

(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2011-8001
(P2011-8001A)

(43) 公開日 平成23年1月13日(2011.1.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 220/28	
C08F 212/04 (2006.01)	C08F 212/04	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 89 頁)

(21) 出願番号 特願2009-151030 (P2009-151030)
(22) 出願日 平成21年6月25日 (2009. 6. 25)

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

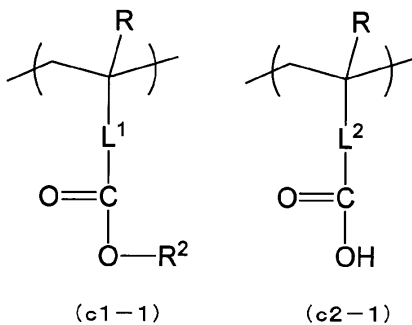
最終頁に続く

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

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ディフェクトの発生が抑制されたレジストパターンを良好なりソグラフィー特性で形成できるポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、下記一般式(c1-1)で表される構成単位(c1)および下記一般式(c2-1)で表される構成単位(c2)を有し、前記構成単位の(c2)の割合が20~60モル%である含フッ素共重合体からなる添加剤成分(C)と、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。



10

【選択図】 なし

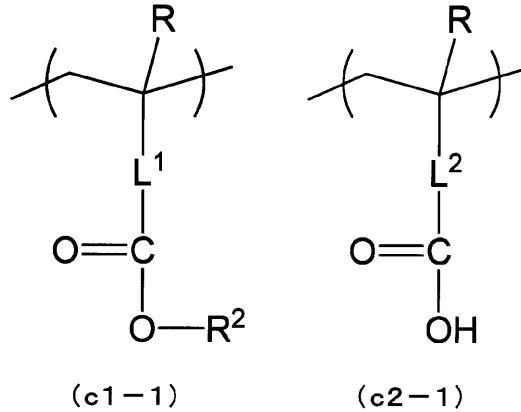
20

【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)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、下記一般式(c1-1)で表される構成単位(c1)および下記一般式(c2-1)で表される構成単位(c2)を有し、前記構成単位(c2)の割合が20~60モル%である含フッ素共重合体からなる添加剤成分(C)と、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

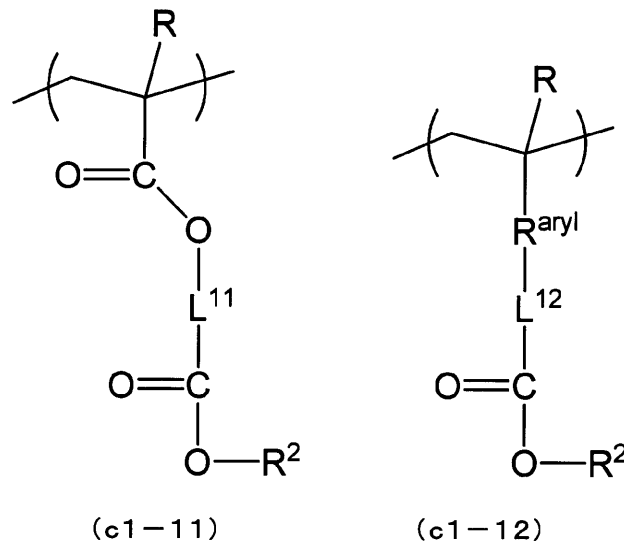
20

[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、R²はフッ素原子を有する有機基であり、L¹は2価の連結基であり、L²は2価の連結基である。]

【請求項 2】

前記構成単位(c1)が、下記一般式(c1-11)または(c1-12)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種である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】



30

40

[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、R²はフッ素原子を有する有機基であり、L¹¹は酸解離性部位を有さない2価の連結基であり、R^{aryl}は置換基を有していてもよい芳香族環式基であり、L¹²は単結合または酸解離性部位を有さない2価の連結基である。]

【請求項 3】

50

前記基材成分(A)が、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(A1)を含有する請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

前記樹脂成分(A1)が、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】

前記樹脂成分(A1)が、さらに、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】

前記樹脂成分(A1)が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項4または5に記載のポジ型レジスト組成物。

10

【請求項7】

前記樹脂成分(A1)が、さらに、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(a4)を有する請求項4～6のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

含窒素有機化合物(D)を含有する請求項1～7のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】

支持体上に、請求項1～8のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、および前記レジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

20

【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およびレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リソグラフィ技術においては、支持体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、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。

30

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EB(電子線)、EUV(極紫外線)やX線などについても検討が行われている。

40

露光光源の短波長化に伴い、レジスト材料には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィ特性の向上が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として化学増幅型レジストが知られている。化学増幅型レジストとしては、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と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する組成物が一般的に用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジスト組成物の場合、基材成分として、酸の作用により基材成のアルカリ現像液に対する溶解性が增大するものが用いられている。

従来、化学増幅型レジスト組成物の基材成分としては主に樹脂(ベース樹脂)が用いられている。ポジ型の場合、ベース樹脂としては、一般的に、酸の作用によりアルカリ現像

50

液に対する溶解性が増大する樹脂が用いられている。

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

10

【0003】

近年、含フッ素化合物について、その撥水性、透明性等の特性が注目され、様々な分野での研究開発が活発に行われている。たとえばレジスト材料分野では、現在、ポジ型の化学増幅型レジストのベース樹脂として用いるために、含フッ素樹脂に、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基等の酸不安定性基を導入することが行われている。

また、レジスト組成物に含フッ素樹脂を配合することが提案されている(たとえば特許文献2~3参照)。かかるレジスト組成物は、形成されるレジスト膜表面の疎水性が高いことから、液浸リソグラフィ(Liquid Immersion Lithography; 以下、液浸露光ということがある。)に有用であるとされている。

20

液浸露光は、露光機の対物レンズと試料との間に、空気よりも高屈折率の液体(液浸媒体)を介在させて露光(浸漬露光)を行うリソグラフィ法であり、解像性の更なる向上のための手法の1つとして知られている(たとえば、非特許文献1参照)。

【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2006-309245号公報

【特許文献3】特開2006-048029号公報

【特許文献4】特開平7-295221号公報

30

【非特許文献】

【0005】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上述のような従来の含フッ素樹脂を配合した化学増幅型レジスト組成物は、形成されるレジストパターンの表面に欠陥(ディフェクト)が発生しやすい問題がある。特にポジ型の場合、未露光部の表面におけるディフェクトの発生が顕著である。ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、レジストパターンを真上から観察した際に検知される不具合全般のことである。この不具合とは、例えば現像後のスカム、泡、ゴミ、ブリッジ(レジストパターン間の橋掛け構造)、色むら、析出物、残渣物等である。ディフェクトの問題は、レジストパターンが微細になるほど改善の重要性が高くなる。そのため、液浸媒体を介在させない通常の露光(ドライ露光)を行う場合、上述したような含フッ素樹脂を化学増幅型レジスト組成物に配合することはあまり考えられない。

40

ディフェクトの原因の1つとして、レジスト膜表面の疎水性の高さが考えられる。たとえば現像後に水によるリンスを行った際、アルカリ現像液に溶解したベース樹脂等の成分

50

が再析出し、これが、疎水性の高いレジストパターン表面に付着することが考えられる。

そこで、レジスト膜表面の親水性を高めれば、ディフェクトの発生を抑制できるのではないかと推測される。レジスト膜表面の親水性を高める方法の1つとして、ベース樹脂の組成を調整する方法がある。たとえばベース樹脂に親水性基を導入すると、レジスト組成物全体の親水性が高まり（特許文献4参照）、上記のような未露光部のディフェクトを低減できると考えられる。しかし、ベース樹脂の組成を変更すると、感度、解像性等のリソグラフィ特性が悪化しやすく、リソグラフィ特性の向上に対する要求が近年ますます高まる中で、その組成を変更することは困難である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ディフェクトの発生が抑制されたレジストパターンを良好なリソグラフィ特性で形成できるポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

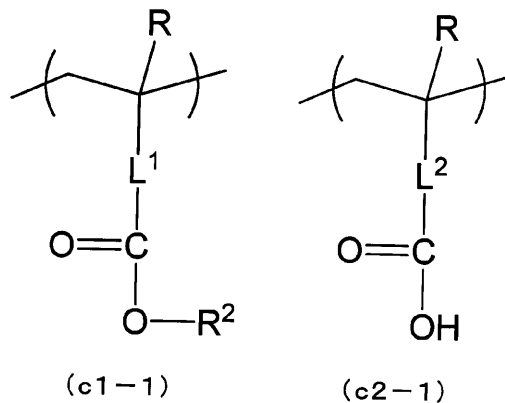
【0007】

上記課題を解決する本発明の第一の態様は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、下記一般式（c1-1）で表される構成単位（c1）および下記一般式（c2-1）で表される構成単位（c2）を有し、前記構成単位の（c2）の割合が20～60モル%である含フッ素共重合体からなる添加剤成分（C）と、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。

【0008】

20

【化1】



30

[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり、R²はフッ素原子を有する有機基であり、L¹は2価の連結基であり、L²は2価の連結基である。]

【0009】

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

40

【0010】

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

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、「ハロゲン化アルキレン基」は、アルキレン基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩

50

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」は、アルキル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、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であり、「フッ素化アルキレン基」は、アルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基である。

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ディフェクトの発生が抑制されたレジストパターンを良好なリソグラフィ特性で形成できるポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】前進角（ θ_1 ）、後退角（ θ_2 ）及び転落角（ θ_3 ）を説明する図である。

【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）（以下、（A）成分という。）と、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。）と、特定の含フッ素共重合体からなる添加剤成分（C）（以下、（C）成分という。）とを含有する。

該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增大する。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。

【0014】

<（A）成分>

（A）成分としては、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基材成分が用いられる。該基材成分は、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、該酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する。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基板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ので、アルカリ現像することによりレジストパターンが形成できる。

「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。

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」、あるいは「樹脂」ということがある。

重合体の場合、「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。

10

20

30

40

50

(A)成分は、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(A1)(以下、(A1)成分ということがある。)であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する低分子化合物(A2)(以下、(A2)成分ということがある。)であってもよく、これらの混合物であってもよい。本発明においては、(A)成分が、(A1)成分を含むことが好ましい。

【0015】

[(A1)成分]

(A1)成分としては、特に限定されず、通常、化学増幅型レジスト用の基材成分として用いられている樹脂成分(ベース樹脂)のなかから、使用する露光光源等を考慮して適宜選択して使用することができる。

本態様において、(A1)成分としては、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有するものが好ましい。

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

「アクリル酸エステル」は、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、アクリル酸のカルボニル基が結合している炭素原子のことである。

アクリル酸エステルにおいて、位の置換基としてのアルキル基は、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。

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

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

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

【0016】

(A1)成分は、特に、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有することが好ましい。

(A1)成分は、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。

(A1)成分は、構成単位(a1)に加えて、または構成単位(a1)および(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)成分は、構成単位(a1)に加えて、または構成単位(a1)および(a2)に加えて、または構成単位(a1)および(a3)に加えて、または構成単位(a1)、(a2)および(a3)に加えて、さらに、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(a4)を有することが好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

・構成単位 (a 1) :

構成単位 (a 1) は、酸解離性溶解抑制基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位 (a 1) における酸解離性溶解抑制基は、解離前は (A 1) 成分全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光により (B) 成分から発生した酸の作用により解離してこの (A 1) 成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものである。

構成単位 (a 1) 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、位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、位にメチル基が結合したメタクリル酸エステルの一方あるいは両方を意味する。

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。

【 0 0 1 8 】

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。

【 0 0 1 9 】

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

「脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基」における脂肪族環式基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (= O) 、等が挙げられる。

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

該脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましい。

該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、当該酸解離性溶解抑制基に隣接する原子(たとえば-C(=O)-O-における-O-)と結合する炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合して第3級炭素原子が形成されている基；

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

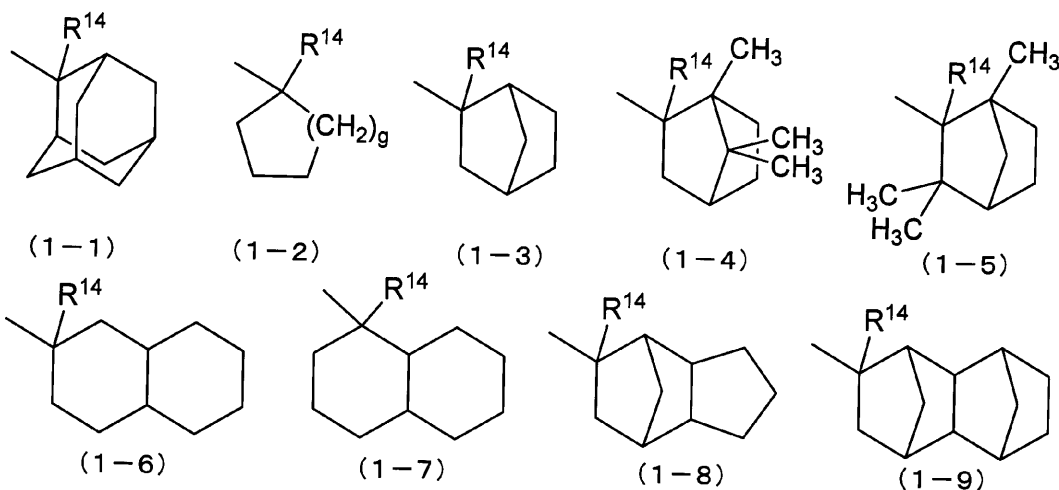
前記(i)の基において、脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性溶解抑制基に隣接する原子と結合する炭素原子に結合する置換基としては、たとえばアルキル基が挙げられる。該アルキル基としては、たとえば後述する式(1-1)~(1-9)中のR¹⁴と同様のものが挙げられる。

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

前記(ii)の基の具体例としては、たとえば、下記一般式(2-1)~(2-6)で表される基等が挙げられる。

【0020】

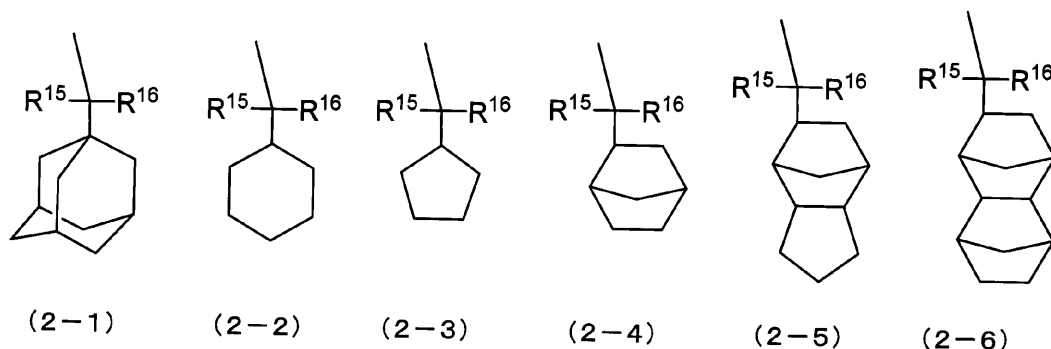
【化2】



[式中、R¹⁴はアルキル基であり、gは0~8の整数である。]

【0021】

【化3】



10

20

30

40

50

[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。]

【 0022 】

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^{15} ~ R^{16} のアルキル基としては、 R^{14} のアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

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

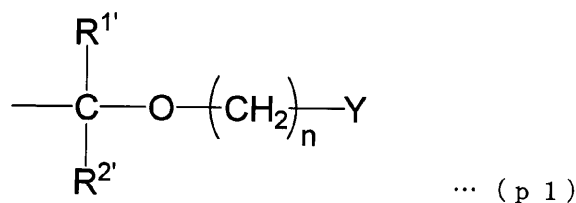
【 0023 】

「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。

【 0024 】

【 化 4 】



[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、*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。]

【 0025 】

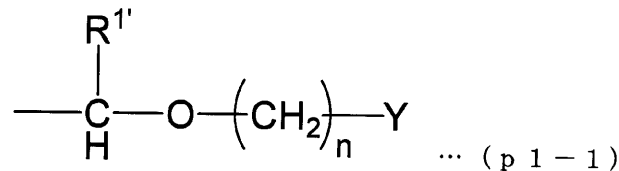
前記式 (p1) 中、*n* は、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 が最も好ましい。

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

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

【 0026 】

【化5】



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

【0027】

Y のアルキル基としては、上記アクリル酸エステルについての説明で、位の置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

10

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

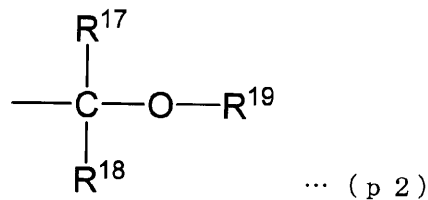
【0028】

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。

【0029】

【化6】

20



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

30

【0030】

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

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

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

40

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

また、上記式(p2)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

50

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。

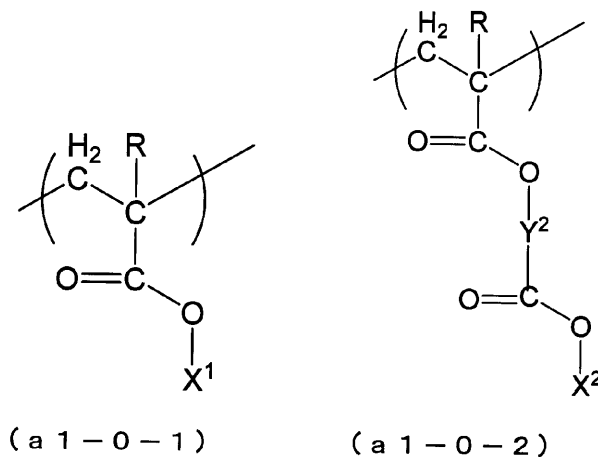
この場合、 R^{17} と、 R^{19} と、 R^{19} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{17} が結合した炭素原子とにより環式基が形成されている。該環式基としては、4 ~ 7 員環が好ましく、4 ~ 6 員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【0031】

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等が挙げられる。

【0032】

【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であり； X^1 は酸解離性溶解抑制基であり； Y^2 は 2 価の連結基であり； X^2 は酸解離性溶解抑制基である。]

【0033】

一般式 (a1-0-1) において、Rのアルキル基、ハロゲン化アルキル基は、それぞれ、上記アクリル酸エステルについての説明で、位の置換基として挙げたアルキル基、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。Rとしては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

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

一般式 (a1-0-2) において、Rは上記と同様である。

X^2 は、式 (a1-0-1) 中の X^1 と同様である。

Y^2 の 2 価の連結基としては、特に限定されず、たとえばアルキレン基、2 価の脂肪族環式基、2 価の芳香族環式基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が挙げられる。

Y^2 がアルキレン基である場合、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 であることが特に好ましく、炭素数 1 ~ 3 であることが最も好ましい。

Y^2 が 2 価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、水素原子が 2 個以上除かれた基であること以外は上記「脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基」で挙げた脂肪族環式基と同様のものが挙げられる。 Y^2 における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、トリシクロデカンまたはテトラシクロドデカンから水素原子が 2 個以上除かれた基が特に好ましい。

Y^2 が 2 価の芳香族環式基である場合、該芳香族環式基としては、置換基を有して

10

20

30

40

50

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。芳香族炭化水素環としては、炭素数が6～15であることが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環又はナフタレン環が特に好ましい。

芳香族炭化水素環が有してもよい置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0034】

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

10

Y^2 が $-NH-$ である場合、そのHを置換してもよい置換基(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、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。

【0035】

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

20

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。

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

30

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

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 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。

40

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

【0036】

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

50

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。

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

【0037】

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、エチレン基が最も好ましい。

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。

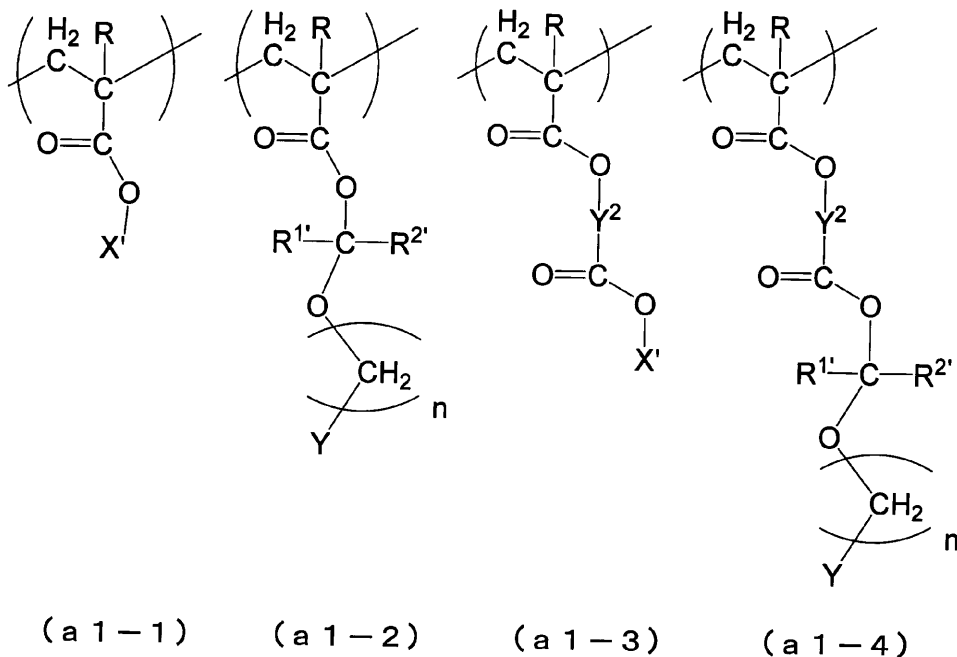
B としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基またはアルキルメチレン基が特に好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0038】

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。

【0039】

【化 8】



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

【0040】

10

20

30

40

50

式中、 X' は、前記第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(p1)における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y と同様のものが挙げられる。

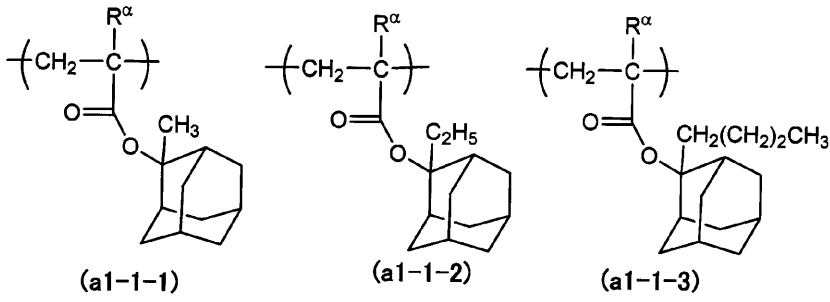
Y^2 としては、上述の一般式(a1-0-2)における Y^2 と同様のものが挙げられる。

