラインアンドスペースパターン（LSパターン）が形成された。

該LSパターンが形成される最適露光量Eop（mJ/cm²；感度）を求めた。結果を表4に記載する。

また、表4中に、各高分子化合物が有する酸分解性基の活性化エネルギー（kJ/mol）を、「Ea」として併記する。

【0189】

[露光余裕度（ELマージン）の評価]

前記EopでLSパターンのラインがターゲット寸法（ライン幅49nm）の±5%（46.55nm～51.45nm）の範囲内で形成される際の露光量を求め、次式によりELマージン（単位：%）を求めた。その結果を表4に示す。

$$EL \text{マージン} (\%) = (|E1 - E2| / EOP) \times 100$$

E1：ライン幅46.55nmのLSパターンが形成された際の露光量（mJ/cm²）

E2：ライン幅51.45nmのLSパターンを形成された際の露光量（mJ/cm²）

なお、ELマージンは、その値が大きいほど、露光量の変動に伴うパターンサイズの変化量が小さいことを示す。

【0190】

[LWR（ラインワイズラフネス）評価]

上記最適露光量Eopにおいて形成したライン幅49nm、ピッチ98nmのLSパターンにおいて、測長SEM（走査型電子顕微鏡、加速電圧300V、商品名：S-9380、日立ハイテクノロジーズ社製）により、スペース幅を、スペースの長手方向に400箇所測定し、その結果から標準偏差（s）の3倍値（3s）を求め、400箇所の3sについて平均化した値を、LWRを示す尺度として算出した。その結果を表4に示す。

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

【0191】

[MEF（マスクエラーファクター）評価]

上記Eopにて、ピッチを固定（この場合、49nm1:1LSパターンのため98nmで固定）して、ラインパターンのターゲットサイズを1nm刻みで変化させ、全11点のLSパターンをそれぞれ形成した。このとき、ターゲットサイズ（nm）を横軸（この場合、44～54nm）に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたパターン寸法（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEFとして算出した。MEF直線の傾きは、その値が1に近いほどマスク再現性が良好であることを意味する。結果を表4に示す。

【0192】

[パターン形状評価]

上記最適露光量Eopにおいて形成された1:1LSパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（商品名：SU-8000、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、その形状を以下の基準で評価した。結果を表4に示す。

：矩形性が非常に高く、特に良好である。

×：パターンがテーパー状であり、矩形性が低い。

【 0 1 9 3 】

【 表 4 】

	PEB (°C)	EoP (mJ/cm ²)	5%EL (%)	LWR (nm)	MEF	形状	Ea (kJ/mol)
実施例 1	85	20	4.72	5.46	4.50	○	70.8
実施例 2	85	19	4.72	5.36	4.52	○	70.8
実施例 3	85	20	4.51	5.44	4.80	○	70.8
実施例 4	85	18	4.49	5.96	4.63	○	81.1
実施例 5	85	20	4.81	5.72	4.59	○	81.1
実施例 6	85	19	4.90	5.46	4.51	○	81.1
実施例 7	85	20	4.69	4.94	4.88	○	85.0
実施例 8	85	20	4.95	5.06	4.76	○	85.0
実施例 9	85	21	4.53	4.89	5.65	○	98.5
実施例 10	85	15	4.67	5.36	4.50	○	49.2
実施例 11	85	16	4.72	5.55	4.49	○	49.2
実施例 12	85	15	4.52	4.78	4.41	○	65.9
実施例 13	85	16	4.50	4.90	4.48	○	65.9
実施例 14	85	15	4.68	4.80	4.49	○	70.8
比較例 1	95	18	4.22	6.37	5.89	×	104.5
比較例 2	90	18	4.36	6.22	6.26	×	102.6
比較例 3	85	27	4.37	6.24	6.08	×	104.5
比較例 4	85	29	4.40	6.39	6.46	×	102.6
比較例 5	85	14	3.75	6.77	5.81	×	70.8
比較例 6	85	27	3.75	6.77	5.87	×	70.8

10

20

【 0 1 9 4 】

表 4 の結果から、実施例 1 ~ 14 のレジスト組成物は、比較例 1 ~ 6 のレジスト組成物に比べて、高感度であり、且つ、EL マージン、LWR、MEF 等のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好であることが確認できた。

30

フロントページの続き

(72)発明者 入江 真樹子

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 土屋 純一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 高木 大地

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF18P AF38P AH05 AH14 AH15 AH16 AH17 AH19 AJ14X AJ65X
AJ68X AJ69X AN38P AN39P AN54P AN63P BA02P BA26P CA12 CB09
CC03 CC15 CD21P CD38
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA02P BA03Q BA11R BC09P BC09Q BC12P BC53R
CA05 DA01 DA04 JA38