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

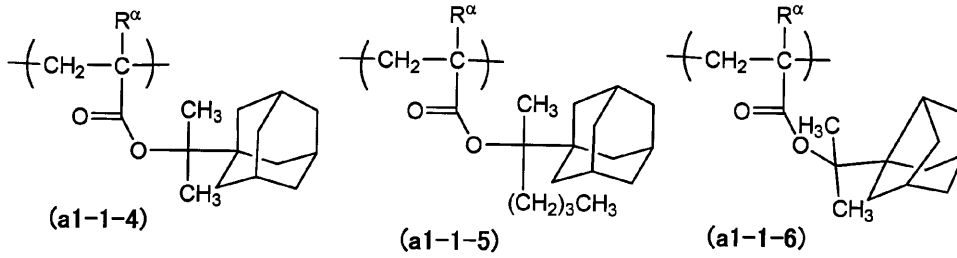
以下の各式中、 R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0041】

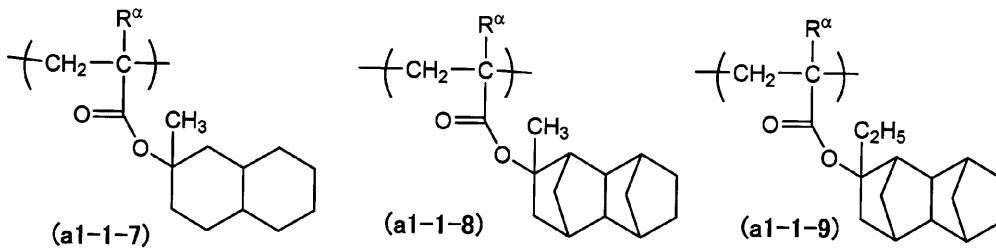
【化 9】



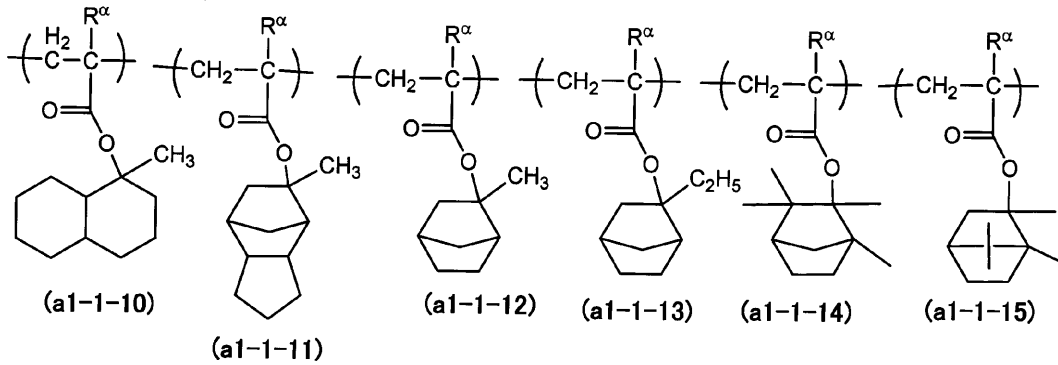
10



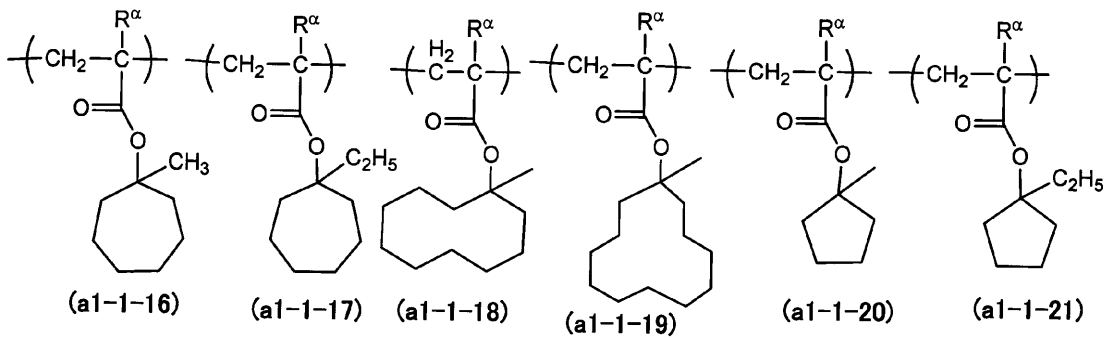
20



30

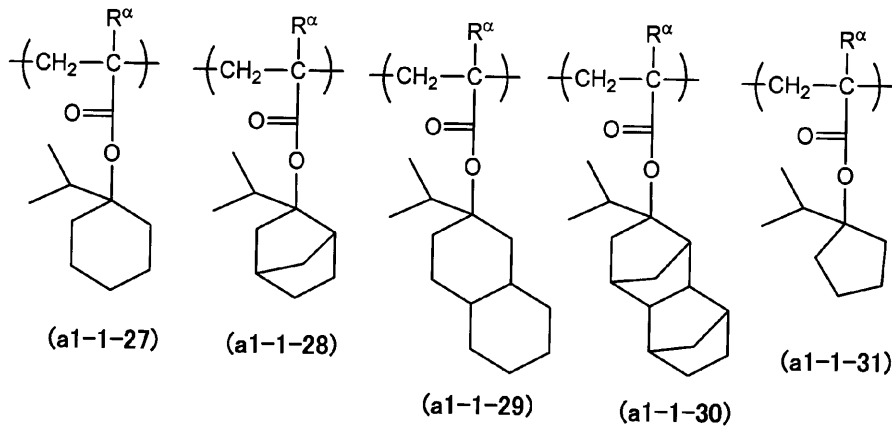
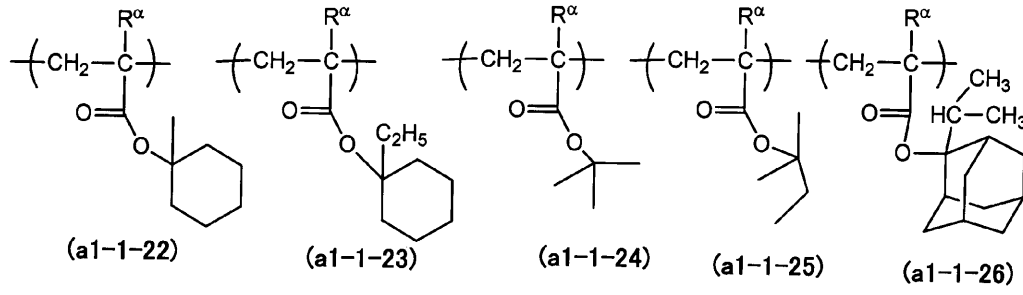


40



【 0 0 4 2 】

【化 1 0】

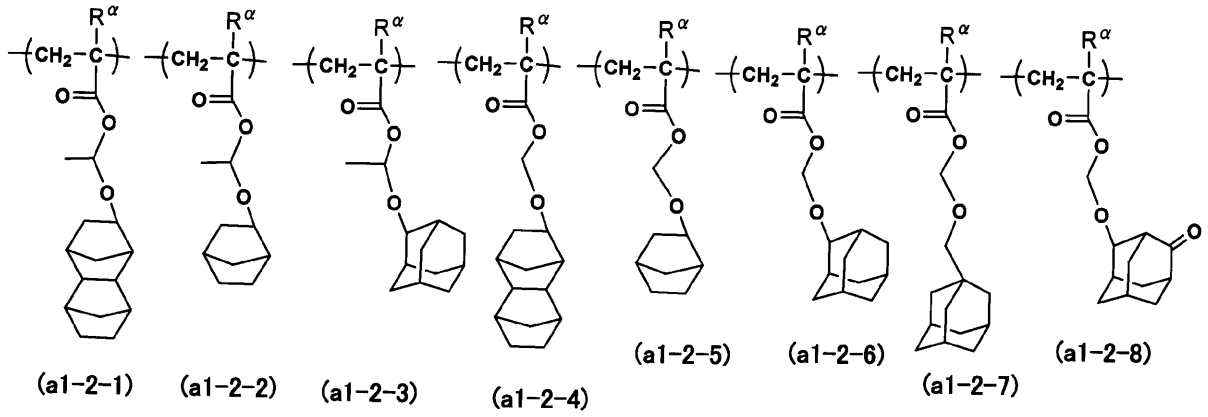


10

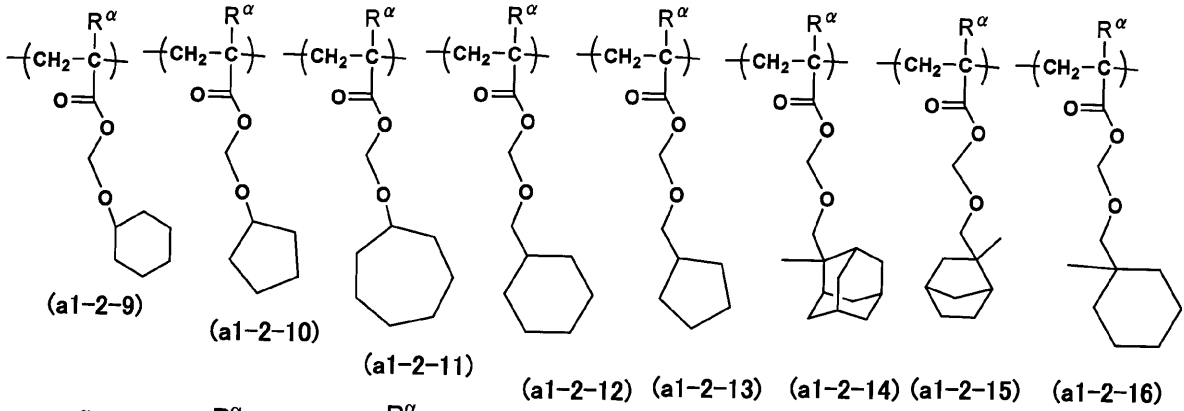
20

【 0 0 4 3 】

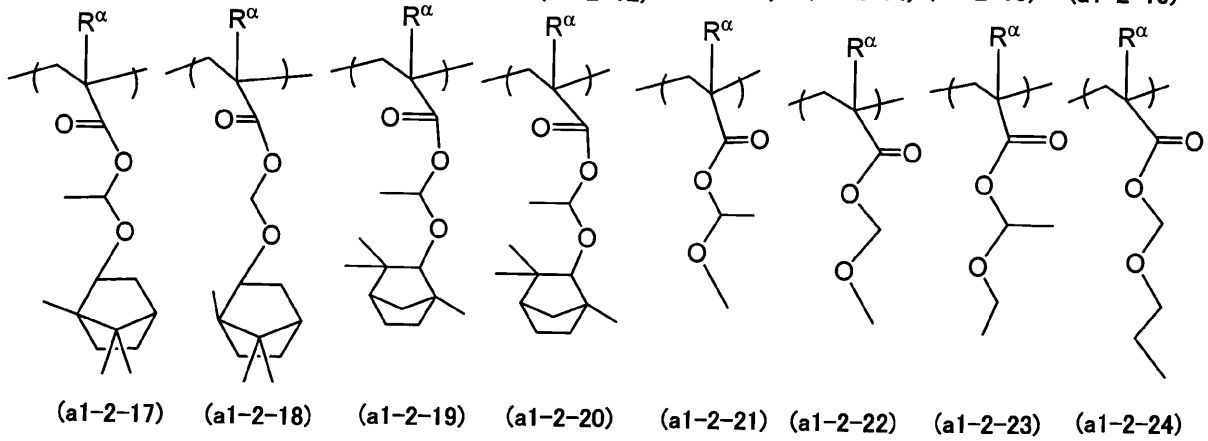
【化 1 1】



10



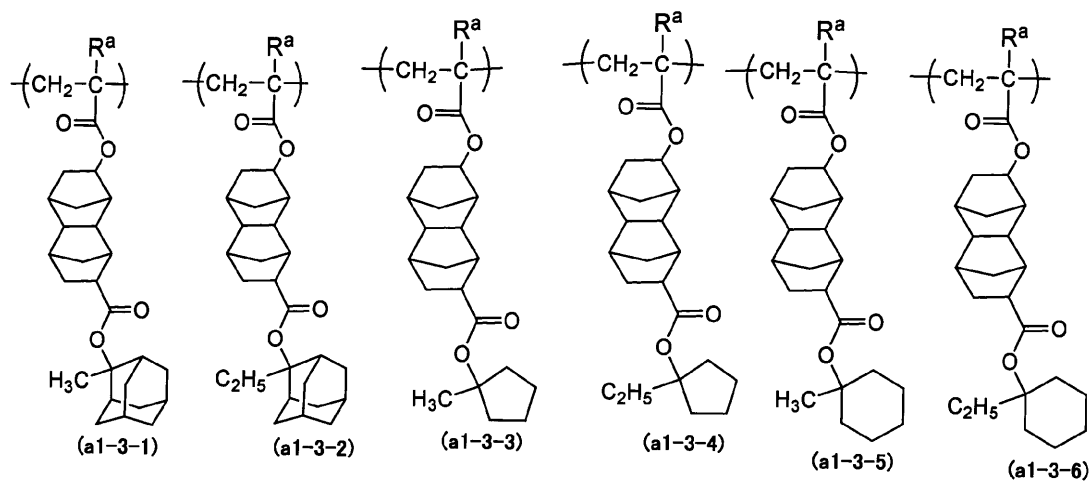
20



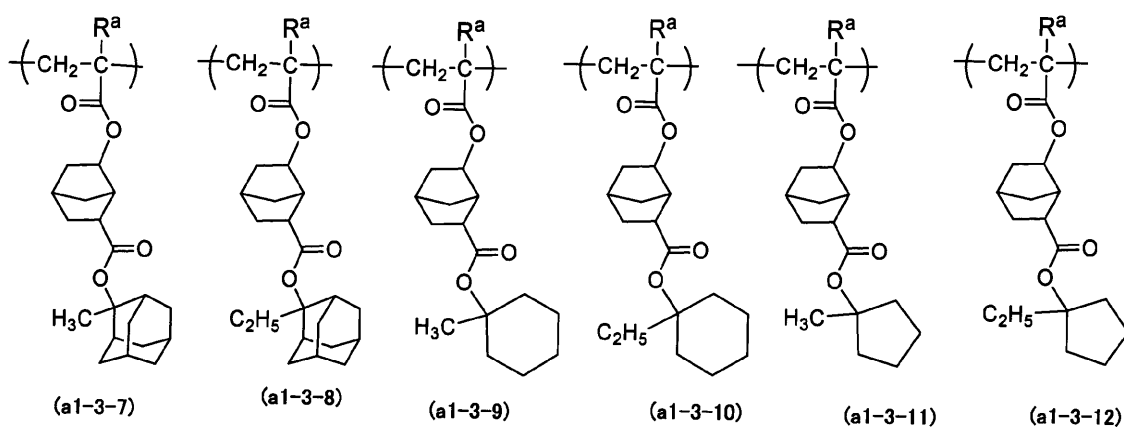
30

【 0 0 4 4 】

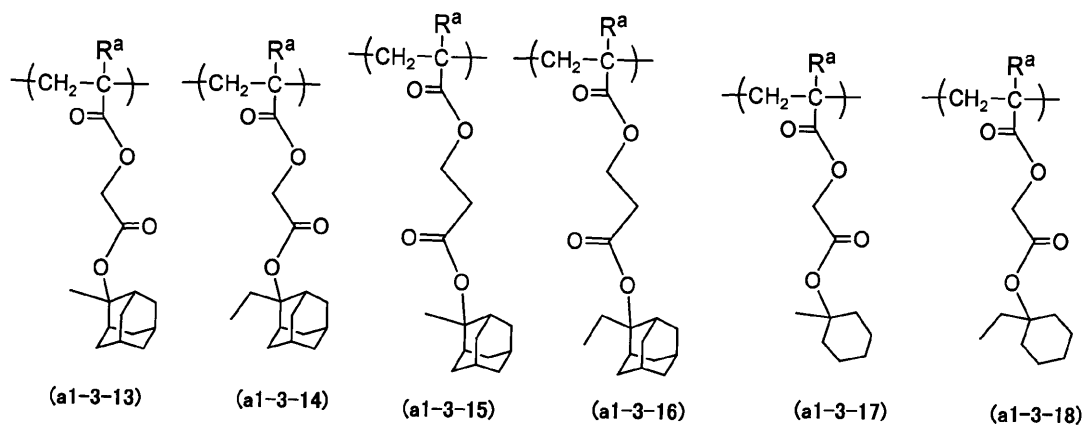
【化 1 2】



10



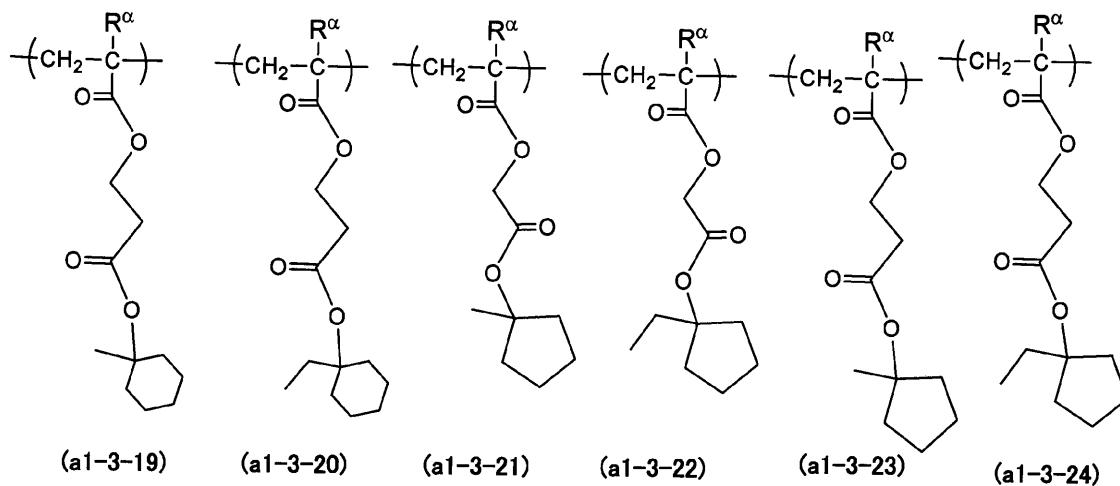
20



30

【 0 0 4 5】

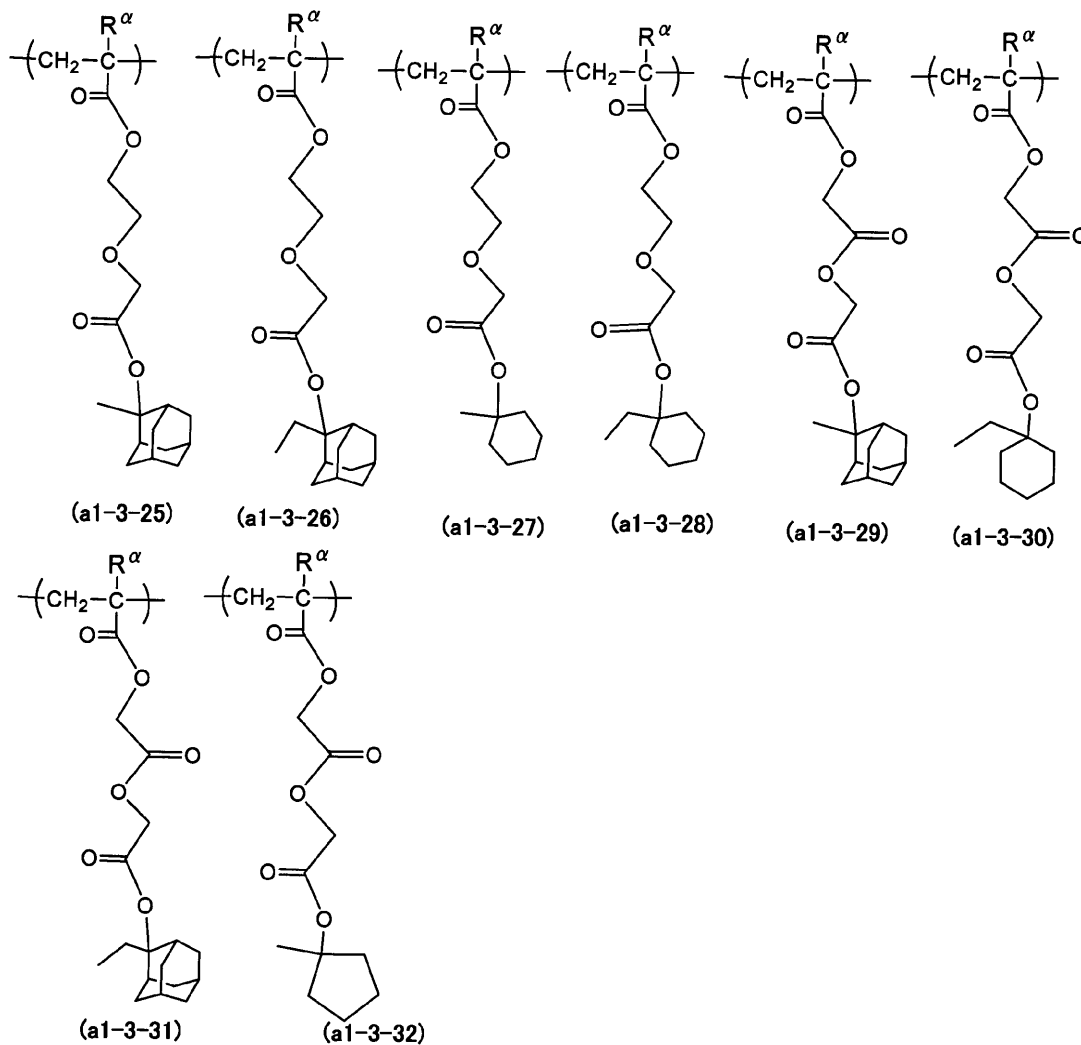
【化 1 3】



10

【 0 0 4 6】

【化 1 4】



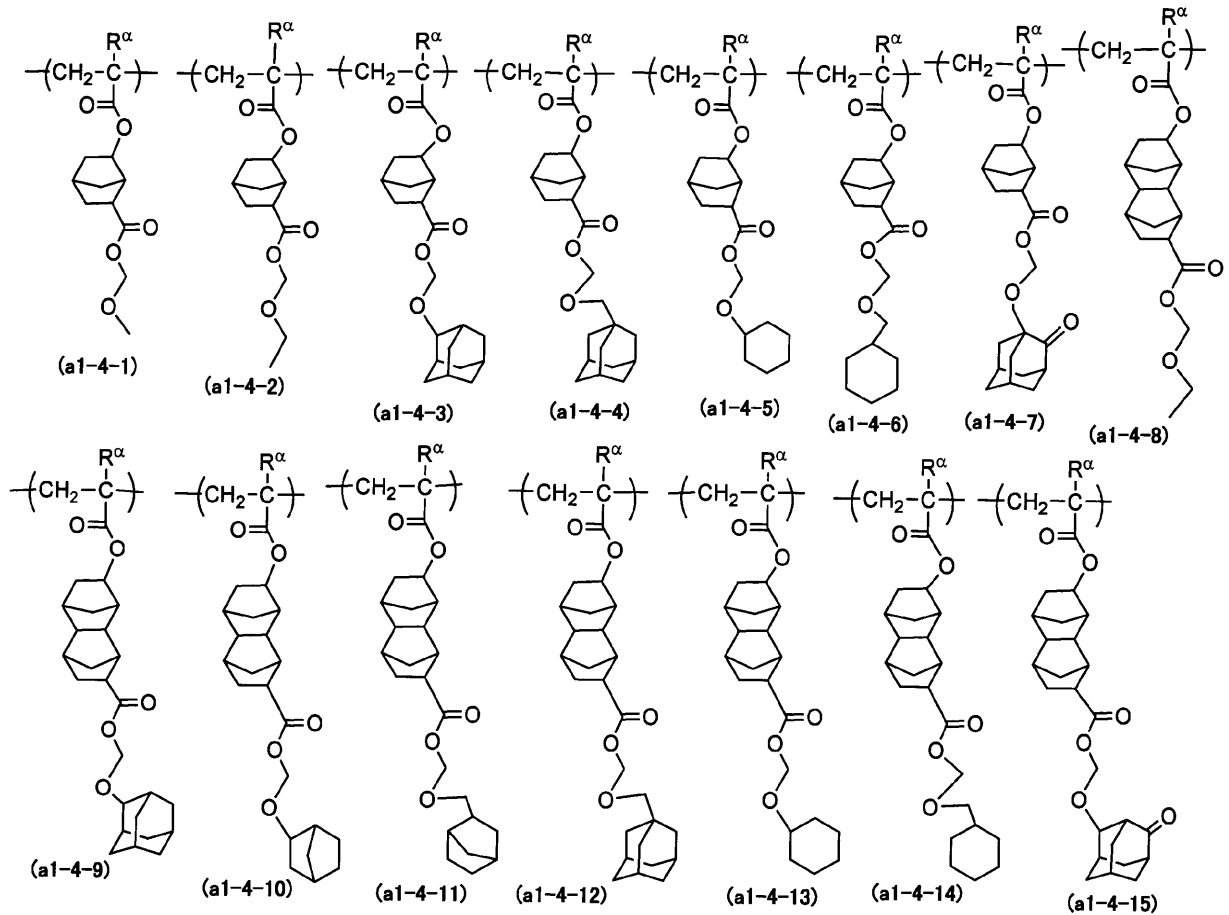
20

30

40

【 0 0 4 7】

【化 1 5】



10

20

【0048】

構成単位 (a1) としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a1) としては、上記の中でも、一般式 (a1-1) または (a1-3) で表される構成単位が好ましく、具体的には前記式 (a1-1-1) ~ (a1-1-4)、(a1-1-20) ~ (a1-1-23)、(a1-3-25) ~ (a1-3-28) 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種を用いることがより好ましい。

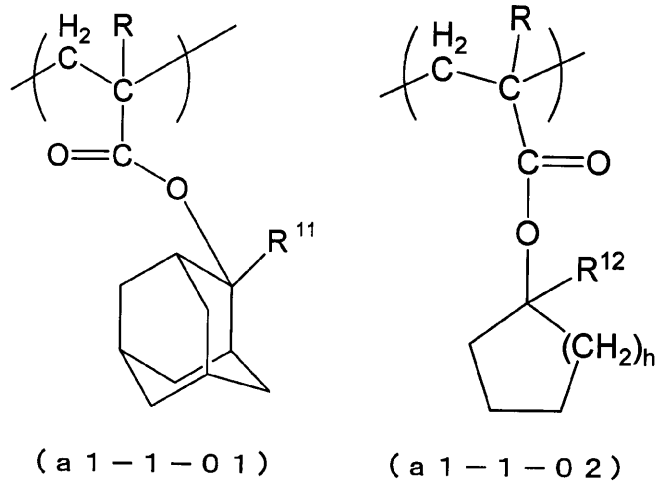
30

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

40

【0049】

【化 16】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を示し、R¹¹ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、R¹² は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、h は 1 ~ 6 の整数を示す。]

【0050】

20

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

R¹¹ のアルキル基は、R におけるアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

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

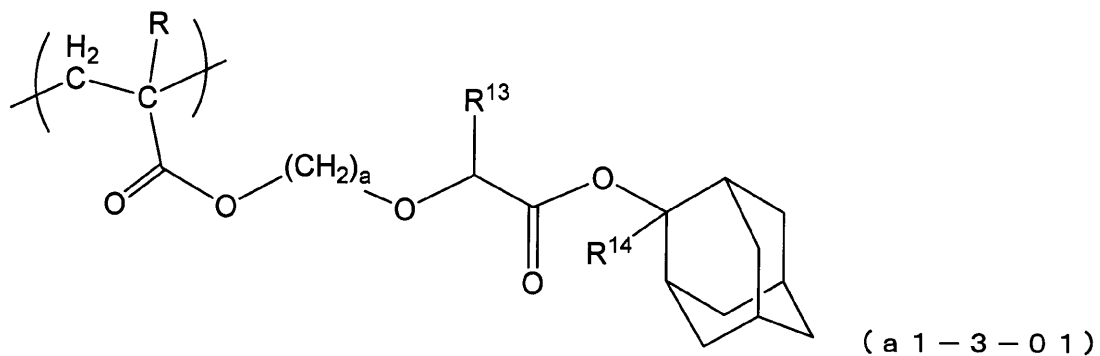
R¹² のアルキル基は、R におけるアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

h は 1 又は 2 が好ましく、2 が最も好ましい。

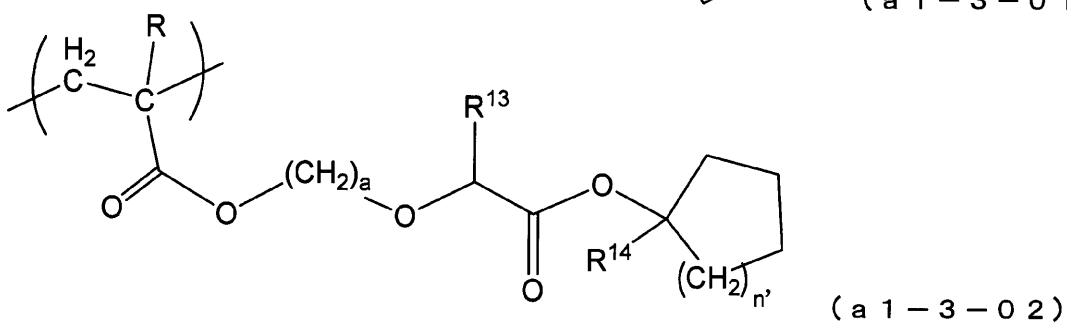
【0051】

【化 17】

30



40



[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を示し；R¹⁴ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、R¹³ は水素原子またはメチ

50

ル基であり、 a は 1 ~ 10 の整数であり、 n' は 1 ~ 6 の整数である。]

【0052】

式 ($a_1 - 3 - 0_1$) または ($a_1 - 3 - 0_2$) 中、 R については上記と同様である。

R^{13} は、水素原子が好ましい。

R^{14} のアルキル基は、前記式 (1 - 1) ~ (1 - 9) 中の R^{14} と同様であり、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

a は、1 ~ 8 の整数が好ましく、2 ~ 5 の整数が特に好ましく、2 が最も好ましい。

n' は 1 または 2 が最も好ましい。

【0053】

(A1) 成分中、構成単位 (a_1) の割合は、当該 (A1) 成分を構成する全構成単位に対し、10 ~ 80 モル% が好ましく、20 ~ 70 モル% がより好ましく、25 ~ 50 モル% がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

10

【0054】

・構成単位 (a_2) :

構成単位 (a_2) は、ラクトン含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

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

20

構成単位 (a_2) 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、水を含む現象液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

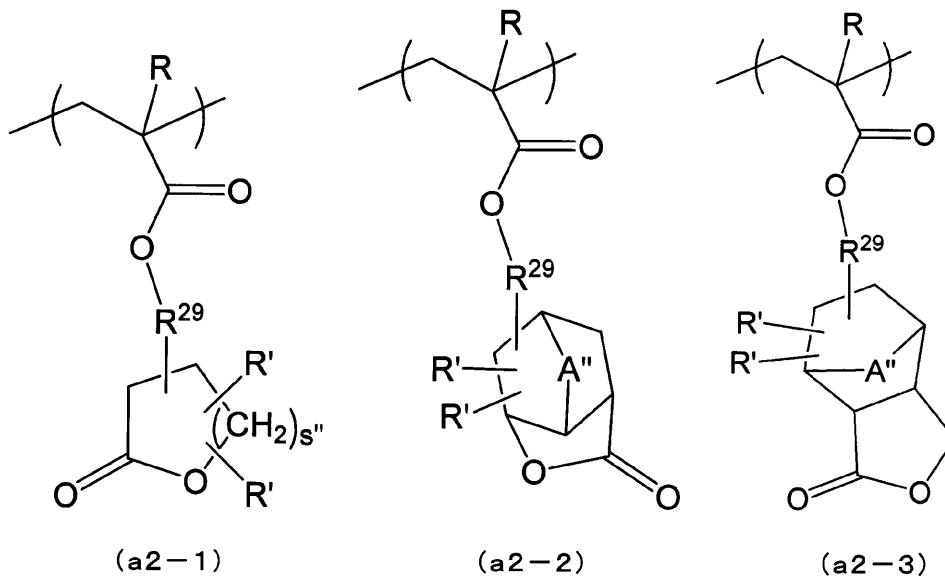
構成単位 (a_2) におけるラクトン環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4 ~ 6 員環ラクトンから水素原子を 1 つ除いた基、たとえば γ -プロピオノラクトンから水素原子を 1 つ除いた基、 ϵ -ブチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基、 δ -バレロラクトンから水素原子を 1 つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有するピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。

30

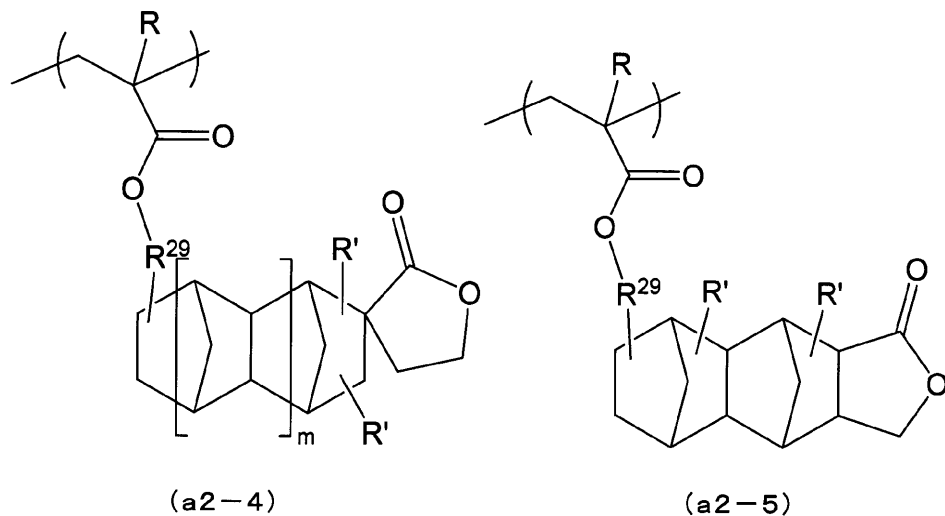
構成単位 (a_2) の例として、より具体的には、下記一般式 ($a_2 - 1$) ~ ($a_2 - 5$) で表される構成単位が挙げられる。

【0055】

【化 18】



10



20

30

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり；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 である。]

【0056】

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

40

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。

50

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 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 は単結合または 2 価の連結基である。該 2 価の連結基としては、前記一般式 (a1-0-2) 中の Y² で説明した 2 価の連結基と同様ものが挙げられる。それらの中でも、アルキレン基、エステル結合 (-C(=O)-O-)、またはそれらの組み合わせが好ましい。R²⁹ における 2 価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記 Y² の説明中、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。

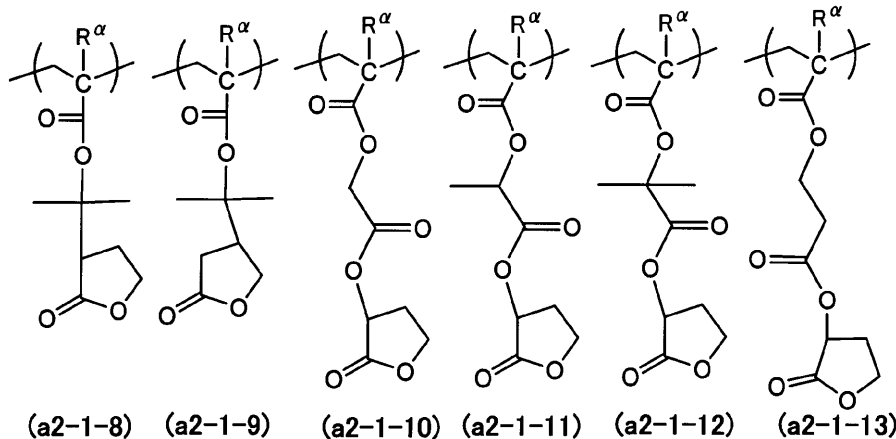
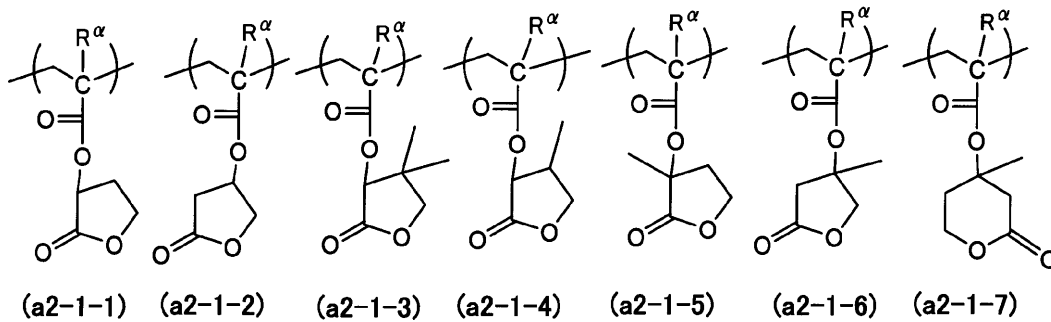
R²⁹ としては、特に、単結合または -R^{29'}、-C(=O)-O- [式中、R^{29'} は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。] が好ましい。R^{29'} における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 5 がさらに好ましい。

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。

【0057】

【化19】



10

20

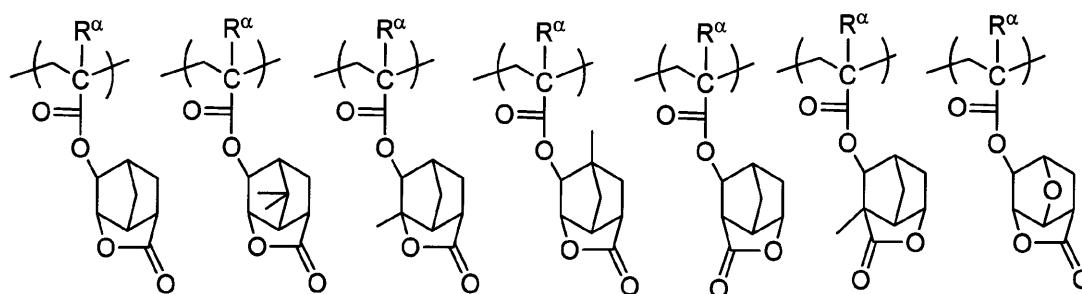
30

40

50

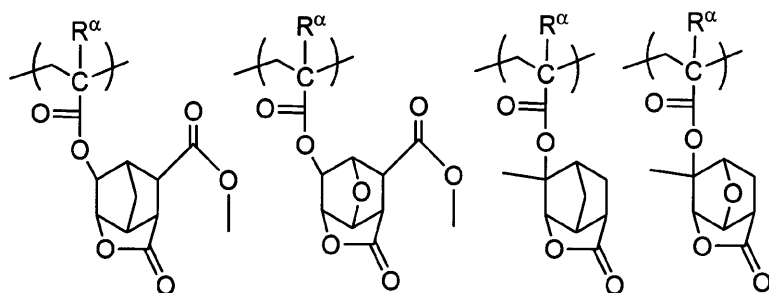
【 0 0 5 8 】

【 化 2 0 】



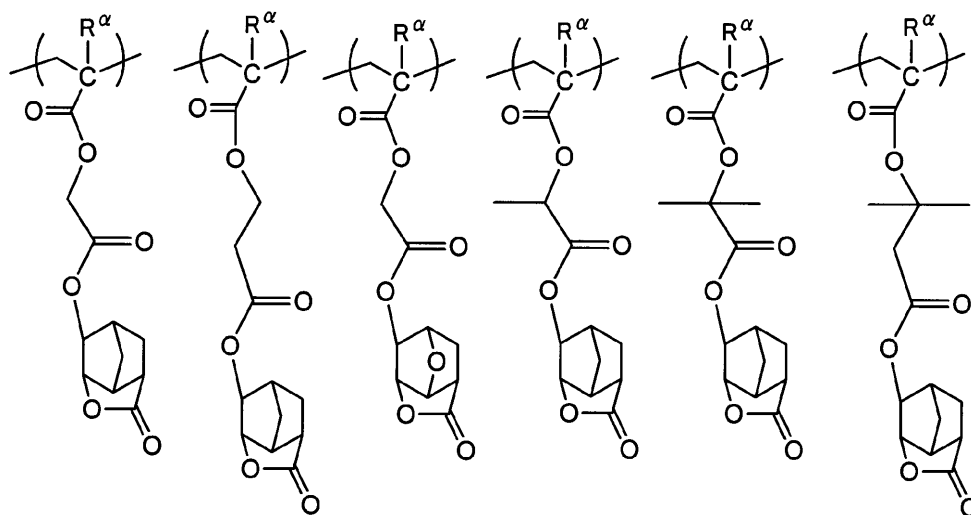
(a2-2-1) (a2-2-2) (a2-2-3) (a2-2-4) (a2-2-5) (a2-2-6) (a2-2-7)

10



(a2-2-8) (a2-2-9) (a2-2-10) (a2-2-11)

20

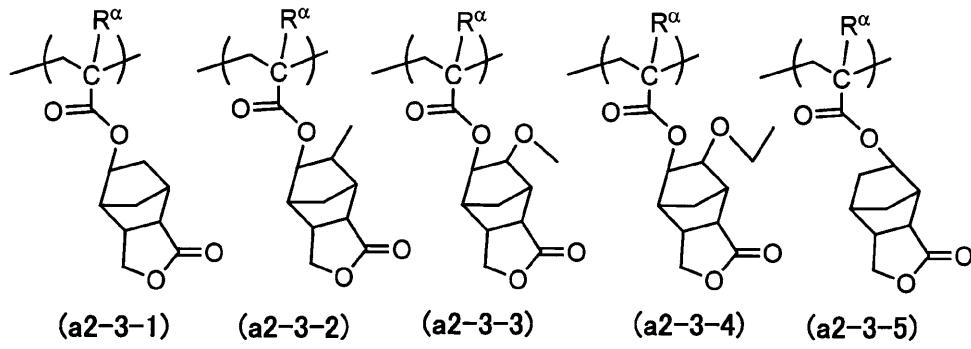


(a2-2-12) (a2-2-13) (a2-2-14) (a2-2-15) (a2-2-16) (a2-2-17)

30

【 0 0 5 9 】

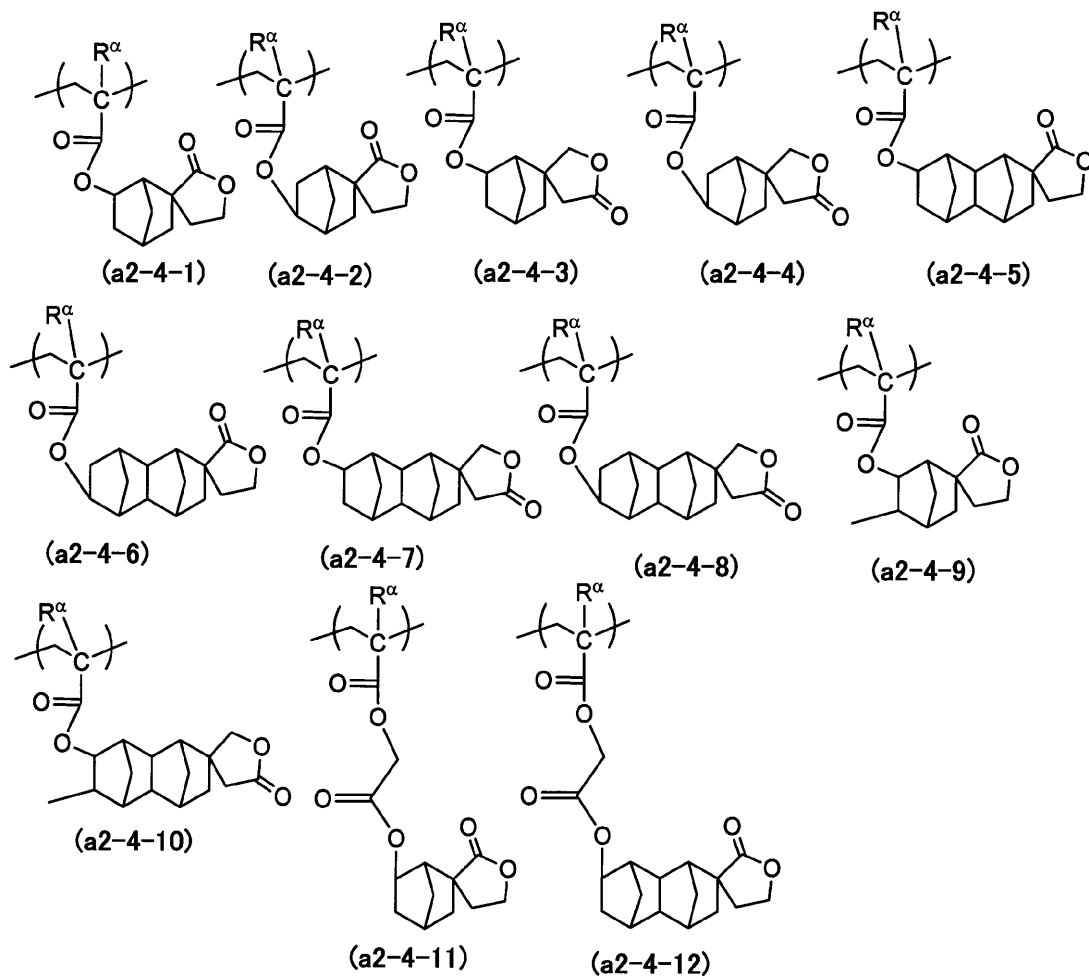
【化 2 1】



10

【 0 0 6 0】

【化 2 2】



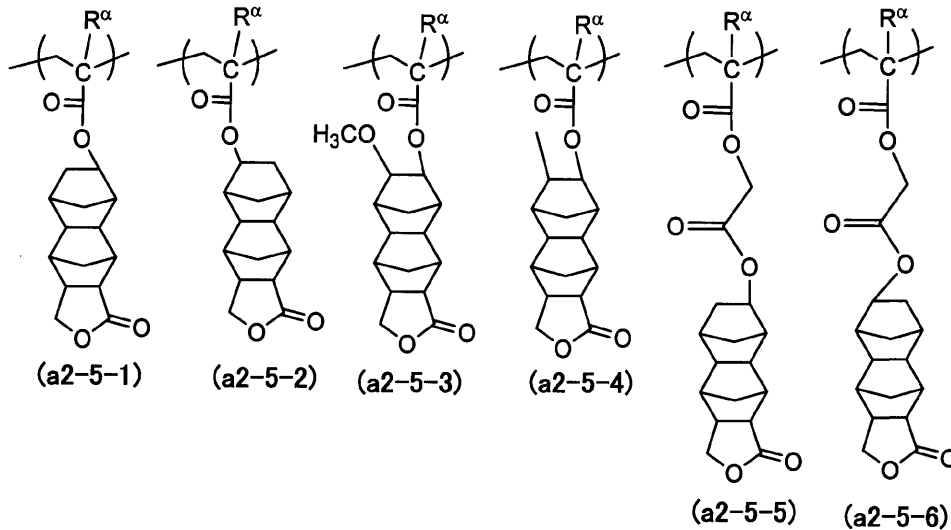
20

30

40

【 0 0 6 1】

【化 2 3】



10

【 0 0 6 2】

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

構成単位(a 2)としては、前記一般式(a 2 - 1) ~ (a 2 - 5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、一般式(a 2 - 1) ~ (a 2 - 3)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。なかでも、化学式(a 2 - 1 - 1)、(a 2 - 2 - 1)、(a 2 - 2 - 7)、(a 2 - 3 - 1)および(a 2 - 3 - 5)で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

20

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

30

【 0 0 6 3】

・構成単位(a 3) :

構成単位(a 3)は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a 3)である。(A 1)成分が構成単位(a 3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、フッ素化アルコール基(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)等が挙げられる。これらの中でも、水酸基、カルボキシ基が好ましく、水酸基が特に好ましい。

構成単位(a 3)において、脂肪族炭化水素基に結合する極性基の数は、特に限定されないが、1 ~ 3個が好ましく、1個が最も好ましい。

40

前記極性基が結合す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、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。

【 0 0 6 4】

前記「直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基」は、炭素数が1 ~ 12であることが好ましく、1 ~ 10がより好ましく、1 ~ 8がより好ましく、1 ~ 6がさらに好ましい。

該直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、水素原子の一部または全部が、前記極性基以外の置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、フッ素原子、フッ素原子

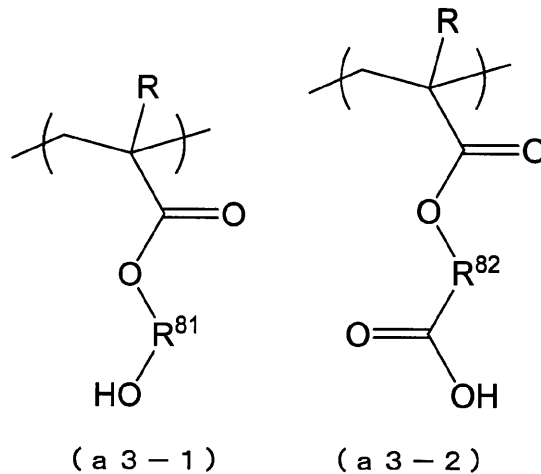
50

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。また、該直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素原子間にヘテロ原子を含む 2 価の基が介在してもよい。該「ヘテロ原子を含む 2 価の基」としては、前記構成単位 (a 1) の説明で、一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y² の 2 価の連結基として挙げた「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。

前記脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状である場合、構成単位 (a 3) としては、下記一般式 (a 3 - 1) または (a 3 - 2) で表される構成単位が好ましい。

【 0 0 6 5 】

【 化 2 4 】



10

20

[式中、R は前記に同じであり、R⁸¹ は直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、R⁸² は、ヘテロ原子を含む 2 価の基が介在してもよいアルキレン基である。]

【 0 0 6 6 】

式 (a 3 - 1) 中、R⁸¹ におけるアルキレン基は、炭素数が 1 ~ 12 であることが好ましく、1 ~ 10 であることがより好ましい。

式 (a 3 - 2) 中、R⁸² におけるアルキレン基は、炭素数が 1 ~ 12 であることが好ましく、1 ~ 10 であることがより好ましく、1 ~ 6 が特に好ましい。

30

該アルキレン基が炭素数 2 以上のアルキレン基である場合、該アルキレン基の炭素原子間に、ヘテロ原子を含む 2 価の基が介在してもよい。該「ヘテロ原子を含む 2 価の基」としては、前記構成単位 (a 1) の説明で、一般式 (a 1 - 0 - 2) 中の Y² の 2 価の連結基として挙げた「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。

R⁸² としては、特に、ヘテロ原子として酸素原子を含むものが好ましく、- A - O - B - または - A - O - C (= O) - B - で表される基がより好ましい。式中、A、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、前記構成単位 (a 1) の説明で挙げた - A - O - B - における A、B と同様のものが挙げられる。

これらのなかでも、- A - O - C (= O) - B - で表される基が好ましく、- (C H₂)_a - O - C (= O) - (C H₂)_b - [式中、a " および b " はそれぞれ独立に 1 ~ 3 の整数である。] が好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

前記「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、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 ~ 30 であることが好ましい。また、該環状の脂肪族炭化水素基は、多環式であってもよく、単環式であってもよく、多環式が好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基として、具体的には、たとえば A r F 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

50

ができる。たとえば単環式の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 3 ~ 20 のモノシクロアルカンから 2 個以上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。多環式の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 7 ~ 30 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。

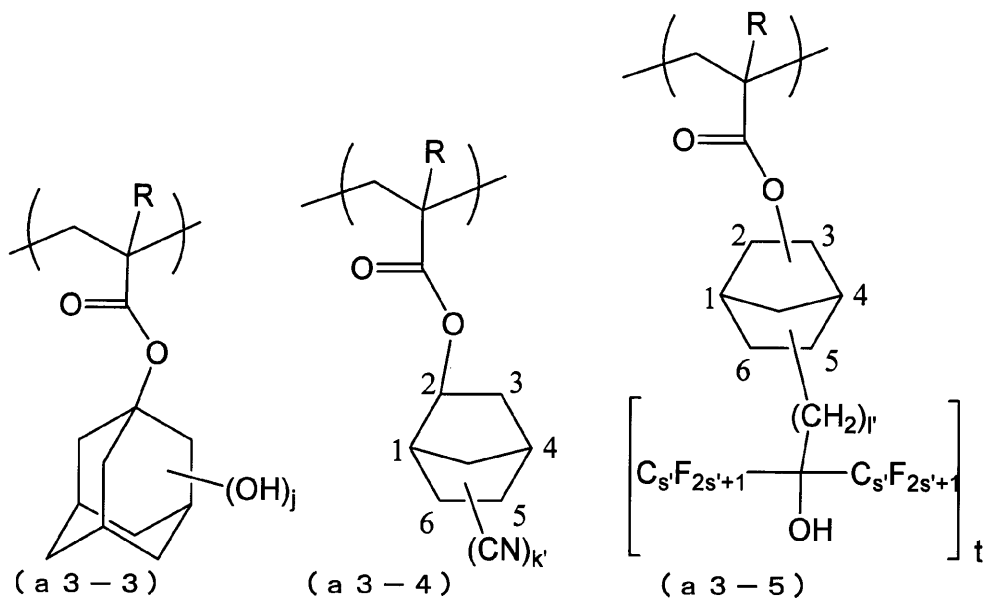
前記環状の脂肪族炭化水素基は、水素原子の一部または全部が、前記極性基以外の置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基、酸素原子 (= O) 等が挙げられる。

10

前記脂肪族炭化水素基が、構造中に環を含む場合、構成単位 (a 3) としては、下記一般式 (a 3 - 3)、(a 3 - 4) または (a 3 - 5) で表される構成単位が好ましい。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 5 】



20

30

[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。]

【 0 0 6 9 】

式 (a 3 - 3) 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。

式 (a 3 - 4) 中、k' は 1 であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の 5 位または 6 位に結合していることが好ましい。

式 (a 3 - 5) 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。

40

式 (a 3 - 5) 中、カルボニルオキシ基の酸素原子 (- O -) は、ノルボルナン環の 2 位または 3 位に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。

【 0 0 7 0 】

構成単位 (a 3) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a 3) としては、上記の中でも、一般式 (a 3 - 3) で表される構成単位が好ましい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 3) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位

50

に対し、5～50モル%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。

【0071】

・構成単位(a4)：

構成単位(a4)は、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である。(A1)成分が構成単位(a4)を有することにより、レジストパターン形状が良好なものとなる。

「酸非解離性の脂肪族多環式基」は、露光により(B)成分から発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る脂肪族多環式基である。

酸非解離性の脂肪族多環式基としては、たとえば、当該脂肪族多環式基に隣接する原子(たとえば-C(=O)-O-における-O-)と結合する炭素原子に置換基(水素原子以外の原子または基)が結合していない1価の脂肪族多環式基が挙げられる。

該脂肪族多環式基の骨格は特に限定されず、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。具体的には、前記構成単位(a1)において脂肪族環式基の説明で挙げたポリシクロアルカン等が挙げられる。

構成単位(a4)における脂肪族多環式基としては、2～4環式のものが好ましく、具体的には、前記構成単位(a1)の説明で挙げた式(1-1)、(1-3)～(1-9)で表される基におけるR¹⁻⁴を水素原子で置換した基；環骨格を構成する炭素原子のみによって形成された第3級炭素原子を有するポリシクロアルカンの前記第3級炭素原子から水素原子を除いた基；等が挙げられる。特に、トリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基およびノルボルニル基から選ばれる少なくとも1種が、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

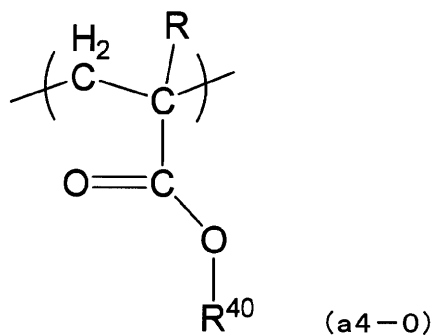
該脂肪族環式基には、置換基が結合していてもよい。該置換基としては、たとえば、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素化アルキル基等が挙げられる。

【0072】

構成単位(a4)としては、下記一般式(a4-0)で表される構成単位が好ましく、特に、下記一般式(a4-1)～(a4-5)で表される構成単位が好ましい。

【0073】

【化26】



[式中、Rは前記と同じであり、R⁴⁰は酸非解離性の脂肪族多環式基である。]

【0074】

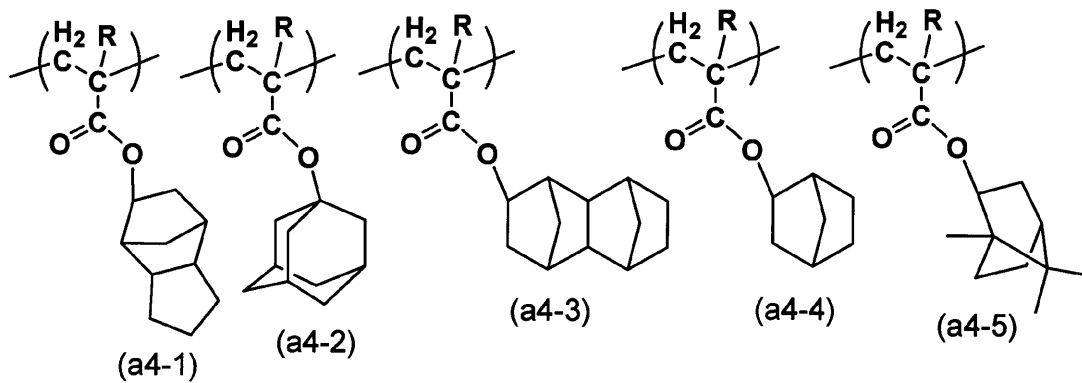
10

20

30

40

【化 2 7】



10

[式中、R は前記と同じである。]

【 0 0 7 5 】

構成単位 (a 4) 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) 成分中の構成単位 (a 4) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位に対し、1 ~ 3 0 モル % が好ましく、5 ~ 2 0 モル % がより好ましい。

【 0 0 7 6 】

20

(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 1) ~ (a 4) 以外の他の構成単位を含んでもよい。

該他の構成単位は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 4) 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。

ただし、本発明の効果を考慮すると、(A 1) 成分は、後述する (C) 成分で挙げる構成単位 (c 1) を有さないことが好ましい。

【 0 0 7 7 】

30

(A 1) 成分としては、構成単位 (a 1) 、(a 2) および (a 3) を有する共重合体が好ましく、構成単位 (a 1) 、(a 2) 、(a 3) および (a 4) を有する共重合体がより好ましい。

かかる共重合体としては、たとえば、構成単位 (a 1) 、(a 2) および (a 3) からなる共重合体、構成単位 (a 1) 、(a 2) 、(a 3) および (a 4) からなる共重合体等が挙げられる。これらのなかでも、構成単位 (a 1) 、(a 2) 、(a 3) および (a 4) からなる共重合体が好ましい。

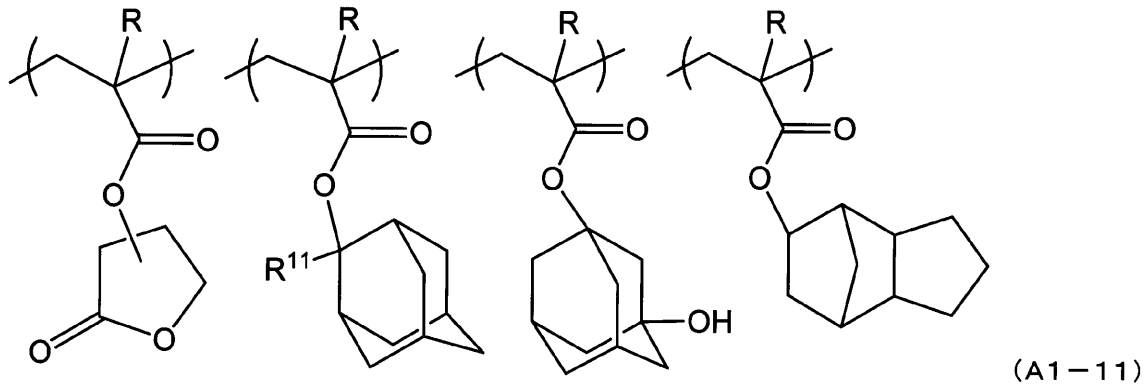
(A 1) 成分としては、特に下記式 (A 1 - 1) に示す 4 種の構成単位を含むものが好ましい。

式 (A 1 - 1) 中、R^{1 1} は前記式 (a 1 - 1 - 0 1) 中の R^{1 1} と同様である。

【 0 0 7 8 】

40

【化 2 8】



10

[式中、R および R¹¹ はそれぞれ前記と同じであり、式中の複数の R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

【0079】

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

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

20

【0080】

(A1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、1000~50000 が好ましく、1500~30000 がより好ましく、2000~20000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

30

また、(A1) 成分の分散度 (Mw/Mn) は、特に限定されず、1.0~5.0 が好ましく、1.0~3.0 がより好ましく、1.0~2.5 が最も好ましい。なお、Mn は数平均分子量を示す。

【0081】

[(A2) 成分]

(A2) 成分としては、分子量が500以上4000未満であって、上述の(A1)成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましく、たとえば、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酸解離性溶解抑制基で置換されたものが挙げられる。

40

(A2) 成分として、具体的には、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましい。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

50

ニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2、3、4核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、たとえば上記(A1)成分の説明で挙げた酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

【0082】

(A)成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0083】

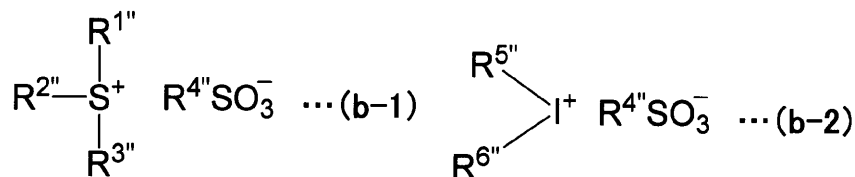
<(B)成分>

(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。

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。

【0084】

【化29】



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

【0085】

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

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

【0086】

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 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

10

20

30

40

50

リール基が挙げられる。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。

該アリール基は、置換基を有していてもよい。「置換基を有する」とは、当該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し、該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシアルキルオキシ基、 $-O-R^{50}-CO-O-R^{51}$ [式中、 R^{50} はアルキレン基であり、 R^{51} は酸解離性基である。] 等が挙げられる。

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。

10

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。

【0087】

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アルキルオキシ基としては、たとえば、 $-O-C(R^{47})(R^{48})-O-R^{49}$ [式中、 R^{47} および R^{48} はそれぞれ独立して水素原子または直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基であり、 R^{49} はアルキル基であり、 R^{48} および R^{49} は相互に結合して一つの環構造を形成していても良い。ただし、 R^{47} および R^{48} のうち少なくとも一つは水素原子である。] が挙げられる。

20

R^{47} 、 R^{48} において、アルキル基の炭素数は好ましくは 1 ~ 5 であり、エチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

そして、 R^{47} および R^{48} は、一方が水素原子であり、他方が水素原子またはメチル基であることが好ましく、 R^{47} および R^{48} がいずれも水素原子であることが特に好ましい。

R^{49} のアルキル基としては、好ましくは炭素数が 1 ~ 15 であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

30

R^{49} における直鎖状、分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が 1 ~ 5 であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。

R^{49} における環状のアルキル基としては、炭素数 4 ~ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ~ 10 であることが最も好ましい。具体的には炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、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が挙げられる。モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキササン等が挙げられる。ポリシクロアルカンとしては、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。中でもアダマンタンから 1 個以上の水素原子を除いた基が好ましい。

40

R^{48} および R^{49} は、相互に結合して一つの環構造を形成していても良い。この場合、 R^{48} と R^{49} と、 R^{49} が結合した酸素原子と、該酸素原子および R^{48} 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。

【0088】

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよい $-O-R^{50}-CO-O-R^{51}$ 中、 R^{50} におけるアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、そ

50

の炭素数は 1 ~ 5 が好ましい。該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1, 1 - ジメチルエチレン基などが挙げられる。

R^{5 1}における酸解離性基としては、酸（露光時に（B）成分から発生する酸）の作用により解離しうる有機基であれば特に限定されず、たとえば前記（A）成分の説明で挙げた酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。中でも、第3級アルキルエステル型のものが好ましい。

【0089】

R¹ ~ R³ 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。

該アルキル基は、置換基を有していてもよい。「置換基を有する」とは、当該アルキ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し、該置換基としては、前記アリアル基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0090】

式（b - 1）中、R¹ ~ R³ 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。該環は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。また、該環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。たとえば環を形成する 2 つのうち的一方または両方が環式基（環状のアルキル基またはアリアル基）である場合、それらが結合すると、多環式の環（縮合環）が形成される。

R¹ ~ R³ のうちの 2 つが結合して環を形成する場合、式中のイオウ原子をその環骨格に含む 1 つの環が、イオウ原子を含めて、3 ~ 10 員環であることが好ましく、5 ~ 7 員環であることが特に好ましい。

R¹ ~ R³ のうちの 2 つが結合して形成される環の具体例としては、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、9H - チオキサンテン、チオキサントン、チアントレン、フェノキサチン、テトラヒドロチオフェニウム、テトラヒドロチオピラニウムなどが挙げられる。

R¹ ~ R³ 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 つはアリアル基であることが好ましい。

【0091】

式（b - 1）で表される化合物のカチオン部のうち、R¹ ~ R³ が全て、置換基を有していてもよいフェニル基である場合、つまり当該カチオン部がトリフェニルスルホニウム骨格を有する場合の好ましい具体例としては、たとえば、下記式（I - 1 - 1） ~ （I - 1 - 11）で表されるカチオン部が挙げられる。

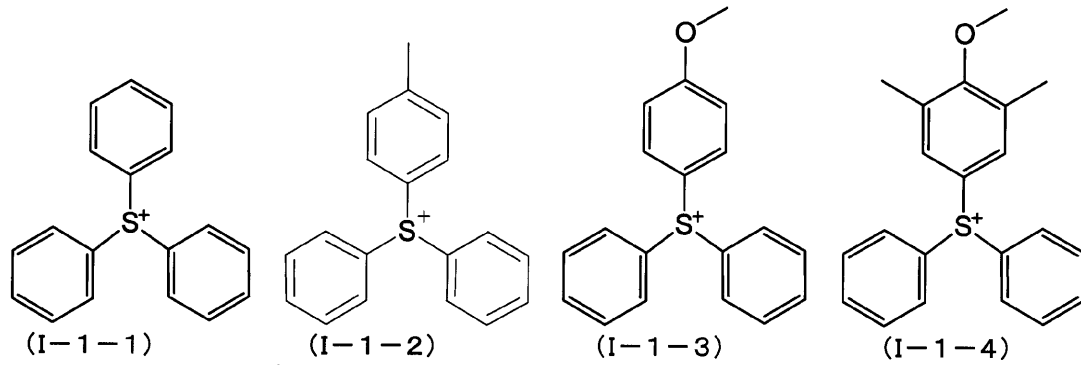
【0092】

10

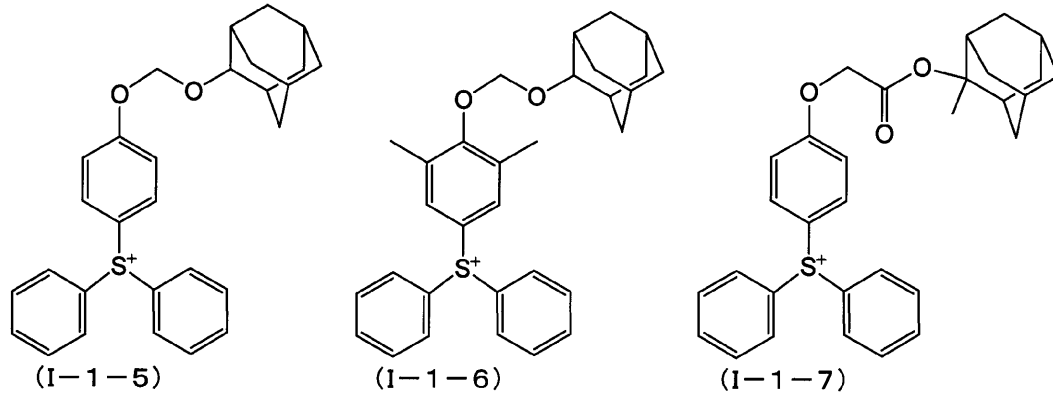
20

30

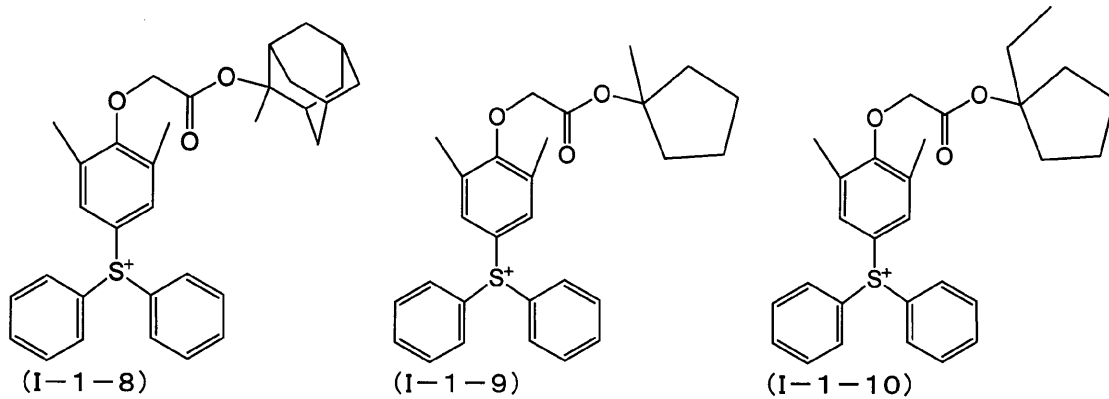
【化 3 0】



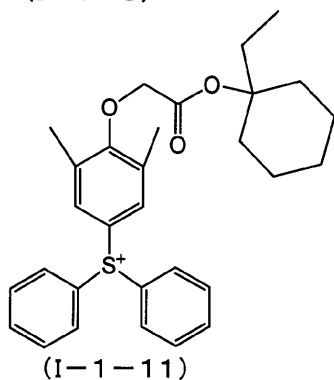
10



20



30



40

【 0 0 9 3】

また、これらのカチオン部におけるフェニル基の一部または全部が、置換基を有していてもよいナフチル基で置換されたものも好ましいものとして挙げられる。3つのフェニル基のうち、ナフチル基で置換されるのは、1または2が好ましい。

【 0 0 9 4】

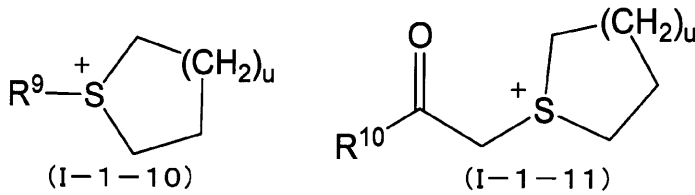
また、式 (b - 1) で表される化合物のカチオン部のうち、 $R^{1''}$ ~ $R^{3''}$ のうちのいずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している場合の好ましい具体例としては、たとえば、下記式 (I - 1 - 10) ~ (I - 1 - 13) で表されるカチオ

50

ン部が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

【 化 3 1 】

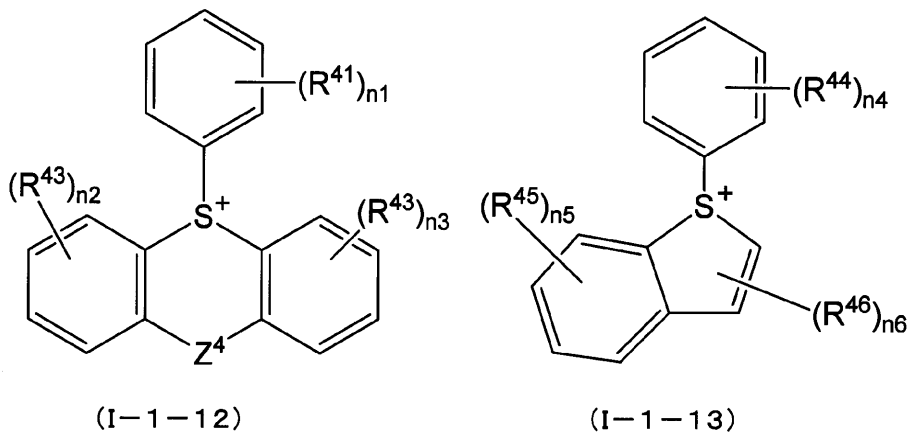


10

[式中、 R^9 は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、 R^{10} は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基、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水酸基であり、 u は 1 ~ 3 の整数である。]

【 0 0 9 6 】

【 化 3 2 】



20

[式中、 Z^4 は単結合、メチレン基、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (該 R_N は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。) であり； $R^{41} \sim R^{46}$ 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。]

30

【 0 0 9 7 】

式 (I-1-10) ~ (I-1-11) 中、 $R^9 \sim R^{10}$ において、フェニル基またはナフチル基が有していてもよい置換基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ におけるアリール基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。また、 $R^9 \sim R^{10}$ におけるアルキル基が有していてもよい置換基としては、 $R^{1''} \sim R^{3''}$ におけるアルキル基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

40

u は 1 ~ 3 の整数であり、1 または 2 が最も好ましい。

式 (I-1-12) ~ (I-1-13) 中、 $R^{41} \sim R^{46}$ 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

50

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。

10

【0098】

式 (b - 1) ~ (b - 2) 中、 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す。

R^4 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^4 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。

20

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^4 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^4 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。

30

前記 R^4 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^4 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。

【0099】

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： $X - Q^1$ - [式中、 Q^1 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。

40

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 R^4 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。

【0100】

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

Q^1 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

50

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、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ （式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ 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 $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 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） $[-CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；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。

Q^1 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、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

【0101】

$X-Q^1-$ 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。

【0102】

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」（以下、ヘテロ原子含有置換基ということがある。）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。

【0103】

前記脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部を置換してもよいヘテロ原子含有置換基としては、たとえば -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-等が挙げられる。-NH-である場合、そのHを置換してもよい置換基(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、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。

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。

【0104】

前記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を置換してもよいヘテロ原子含有置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、-C(=O)-R⁸⁰[R⁸⁰はアルキル基である。]、-COOR⁸¹[R⁸¹は水素原子またはアルキル基である。]、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、酸素原子(=O)、硫黄原子、スルホニル基(SO₂)等が挙げられる。

前記ヘテロ原子含有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。

前記ヘテロ原子含有置換基としてのアルコキシ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状の何れであってもよく、それらの組み合わせであってもよい。その炭素数は1~30が好ましい。該アルキル基が直鎖状または分岐鎖状である場合、その炭素数は1~20であることが好ましく、1~17であることがより好ましく、1~15であることがさらに好ましく、1~10が特に好ましい。具体的には、この後例示する直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基の具体例と同様のものが挙げられる。該アルキル基が環状である場合(シクロアルキル基である場合)、その炭素数は、3~30であることが好ましく、3~20がより好ましく、3~15がさらに好ましく、炭素数4~12であることが特に好ましく、炭素数5~10が最も好ましい。該アルキル基は単環式であってもよく、多環式であってもよい。具体的には、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等を例示できる。前記モノシクロアルカ

10

20

30

40

50

ンとして、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、前記ポリシクロアルカンとして、具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。これらのシクロアルキル基は、その環に結合した水素原子の一部または全部が、フッ素原子、フッ素化アルキル基等の置換基で置換されていてもよいし、されていなくてもよい。

前記ヘテロ原子含有置換基としての $-C(=O)-R^{80}$ 、 $-COOR^{81}$ において、 R^{80} 、 R^{81} におけるアルキル基としては、前記アルコキシ基におけるアルキル基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子含有置換基としてのハロゲン化アルキル基におけるアルキル基としては、前記アルコキシ基におけるアルキル基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。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特に好ましい。

前記ヘテロ原子含有置換基としてのハロゲン化アルコキシ基としては、前記アルコキシ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。該ハロゲン化アルコキシ基としては、フッ素化アルコキシ基が好ましい。

前記ヘテロ原子含有置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、前記アルコキシ基における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。ヒドロキシアルキル基が有する水酸基の数は、1~3が好ましく、1が最も好ましい。

【0105】

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。

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プロペニル基が特に好ましい。

【0106】

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

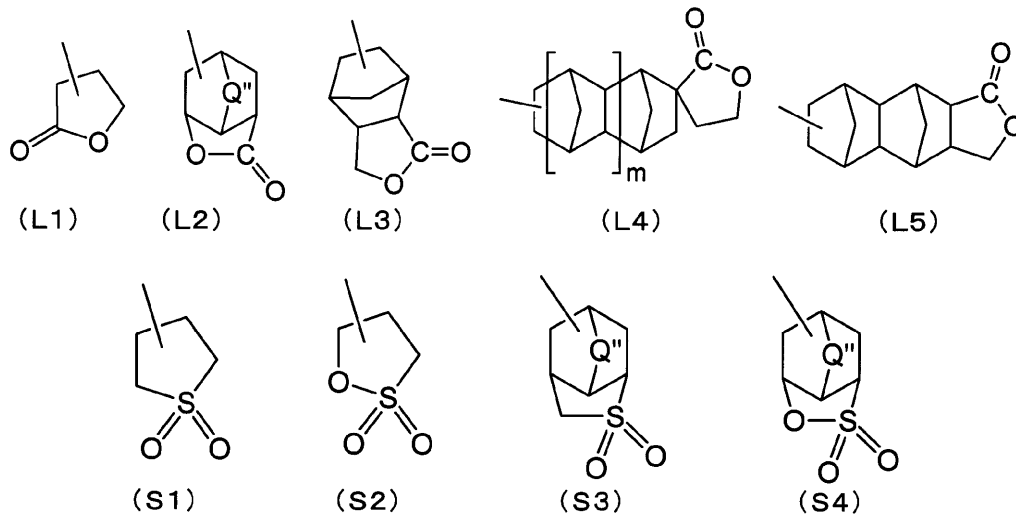
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ピシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

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、たとえば以下の式(L1)~(L5)、(S1)~(S4)で表される基等が挙げられる。

【0107】

【化33】



10

20

[式中、Q''は、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよいアルキレン基、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。]

【0108】

式中、Q''におけるアルキレン基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましく、その炭素数は1~5が好ましい。具体的には、メチレン基 $[-CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 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) $[-CH_2CH_2CH_2-]$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；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。これらの中でも、メチレン基またはアルキルメチレン基が好ましく、メチレン基、 $-CH(CH_3)-$ または $-C(CH_3)_2-$ が特に好ましい。

30

40

該アルキレン基は、酸素原子($-O-$)もしくは硫黄原子($-S-$)を含んでいてもよい。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 $-O-R^{94}-$ 、 $-S-R^{95}-$ 、 $-R^{96}-O-R^{97}-$ 、 $-R^{98}-S-R^{99}-$ 等が挙げられる。ここで、 $R^{94} \sim R^{99}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。該アルキレン基としては、前記Q''におけるアルキレン基として挙げたアルキレン基と同様のものが挙げられる。中でも、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が好ましい。

【0109】

これらの脂肪族環式基は、水素原子の一部または全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、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、-

50

$C(=O)-R^{80}$ [R^{80} はアルキル基である。]、 $-COOR^{81}$ [R^{81} は水素原子またはアルキル基である。]、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、酸素原子(=O)、硫黄原子、スルホニル基(SO_2)等が挙げられる。

該置換基としてのアルキル基としては、前記ヘテロ原子含有置換基としてのアルコキシ基におけるアルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

該アルキル基としては、特に、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。また、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、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。

該置換基としてのハロゲン原子、アルコキシ基、 $-C(=O)-R^{80}$ 、 $-COOR^{81}$ 、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基としては、それぞれ、前記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を置換してもよいヘテロ原子含有置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

脂肪族環式基の水素原子を置換する置換基としては、上記の中でも、アルキル基、酸素原子(=O)、水酸基が好ましい。

脂肪族環式基が有する置換基の数は、1つであってもよく、2以上であってもよい。置換基を複数有する場合、該複数の置換基はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0110】

Xとしては、置換基を有していてもよい環式基が好ましい。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。

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

【0111】

本発明において、 R^4 は、置換基として $X-Q^1-$ を有することが好ましい。この場合、 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のフッ素化アルキレン基である。]で表される基が好ましい。

$X-Q^1-Y^1-$ で表される基において、 Y^1 のアルキレン基としては、前記 Q^1 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^1 として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)(CF_2CF_3)-$ 、 $-CHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CF_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CH(CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$

10

20

30

40

50

CH₂CH₂CH₂-、-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。

【0112】

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-、-CF₂(CF₃)CF₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CF₂(CF₃)CF₂CF₂-、-CF₂CF₂(CF₃)CF₂-、-CF₂(CF₃)CF₂(CF₃)-、-C(CF₃)₂CF₂-、-CF₂(CF₂CF₃)CF₂-；-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂-；-CH₂CH₂CH₂CF₂-、-CH₂CH₂CF₂CF₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂-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-CH₂CF₂CF₂-がより好ましく、-CF₂-が特に好ましい。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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

10

20

30

40

50

エニル)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) 10
 テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオ
 ロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート;1 - (3 , 5 - ジ
 メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンス
 ルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンス
 ルホネート;1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムの
 トリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはその
 ノナフルオロブタンスルホネート;1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒ
 ドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンス
 ルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート;1 - (4 - n - ブトキシナフタ
 レン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、その
 ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート;1 -
 フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフ
 ルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート;1 - (4 - ヒ
 ドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そ
 のヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート;1
 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオピラニウムのトリフル
 オロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフ
 ル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 - カンファール - 10 - スルホネート、ベンゼン
 スルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート等のアル
 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(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。

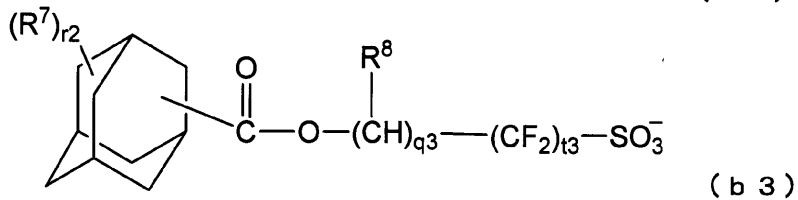
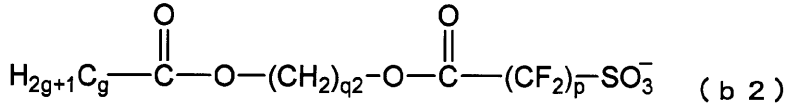
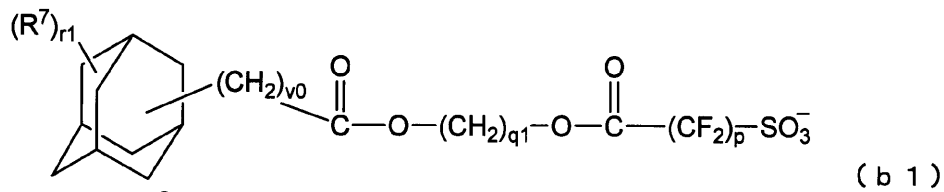
【0116】

10

20

30

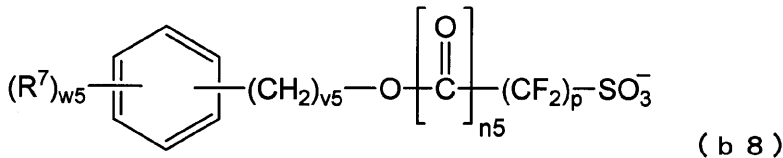
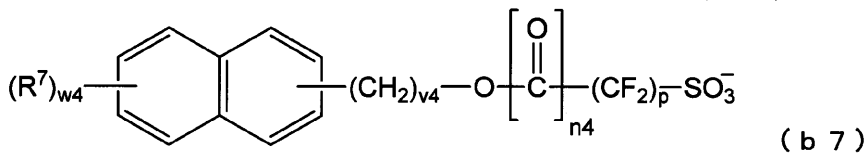
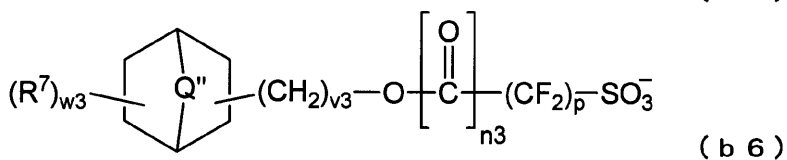
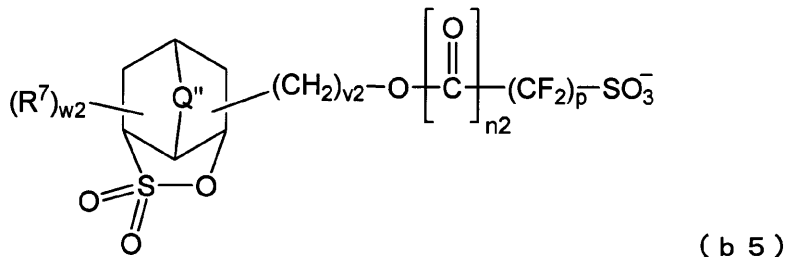
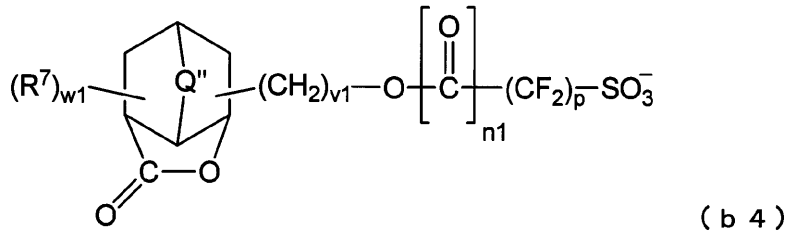
【化 3 4】



[式中、 p は 1 ~ 3 の整数であり、 v_0 は 0 ~ 3 の整数であり、 $q_1 \sim q_2$ はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数であり、 q_3 は 1 ~ 12 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 g は 1 ~ 20 の整数であり、 t_3 は 1 ~ 3 の整数であり、 R^7 は置換基であり、 R^8 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。]

【 0 1 1 7 】

【化 3 5】



[式中、 p 、 R^7 、 Q'' はそれぞれ前記と同じであり、 $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立に 0 ま

10

20

30

40

50

たは 1 であり、 $v_1 \sim v_5$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_5$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数である。]

【0118】

R^7 の置換基としては、アルキル基、ヘテロ原子含有置換基等が挙げられる。アルキル基としては、前記 X の説明で、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アルキル基と同様のものが挙げられる。また、ヘテロ原子含有置換基としては、前記 X の説明で、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を置換してもよいヘテロ原子含有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 ($r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_5$) 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。

R^8 におけるアルキル基、ハロゲン化アルキル基としては、それぞれ、上記 R におけるアルキル基、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

$r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_5$ は、それぞれ、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 であることがより好ましい。

$v_0 \sim v_5$ は 0 ~ 2 が好ましく、0 または 1 が最も好ましい。

t_3 は、1 または 2 が好ましく、1 であることが最も好ましい。

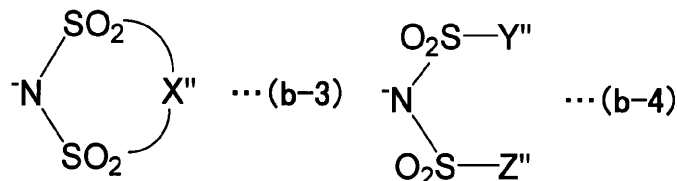
q_3 は、1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 3 であることがさらに好ましく、1 であることが最も好ましい。

【0119】

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)。

【0120】

【化36】



[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。]

【0121】

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

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

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

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

されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

【0122】

また、前記一般式 (b - 1) または (b - 2) において、アニオン部 ($R^4 - SO_3^-$) を、 $R^7 - COO^-$ [式中、 R^7 はアルキル基またはフッ素化アルキル基である。] に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は (b - 1) または (b - 2) と同様)。

R^7 としては、前記 R^4 と同様のものが挙げられる。

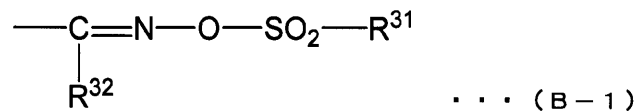
上記「 $R^7 - COO^-$ 」の具体的としては、トリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1 - アダマンタンカルボン酸イオンなどが挙げられる。

【0123】

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。

【0124】

【化37】



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

【0125】

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

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

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

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。

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、アリアル基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリアル基としては、前記 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。

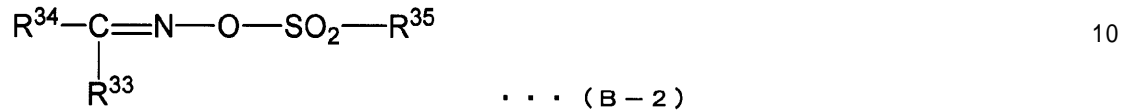
R³²としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数1～8のアルキル基、または炭素数1～8のフッ素化アルキル基が好ましい。

【0126】

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。

【0127】

【化38】

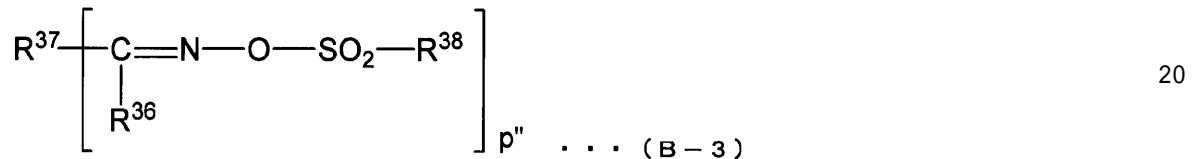


10

[式(B-2)中、R³³は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。R³⁴はアリール基である。R³⁵は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

【0128】

【化39】



20

[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。]

【0129】

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。

30

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

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

R³⁴のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(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

40

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

50

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。

【0130】

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

R^{37} の2または3個の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} 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^{38} 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^5 の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p"は好ましくは2である。

【0131】

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ミノ)-ベンジルシアニド、
 - (ベンゼンスルホニルオキシミノ)-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ミノ)-ベンジルシアニド、
 - [(p-トルエンスルホニルオキシミノ)-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ミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、
 - (トシルオキシミノ)-4-チエンルシアニド、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-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ミノ)-エチルアセトニトリル、
 - (プロピルスルホニルオキシミノ)-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ミノ)-フェニルアセトニトリル、
 - (メチルスルホニルオキシミノ)-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ミノ)-p-プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げら

10

20

30

40

50

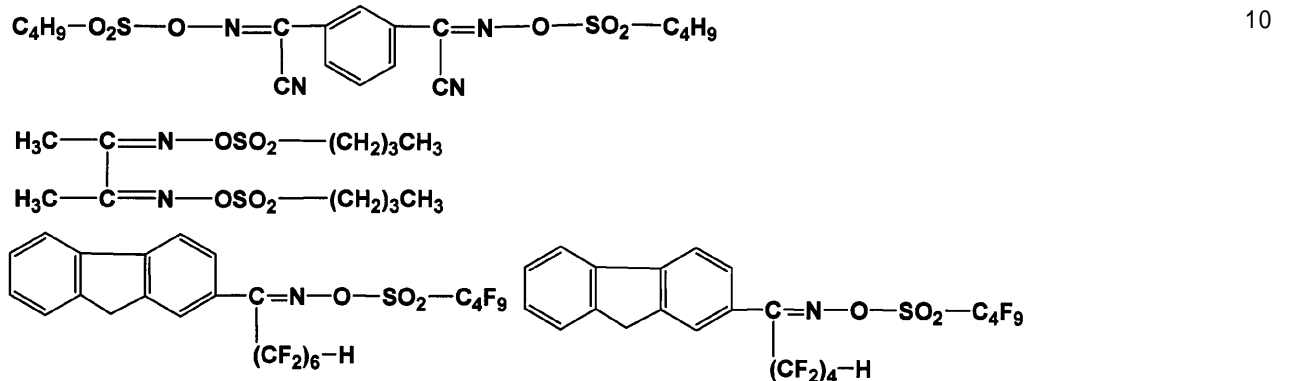
れる。

また、特開平 9 - 208554 号公報（段落 [0012] ~ [0014] の [化18] ~ [化19]）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、WO2004/074242A2（65 ~ 85 頁目の Example 1 ~ 40）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

【0132】

【化40】



10

20

【0133】

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。

30

【0134】

（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。

40

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。

【0135】

<（C）成分>

（C）成分は、下記一般式（c1-1）で表される構成単位（c1）および下記一般式

50

(c2-1)で表される構成単位(c2)を有し、前記構成単位の(c2)の割合が20~60モル%である含フッ素共重合体からなるものである。

かかる(C)成分を含有する本発明のポジ型レジスト組成物によれば、アルカリ現像液との接触により、その表面のみ親水性が大きく向上する性質を有するレジスト膜を形成できる。

すなわち、構成単位(c1)においては、式(c1-1)で表される構造を有することから、式中のR²が塩基解離性基となっている。たとえばL¹が存在せず、-COOR²が直接主鎖の炭素原子(Rが結合している炭素原子)に結合している場合、R²は塩基解離性基としてはほとんど機能しない。

「塩基解離性基」とは、塩基の作用により解離し得る有機基である。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、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(23))を用いて10~120秒間現像する)の作用により解離する基である。

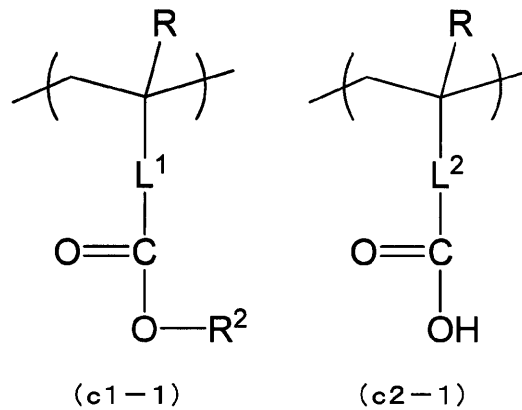
そのため、アルカリ現像液等の塩基との接触時に、構成単位(c1)の側鎖において加水分解反応が生じ、側鎖末端のR²が解離し、それとともに該側鎖末端にカルボキシ基が形成される。このようなカルボキシ基の形成と、(C)成分中に20~60モル%という高い割合で含まれる構成単位(c2)の側鎖のカルボキシ基とにより、アルカリ現像液との接触後の(C)成分の親水性が非常に高いものとなる。

また、(C)成分は、R²がフッ素原子を有することから、スピンコート法等によりレジスト膜を形成した際、レジスト膜の表層付近に偏析しやすくなっている。

そのため、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜に対して露光、アルカリ現像を行うと、露光部のレジスト膜はアルカリ現像液に溶解して除去される一方、未露光部のレジスト膜表面では、偏析した(C)成分が分解して親水性を発現する。その結果、その表面のみ親水性が向上したレジストパターンが形成される。このように親水性の向上したレジストパターン表面にはディフェクトが生じにくい。

【0136】

【化41】



[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、R²はフッ素原子を有する有機基であり、L¹は2価の連結基であり、L²は2価の連結基である。]

【0137】

(構成単位(c1))

式(c1-1)中、Rとしては、前記(A1)成分の説明で挙げたRと同様のものが挙げられる。

R²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。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。

R²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。

R²として好ましいものとしては、置換基を有していてもよいフッ素化炭化水素基が挙げられる。

フッ素化炭化水素基は、炭化水素基中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である。

フッ素化炭化水素基は、本発明の効果を考慮すると、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、当該フッ素化炭化水素基における「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。

フッ素化炭化水素基が有していてもよい置換基は、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基であり、たとえば炭素数1～5のアルキル基、等が挙げられる。

【0138】

フッ素化炭化水素基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く、好ましくは脂肪族炭化水素基である。該脂肪族炭化水素基は、飽和、不飽和のいずれでもよく、好ましくは飽和である。すなわち、R²としては、フッ素化脂肪族炭化水素基が好ましく、中でも、フッ素化飽和炭化水素基、つまりフッ素化アルキル基が好ましい。

フッ素化アルキル基としては、たとえば、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。

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。

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。

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(部分フッ素化アルキル基)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。

フッ素化アルキル基が部分フッ素化アルキル基である場合、残りの水素原子の一部または全部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、前記フッ素化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。

【0139】

R²としては、特に、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、なかでも下記一般式(r²-1)または(r²-2)で表される基が好ましい。

【0140】

10

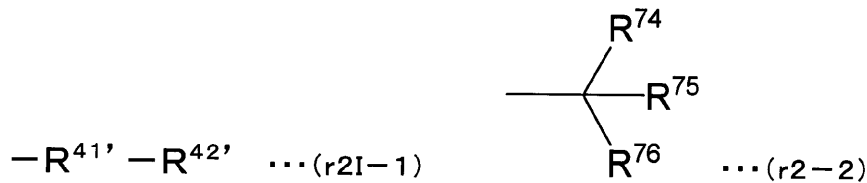
20

30

40

50

【化 4 2】



【式 (r 2 - 1) 中、 $R^{41'}$ は無置換の炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基であり、 $R^{42'}$ は炭素数 1 ~ 9 のフッ素化アルキル基である。但し、 $R^{41'}$ と $R^{42'}$ との炭素数の合計は 10 以下である。式 (r 2 - 2) 中、 $R^{74} \sim R^{76}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のフッ素化アルキル基であり、 $R^{74} \sim R^{76}$ の少なくとも 1 つは前記フッ素化アルキル基である。】

10

【0141】

式 (r 2 - 1) 中、 $R^{41'}$ のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状が好ましい。また、その炭素数は 1 ~ 5 が好ましい。 $R^{41'}$ としては、特に、メチレン基、エチレン基またはプロピレン基が好ましく、メチレン基が最も好ましい。

$R^{42'}$ としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のフッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。 $R^{42'}$ としては、特に、トリフルオロメチル基 (- C F ₃)、テトラフルオロエチル基 (- C ₂ F ₄ H)、ペンタフルオロエチル基 (- C ₂ F ₅) またはヘプタフルオロ - n - プロピル基 (- C ₃ F ₇) が好ましい。

20

式 (r 2 - 2) 中、 $R^{74} \sim R^{76}$ における直鎖状のアルキル基としては、前記フッ素化アルキル基の説明で挙げた無置換の直鎖状のアルキル基のうちの炭素数 1 ~ 5 のものと同様のものが挙げられ、エチル基またはメチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。 $R^{74} \sim R^{76}$ におけるフッ素化アルキル基は、前記直鎖状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。

$R^{74} \sim R^{76}$ のうち、少なくとも 1 つはフッ素化アルキル基である。 $R^{74} \sim R^{76}$ のうちの全てがフッ素化アルキル基であってもよいが、 $R^{74} \sim R^{76}$ のうちの 1 つが水素原子であることが好ましく、 $R^{74} \sim R^{76}$ のうちの 1 つが水素原子であり、他の 2 つがフッ素化アルキル基であることが特に好ましい。

30

式 (r 2 - 2) で表される基としては - C H (C F ₃) ₂ が最も好ましい。

【0142】

L¹ における 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、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。

「置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基」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、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。

40

【0143】

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

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 ₃) -、- C H (C H ₂ C H ₃) -、- C (C H ₃) ₂ -、- C (C H

50

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

直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。該置換基としては、フッ素原子、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。

【0144】

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 2 個を除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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。

環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、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フッ素原子、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。

【0145】

芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を有する炭化水素化合物から 2 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

該芳香族炭化水素環としては、炭素数 6 ~ 15 のものが好ましく、たとえばベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン又はナフタレンが好ましい。

前記炭化水素化合物は、芳香族炭化水素環のみから構成されてもよく、芳香族炭化水素環と、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基とから構成されるものであってもよい。該直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、前記脂肪族炭化水素基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

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

前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部を置換してもよいヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素環に結合した水素原子を置換してもよい置換基としては、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。

該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 - ブチル基等が特に好ましい。

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

10

20

30

40

50

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

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

【0146】

「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、アシル基等の置換基である。)、 $-NH-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 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。

$-NR^{04}-$ において、 R^{04} はアルキル基、アシル基等の置換基である。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。

【0147】

L^1 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。

「酸解離性部位」とは、露光により(B)成分から発生する酸が作用して解離する部位をいう。具体的には、たとえば、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部位；アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性基のうち、当該アセタールを形成している酸素原子に結合している基から一つ以上の水素原子を除いた部位などが挙げられる。

ただし本発明において、 L^1 は、その構造中に、酸解離性部位を有さないことが好ましい。

【0148】

L^1 は、その構造中に、フッ素原子を有していてもよく、有さなくてもよい。

本発明においては、 L^1 が、フッ素原子を有さないことが好ましい。これにより、構成単位(c1)の側鎖($-L^1-CO-O-R^2$)中に含まれるフッ素原子が、 R^2 のみに存在することになる。そのため、アルカリ現像液の作用により R^2 が解離した後、側鎖中にフッ素原子が存在しなくなるため、レジスト膜表面の親水性がより高くなる。

【0149】

本発明において、 L^1 における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価の芳香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、フッ素原子を有していてもよいヘテロ原子を含む2価の連結基が特に好ましい。

L^1 が直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である場合、該アルキレン基として具体的には、前記「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」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。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。

L^1 が2価の芳香族環式基である場合、該芳香族環式基としては、前記「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」における芳香族炭化水素基の説明で挙げた芳香族炭化水素環から水素原子を2つ除いた基が挙げられる。

L^1 における2価の芳香族環式基としては、フェニレン基またはナフチレン基が好ましく、ナフチレン基が特に好ましい。

【0150】

L^1 がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、当該連結基の好ましいものとしては

10

20

30

40

50

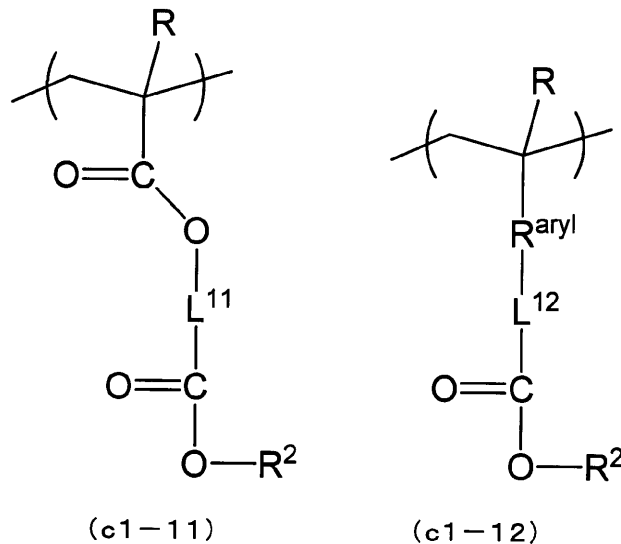
、 - O - 、 - C (= O) - O - 、 - C (= O) - 、 - O - C (= O) - O - 、 - C (= O) - NH - 、 - NR^{0 4} - [R^{0 4} はアルキル基、アシル基等の置換基である。] 、 - S - 、 - S (= O)₂ - 、 - S (= O)₂ - O - 、 式 - C (= O) - O - L^{1 1} - [L^{1 1} は酸解離性部位を有さない 2 価の連結基である。] で表される基、式 - R^{aryl 1} - L^{1 2} - [R^{aryl 1} は置換基を有していてもよい芳香族環式基であり、L^{1 2} は単結合または酸解離性部位を有さない 2 価の連結基である。] で表される基等が挙げられる。

これらのなかでも、本発明の効果に優れることから、式 - C (= O) - O - L^{1 1} - で表される基、または式 - R^{aryl 1} - L^{1 2} - で表される基が好ましい。すなわち、構成単位 (c 1) は、下記一般式 (c 1 - 1 1) または (c 1 - 1 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 種であることが好ましい。

10

【 0 1 5 1 】

【 化 4 3 】



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、R² はフッ素原子を有する有機基であり、L^{1 1} は酸解離性部位を有さない 2 価の連結基であり、R^{aryl 1} は置換基を有していてもよい芳香族環式基であり、L^{1 2} は単結合または酸解離性部位を有さない 2 価の連結基である。]

30

【 0 1 5 2 】

式 (c 1 - 1 1) ~ (c 1 - 1 2) 中、R および R² はそれぞれ前記式 (c 1 - 1) 中の R および R² と同じである。

式 (c 1 - 1 1) 中、L^{1 1} は酸解離性部位を有さない 2 価の連結基である。酸解離性部位についての説明は前述の通りである。

該連結基としては、酸解離性部位を有さないものであれば特に限定されず、前記 L¹ と同様のものが挙げられる。

L^{1 1} としては、たとえば、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が挙げられる。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く、それらの組み合わせであってもよい。

40

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、飽和であることが好ましい。また、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよく、それらの組み合わせであってもよい。具体的には、前記 L¹ における 2 価の連結基の説明中、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脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

該脂肪族炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状である場合、該脂肪族炭化水素基の 1 位の炭素原子 (隣接する酸素原子 (- O -) に結合する炭素原子) は第 1 級または第 2 級炭素原子であることが好ましい。また、環状である場合、1 位の炭素原子は、第 2 級、第 3 級

50

のいずれであってもよいが、第2級の場合、該炭素原子には、置換基（水素原子以外の原子または基）は結合していないことが好ましい。

該脂肪族炭化水素基は、水素原子の一部または全部がフッ素原子等の置換基で置換されていてもよい。

また、該脂肪族炭化水素基は、その構造中に、ヘテロ原子を含む2価の連結基を有していてもよい。該ヘテロ原子を含む2価の連結基としては前記と同様のものが挙げられ、特に、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ が好ましい。

【0153】

L^{11} としては、特に、 $-R^{05}-$ 、 $-R^{06}-O-(CO)_{b01}-R^{07}-$ または $-(R^{06})_{b02}-R^{ary1}-O-(CO)_{b03}-R^{07}-$ で表される基が好ましい。

式中、 $R^{05} \sim R^{07}$ はそれぞれ独立にアルキレン基であり、 R^{ary1} は置換基を有していてもよい芳香族環式基であり、 $b01 \sim b03$ はそれぞれ独立に0または1である。

R^{05} におけるアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。これらの中でも直鎖状のアルキレン基が好ましい。

直鎖状である場合、該アルキレン基は、炭素数が1~5であることが好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

分岐鎖状である場合、該アルキレン基としては、前記直鎖状のアルキレン基に置換基としてアルキル基が結合したもの（アルキルアルキレン基）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の数は、1つであることが最も好ましい。

アルキルアルキレン基としては、特に、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、アルキルメチレン基がより好ましい。

アルキルアルキ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、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

環状である場合、該アルキレン基としては、炭素数5~15の環状のアルキレン基が好ましく、炭素数6~12の環状のアルキレン基がより好ましい。具体例としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基における「環状の脂肪族炭化水素基」に例示したものが挙げられる。

R^{06} および R^{07} におけるアルキレン基としては、前記 R^{05} と同様のものが挙げられる。

R^{06} および R^{07} としては、それぞれ、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましい。

R^{ary1} としては、前記 L^{11} の好ましいものとして挙げた2価の芳香族環式基と同様のものが挙げられる。

【0154】

式(c1-12)中、 L^{12} は酸解離性部位を有さない2価の連結基である。 L^{12} としては、前記 L^{11} と同様のものが挙げられる。

L^{12} としては、特に、 $-(R^{08})_{b04}-O-(CO)_{b05}-R^{09}-$ または $-CO-O-R^{09}-$ で表される基が好ましい。

式中、 R^{08} および R^{09} はそれぞれ独立にアルキレン基であり、 $b04 \sim b05$ はそれぞれ独立に0または1である。

R^{08} および R^{09} におけるアルキレン基としては、前記 R^{05} と同様のものが挙げられる。

R^{08} および R^{09} としては、それぞれ、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましい。

R^{ary1} としては、前記 L^{11} の好ましいものとして挙げた2価の芳香族環式基と同様のものが挙げられる。

10

20

30

40

50

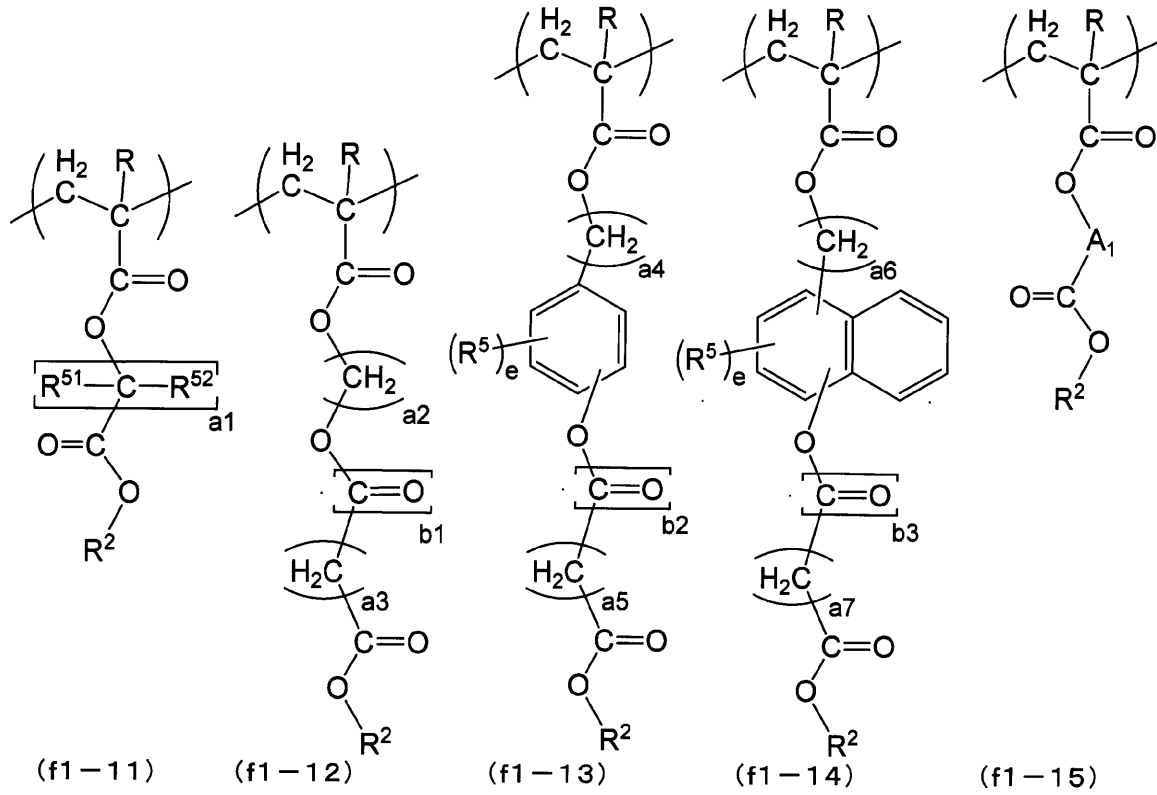
【 0 1 5 5 】

前記一般式 (c 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 (c 1 - 1 1) ~ (c 1 - 1 5) で表される構成単位が挙げられる。

また、前記一般式 (c 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 (c 1 - 2 1) ~ (c 1 - 2 4) で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 5 6 】

【 化 4 4 】



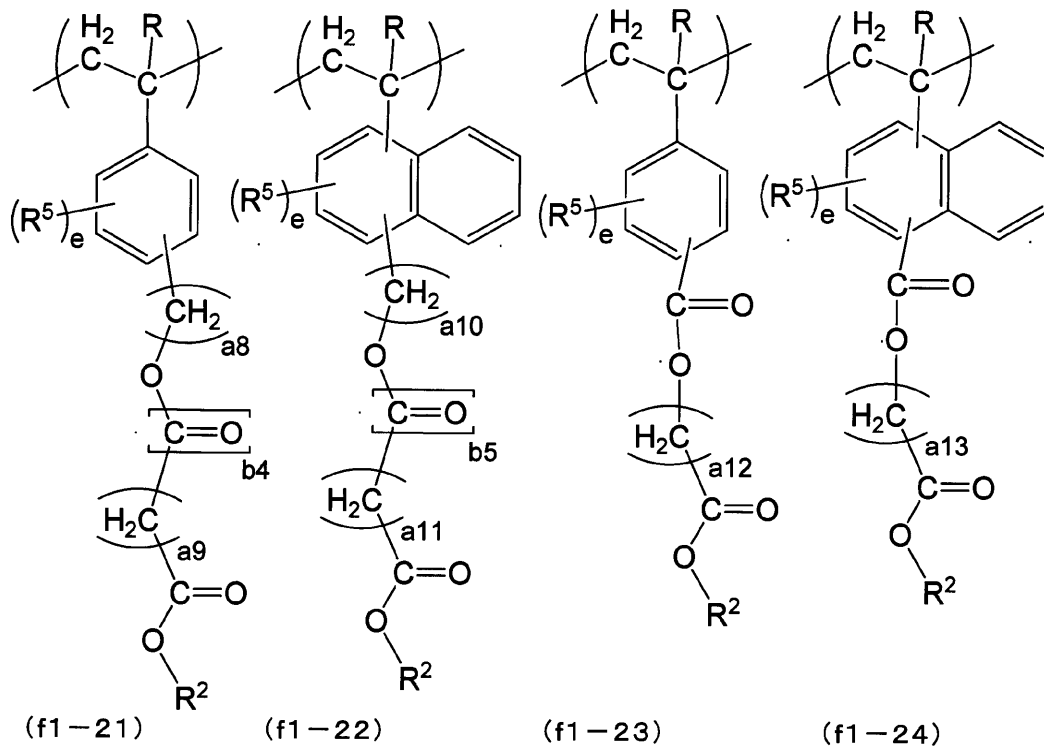
10

20

【 0 1 5 7 】

30

【化 4 5】



10

20

【0158】

前記一般式(c1-11)~(c1-15)および(c1-21)~(c1-24)中、RおよびR²はそれぞれ前記と同じであり；R^{5 1}およびR^{5 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；a1、a2、a3、a5、a7、a9、およびa11~a13はそれぞれ独立して1~5の整数を表し；a4、a6、a8、およびa10はそれぞれ独立して0又は1~5の整数を表し；b1~b5はそれぞれ独立して0又は1の整数であり；R⁵は置換基であり、eは0~2の整数を表し；A₁は炭素数4~20の環状のアルキレン基である。

30

【0159】

前記一般式(c1-11)中、R^{5 1}、R^{5 2}のアルキル基としては、上記R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^{5 1}、R^{5 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く、R^{5 1}およびR^{5 2}の両方が水素原子であることが特に好ましい。

前記一般式(c1-11)中、a1は1~3が好ましく、1又は2がより好ましい。

前記一般式(c1-12)中、a2、a3は、それぞれ独立して、1~3が好ましく、1又は2がより好ましい。b1は、0又は1である。

前記一般式(c1-13)中、a4は、0又は1~3が好ましく、0又は1~2がより好ましく、0又は1が最も好ましい。a5は、1~3が好ましく、1又は2がより好ましい。R⁵の置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、低級アルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、ハロゲン化低級アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。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。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。b2は0であることが好ましい。

40

前記一般式(c1-14)中、a6は、0又は1~3が好ましく、0又は1~2がより好ましく、0又は1が最も好ましい。a7は、1~3が好ましく、1又は2がより好ましい。b3は0であることが好ましい。R⁵およびeは、それぞれ前記と同様である。

前記一般式(c1-15)中、A₁は、炭素数4~20の環状アルキレン基であり、炭素数5~15の環状のアルキレン基が好ましく、炭素数6~12の環状のアルキレン基が

50

より好ましい。具体例としては、上述した置換基を有していてもよい炭化水素基における「環状の脂肪族炭化水素基」に例示したものが挙げられる。

前記一般式(c 1 - 2 1)中、a 8は、0又は1～3が好ましく、0又は1～2がより好ましく、0又は1が最も好ましい。a 9は、1～3が好ましく、1又は2がより好ましい。b 4は0であることが好ましい。R⁵およびeは、それぞれ前記と同様である。

前記一般式(c 1 - 2 2)中、a 1 0は、0又は1～3が好ましく、0又は1～2がより好ましく、0又は1が最も好ましい。a 1 1は、1～3が好ましく、1又は2がより好ましい。b 5は0であることが好ましい。R⁵およびeは、それぞれ前記と同様である。

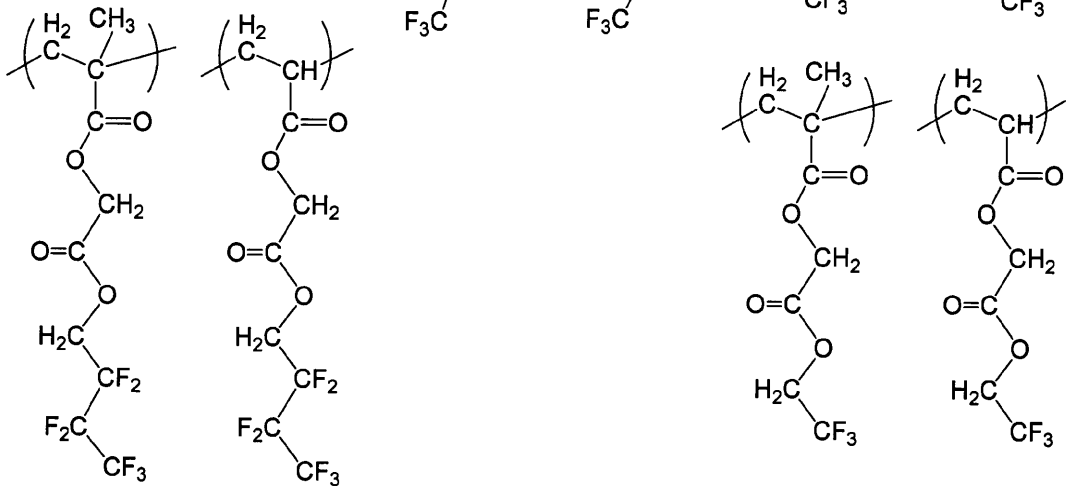
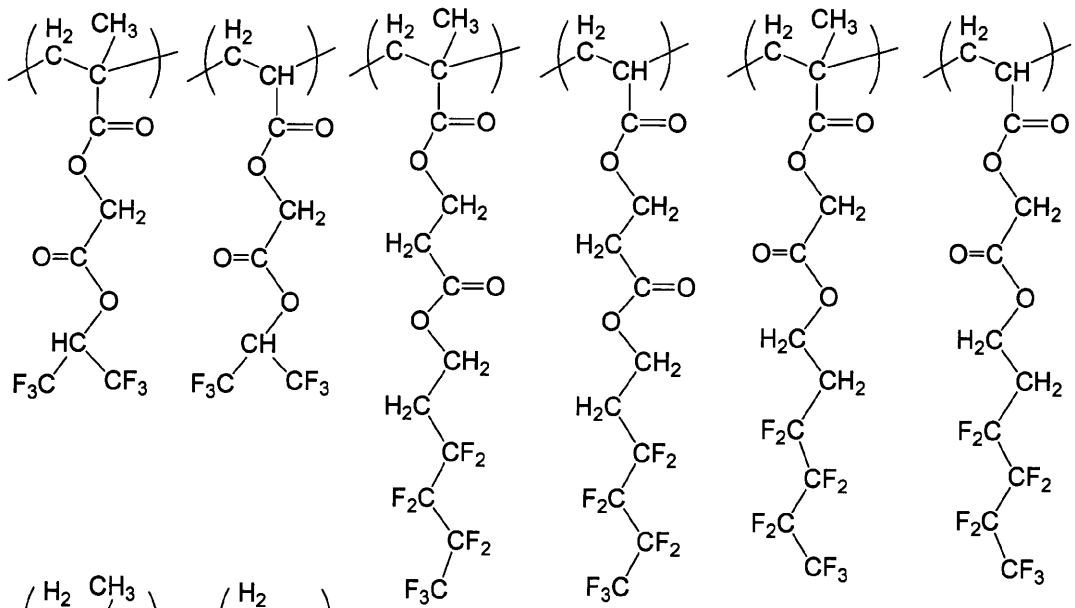
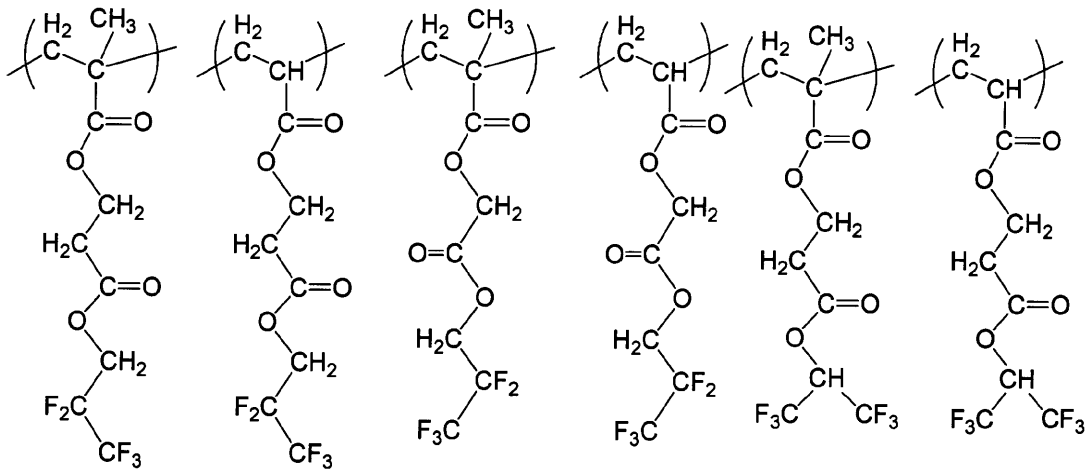
前記一般式(c 1 - 2 3)中、a 1 2は1～3が好ましく、1又は2がより好ましい。R⁵およびeは、それぞれ前記と同様である。

前記一般式(c 1 - 2 4)中、a 1 3は1～3が好ましく、1又は2がより好ましい。R⁵およびeは、それぞれ前記と同様である。

以下に、上記一般式(c 1 - 1 1)～(c 1 - 1 5)、一般式(c 1 - 2 1)～(c 1 - 2 4)で表される構成単位的具体例を示す。

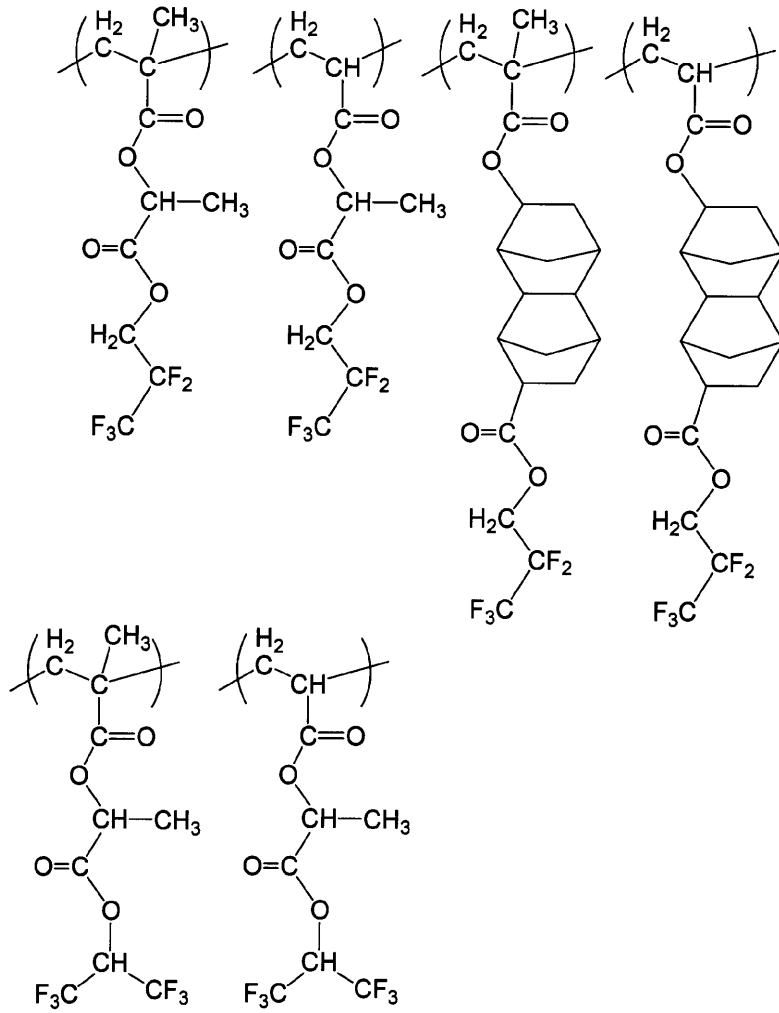
【0 1 6 0】

【化 4 6】



【 0 1 6 1 】

【化 4 7】



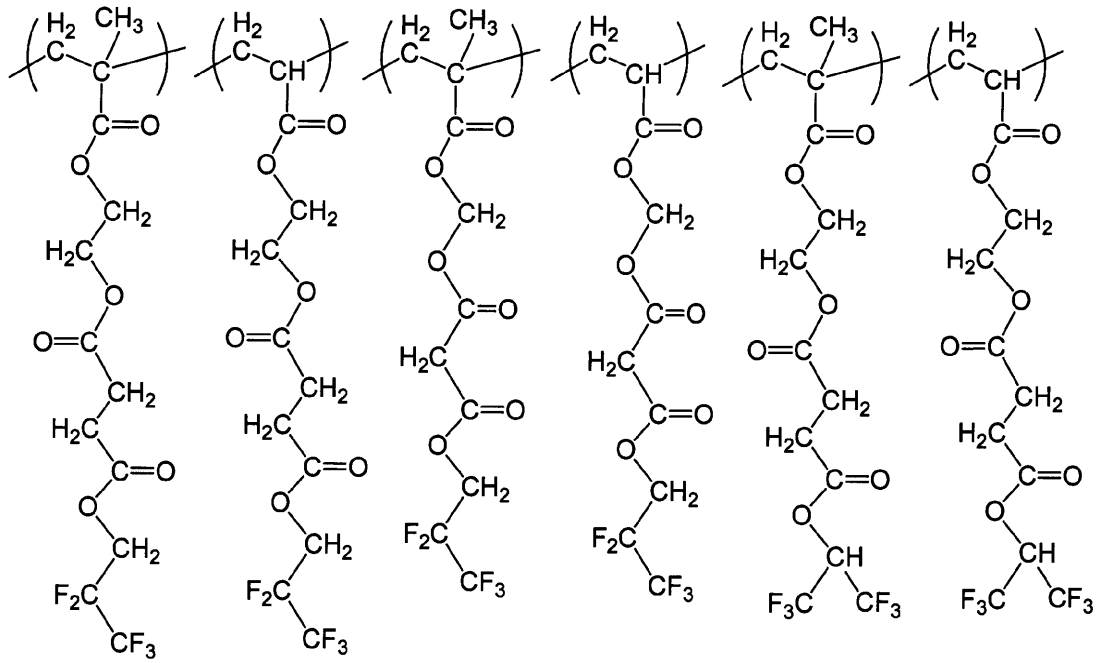
10

20

30

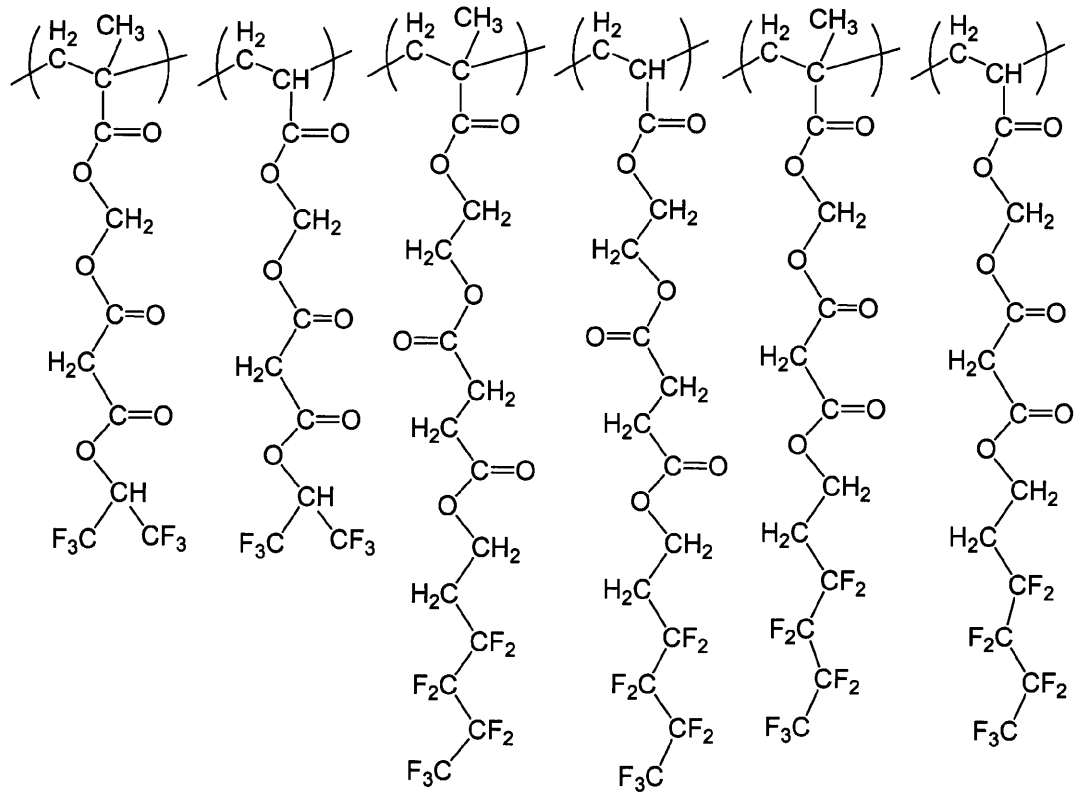
【 0 1 6 2 】

【化 4 8】



10

20

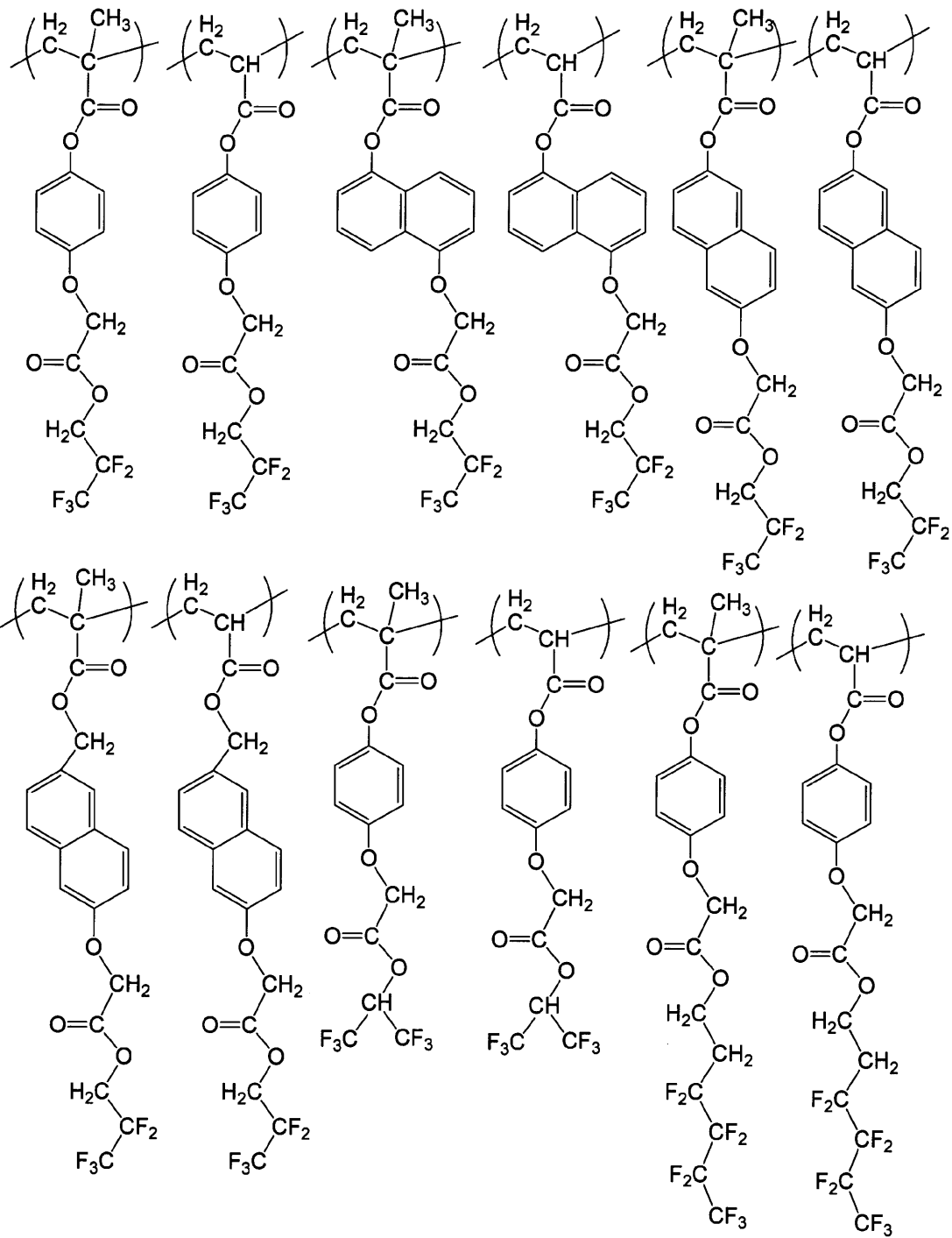


30

40

【 0 1 6 3】

【化 4 9】



10

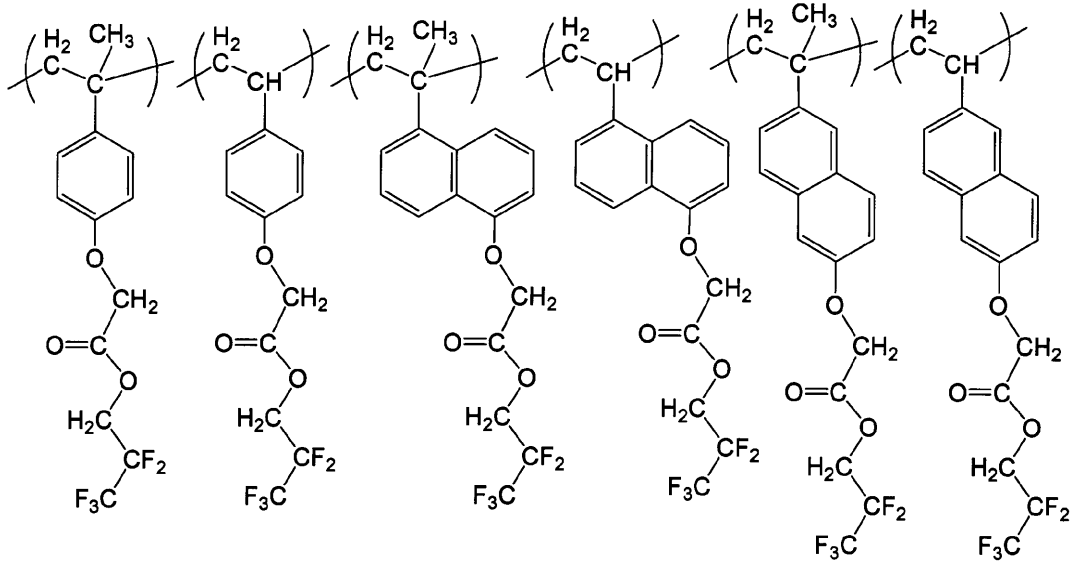
20

30

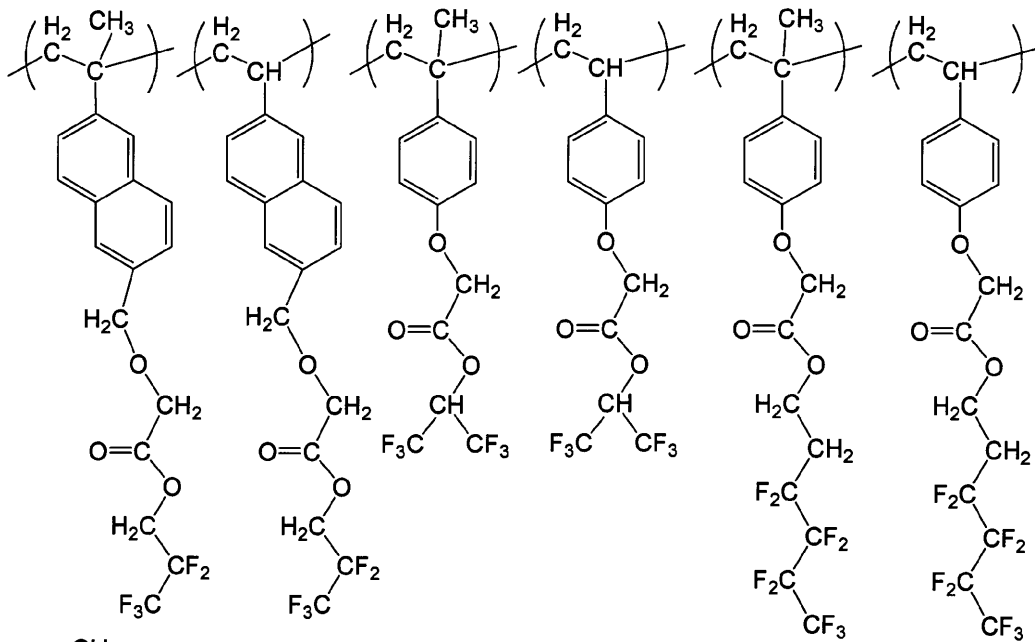
40

【 0 1 6 4 】

【化 5 0】

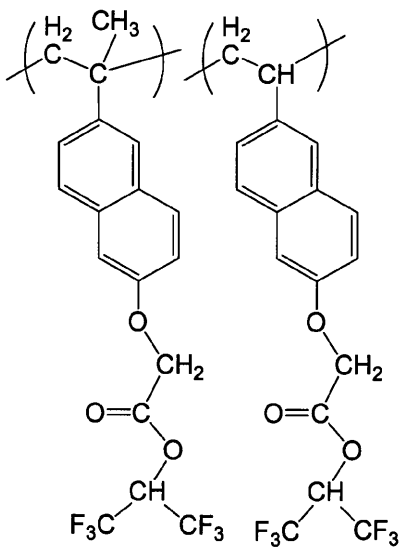


10



20

30



40

【 0 1 6 5 】

50

構成単位(c1)としては、前記一般式(c1-11)~(c1-15)および(c1-21)~(c1-24)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(c1-11)~(c1-15)、(c1-21)および(c1-22)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(c1-11)、(c1-15)および(c1-22)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種がさらに好ましく、前記一般式(c1-11)または(c1-22)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。

【0166】

(C)成分中、構成単位(c1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

(C)成分中、構成単位(c1)の割合は、(C)成分を構成する全構成単位の合計に対し、30~80モル%が好ましく、35~80モル%がより好ましく、40~80モル%がさらに好ましい。構成単位(c1)の割合が前記範囲の下限値以上であると、構成単位(c1)による効果、つまり当該(C)成分が、アルカリ現像液との接触前はある程度の表面偏析性(レジスト膜表面への偏析性)を持ち、アルカリ現像液との接触後は、R²の解離により、レジスト膜表面の親水性の向上に寄与するという効果が十分に得られる。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0167】

(構成単位(c2))

20

式(c2-1)中、Rとしては、式(c1-1)中のRと同様のものが挙げられる。ただし当該含フッ素共重合体において、構成単位(c1)が有するRと構成単位(c1)が有するRとはそれぞれ同じであってもよく異なってもよい。

L²における2価の連結基としては、前記式(c1-1)中のL¹と同様のものが挙げられる。

L²としては、単結合、-CO-O-L¹¹-または-R^{ary1}-L¹²-が好ましく、単結合または-CO-O-L¹¹-がより好ましく、単結合が最も好ましい。該L¹¹、R^{ary1}およびL¹²はそれぞれ前記式(c1-11)中のL¹¹、式(c1-12)中のR^{ary1}およびL¹²と同様である。

L²が-CO-O-L¹¹-である場合の構成単位(c2)の好ましい例としては、たとえば、前記(A1)成分における構成単位(a3)の説明で挙げた一般式(a3-2)で表される構成単位が挙げられる。また、式(a3-2)中のR⁸²が環状のアルキレン基または2価の芳香族環式基で置換されたものも好ましい。環状のアルキレン基、2価の芳香族環式基としては、それぞれ、前記L¹の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

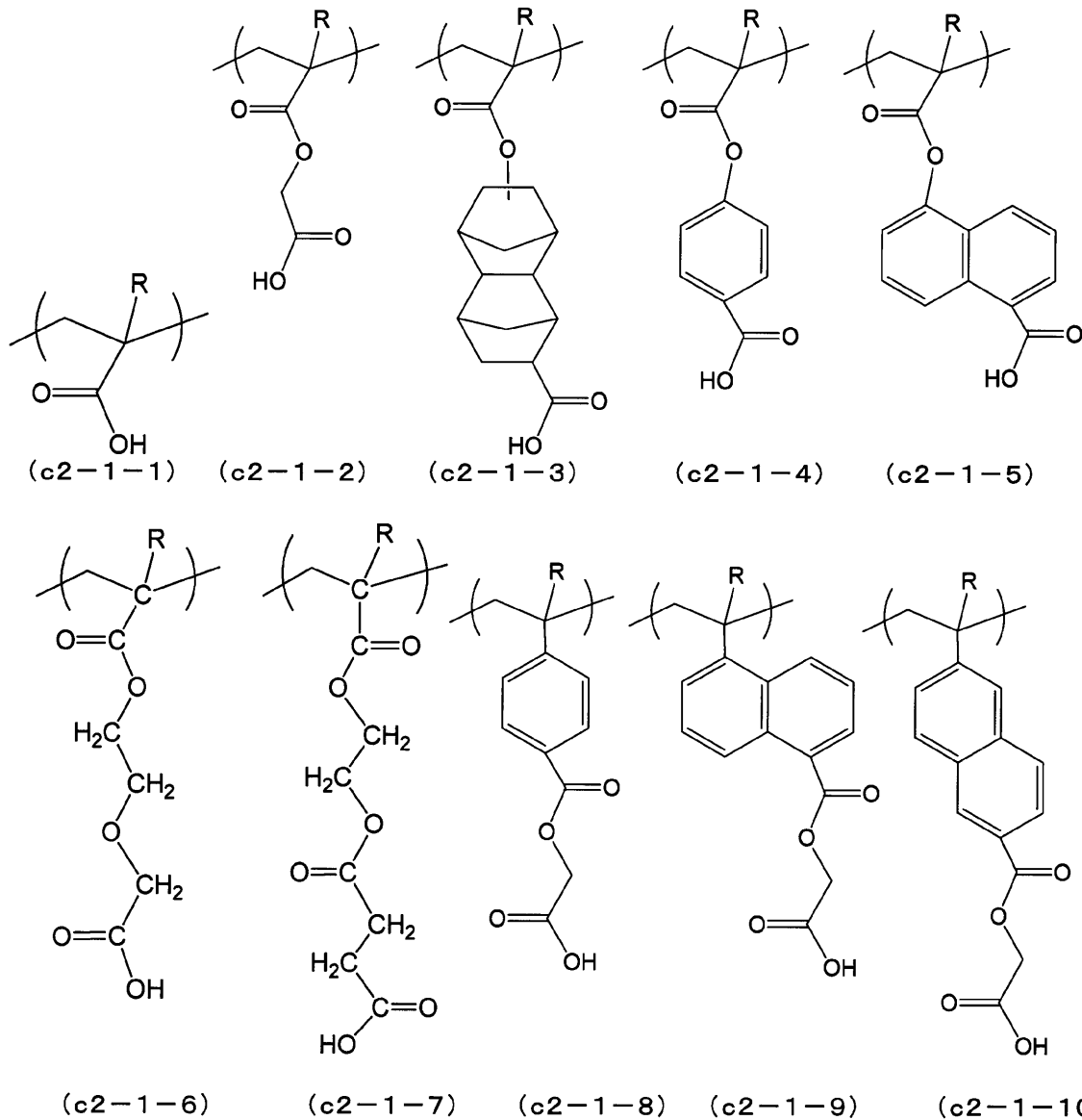
30

構成単位(c2)の具体例を以下に示す。

下記式(c2-1-1)~(c2-1-10)中、Rは前記と同様であり、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0168】

【化 5 1】



10

20

30

【0169】

(C)成分中、構成単位(c2)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。

(C)成分中、構成単位(c2)の割合は、(C)成分を構成する全構成単位の合計に対し、20~60モル%であり、20~55モル%が好ましい。構成単位(c2)の割合が前記範囲の下限値以上であると、ディフェクトの発生抑制効果が向上し、上限値以下と

40

【0170】

(C)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(c1)および(c2)以外の他の構成単位を有していてもよい。

該他の構成単位としては、構成単位(c1)を誘導する化合物および構成単位(c2)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特に限定されない。かかる構成単位としては、たとえば、上述した(A1)成分の説明で挙げた構成単位(a1)~(a5)等が挙げられる。

ただし本発明の効果を考慮すると、(C)成分中の構成単位(c1)および(c2)の合計の割合が、(C)成分を構成する全構成単位の合計に対し、50~100モル%であ

50

ることが好ましく、75～100モル%であることがより好ましく、100モル%であることが最も好ましい。すなわち、(C)成分は、構成単位(c1)および(c2)からなる共重合体であることが最も好ましい。

【0171】

(C)成分は、たとえば、構成単位(c1)、構成単位(c2)および所望により含有させる他の構成単位を誘導する各モノマーを、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソ酪酸ジメチル等のラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等により重合させることによって製造できる。

【0172】

構成単位(c1)を誘導するモノマーとしては、たとえば、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{L}^1 - \text{COOR}^2$ が挙げられる。かかる化合物は、たとえば、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{L}^1 - \text{COOH}$ で(以下、前駆体(I)という。)の末端の $-\text{COOH}$ に R^2 を導入($-\text{COOH}$ の水素原子を R^2 で置換)することにより製造できる。式中、 R 、 L^1 および R^2 はそれぞれ前記と同じである。

10

構成単位(c2)を誘導するモノマーとしては、たとえば、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{L}^2 - \text{COOH}$ が挙げられる。式中、 R および L^2 はそれぞれ前記と同じである。

前駆体(I)、および構成単位(c2)を誘導するモノマーは、それぞれ、市販のものを用いてもよく、公知の合成方法により合成してもよい。

前駆体(I)の $-\text{COOH}$ への R^2 で表される基の導入は、公知の方法を利用して行うことができ、たとえば、前駆体(I)と $\text{R}^2 - \text{OH}$ とを反応させる方法を用いることができる。

20

$\text{R}^2 - \text{OH}$ 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。

前駆体(I)と $\text{R}^2 - \text{OH}$ 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、前駆体(I)および $\text{R}^2 - \text{OH}$ を接触させる方法が挙げられる。

反応溶媒としては、原料である前駆体(I)および $\text{R}^2 - \text{OH}$ を溶解できるものであればよく、具体的には、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトニトリル等が挙げられる。

塩基としては、たとえばトリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピリジン等の有機塩基；水素化ナトリウム、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等の無機塩基等が挙げられる。

30

必要に応じて縮合剤を用いてもよい。縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド(EDCI)塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド(DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール-N-ヒドロキシトリスジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化合物塩(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。

40

$\text{R}^2 - \text{OH}$ の添加量は、前駆体(I)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、 $-20 \sim 40$ が好ましく、 $0 \sim 30$ がより好ましい。

反応時間は、前駆体(I)および $\text{R}^2 - \text{OH}$ 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。

【0173】

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

50

好ましく、3000～30000がより好ましく、4000～25000が最も好ましい。Mwが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、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(Mw/Mn)は1.0～5.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましく、1.2～2.5が最も好ましい。Mnは数平均分子量を示す。

【0174】

(C)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のポジ型レジスト組成物における(C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、1～10質量部が好ましく、1～7.5質量部がより好ましく、1～5質量部がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると本発明の効果が向上し、上限値以下であると、リソグラフィ特性が向上する。

【0175】

<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、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。

(D)成分としては、通常、低分子化合物(非重合体)が用いられている。(D)成分としては、たとえば、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられ、脂肪族アミンが好ましく、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～20であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニアNH₃の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

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、ステアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアミンおよび/またはアルキルアルコールアミンが好ましい。

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

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

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

その他の脂肪族アミンとしては、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。

芳香族アミンとしては、たとえば、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、2,2'-ジビリジル、4,4'-ジビリジルなどが挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

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

10

【0176】

本発明のポ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。

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。

20

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-j-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸エステルなどが挙げられる。

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

30

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0177】

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。

【0178】

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。

40

(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

50

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

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

アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

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 - 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。

【0179】

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（ポストアブライベーク（PAB））を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等によ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。

【0180】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。

。より具体的には、シリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属製の基板や、ガラス基板等が挙げられる。配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金等が使用可能である。

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

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

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

【0181】

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

【0182】

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

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

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

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70~180のもの好ましく、80~160のもの好ましい。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。

10

20

30

40

50

【0183】

以上説明した、本発明のポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法によれば、ディフェクトの発生が抑制されたレジストパターンを形成できる。また、レジストパターン形成時の感度、解像性、エッチング耐性等のリソグラフィ特性も良好である。

その理由としては以下のことが考えられる。すなわち、前記(C)成分は、上述したように、構成単位(c1)の側鎖末端に存在するR²がフッ素原子を有することから、本発明のポジ型レジスト組成物を用い、スピンコート法等によりレジスト膜を形成した際、(C)成分がレジスト膜の表層付近に偏析しやすくなっている。また、R²が塩基解離性基として機能するため、アルカリ現像液との接触により親水性が増大する性質を有する。つまり、アルカリ現像液等の塩基との接触時に、構成単位(c1)の側鎖において加水分解反応が生じ、側鎖末端のR²が解離し、それとともに該側鎖末端にカルボキシ基が形成される。このようなカルボキシ基の形成と、(C)成分中に20~60モル%という高い割合で含まれる構成単位(c2)の側鎖末端のカルボキシ基とにより、アルカリ現像液との接触後の(C)成分の親水性が非常に高いものとなる。そのため、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、アルカリ現像液との接触により、その表面のみ親水性が大きく向上する性質を有する。

ポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜の場合、露光により放射線が照射されなかった部分(未露光部)が支持体上に残るが、本発明においては、該未露光部の表面の親水性が上記のように大きく向上することから、該表面への析出物の再付着等が生じにくく、かかる要因に基づくディフェクトの発生が抑制される。

【0184】

レジスト膜の疎水性および親水性は、水に対する接触角、たとえば静的接触角(水平状態のレジスト膜上の水滴表面とレジスト膜表面とのなす角度)、動的接触角(レジスト膜を傾斜させていった際に水滴が転落し始めたときの接触角(転落角)、水滴の転落方向前方の端点における接触角(前進角)、転落方向後方の端点における接触角(後退角)がある。)等を測定することにより評価できる。たとえばレジスト膜の疎水性が高いほど、静的接触角、前進角、および後退角は大きくなり、一方、転落角は小さくなる。

ここで、前進角は、図1に示すように、その上に液滴1が置かれた平面2を次第に傾けていった際に、当該液滴1が平面2上を移動(落下)し始めるときの当該液滴1の下端1aにおける液滴表面と、平面2とがなす角度 θ_1 である。また、このとき(当該液滴1が平面2上を移動(落下)し始めるとき)、当該液滴1の上端1bにおける液滴表面と、平面2とがなす角度 θ_2 が後退角であり、当該平面2の傾斜角度 θ_3 が転落角である。

本明細書において、前進角、後退角および転落角は以下の様にして測定される。

まず、シリコン基板上に、レジスト組成物溶液をスピンコートした後、110の温度条件で60秒間加熱してレジスト膜を形成する。

次に、上記レジスト膜に対して、DROP MASTER-700(製品名、協和界面科学社製)、AUTO SLIDING ANGLE: SA-30DM(製品名、協和界面科学社製)、AUTO DISPENSER: AD-31(製品名、協和界面科学社製)等の市販の測定装置を用いて測定することができる。

【0185】

上述の各種角度(動的接触角(前進角、後退角、転落角等)、静的接触角)の大きさは、ポジ型レジスト組成物の組成、たとえば(C)成分の種類や配合量、(A)成分の種類等を調整することにより調整できる。たとえば(C)成分の含有量が多いほど、得られるレジスト組成物の疎水性が高まり、前進角、後退角、静的接触角が大きくなり、転落角が小さくなる。また、(C)成分中の構成単位(c1)として、R²の疎水性が高いほど、たとえばフッ素化炭化水素基としてフッ素化率の高いものを用いるほど、アルカリ現像前の静的接触角や後退角が大きく、かつそれらの角度のアルカリ現像前後の変化量が大きくなる。また、(C)成分中の構成単位(c1)の割合が多いほど、上記のようなアルカリ現像前後の変化量が大きくなる。

本発明のポジ型レジスト組成物は、当該ポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジ

スト膜表面に対してアルカリ現像処理（たとえば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20秒間のアルカリ現像処理）を行った後に測定される静的接触角の測定値が30～60度であることが好ましい。

【実施例】

【0186】

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。

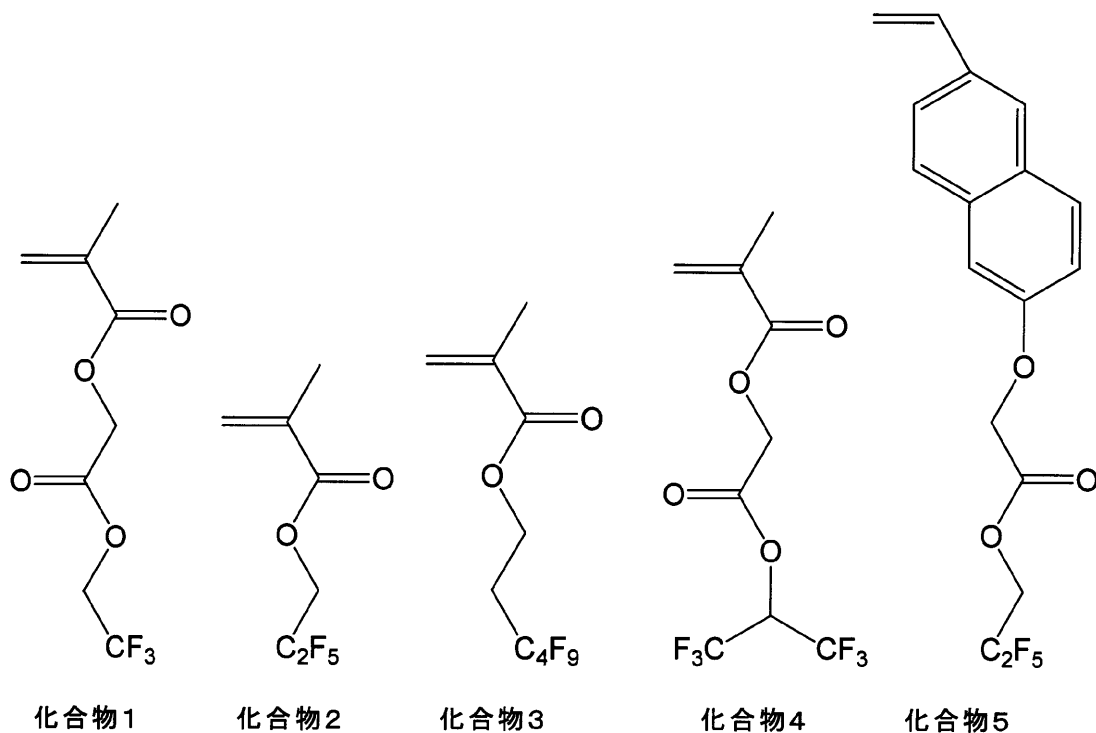
後述する実施例および比較例において基材成分として用いた高分子化合物1～7は、それぞれ、後述するポリマー合成例1～7にて合成した。

後述するポリマー合成例で用いたモノマーのうち、下記化合物1～5はそれぞれ後述するモノマー合成例1～5にて合成した。

これらのうち、化合物1、4、5を用いて合成した高分子化合物1、2、6、7が本発明における（C）成分に該当し、化合物2、3を用いて合成した高分子化合物3～5は比較例用である。

【0187】

【化52】



【0188】

[モノマー合成例1（化合物1の合成）]

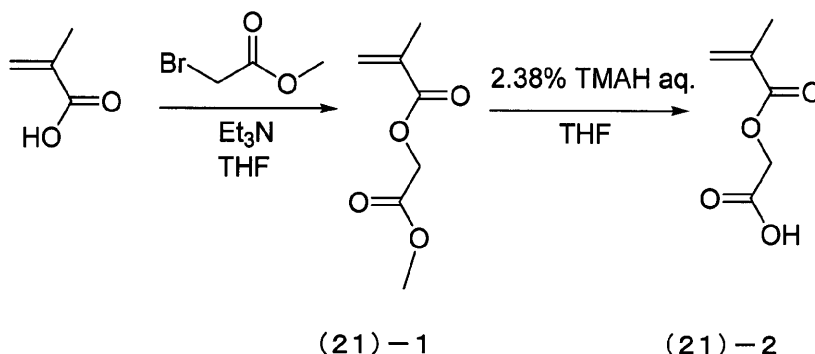
窒素雰囲気下0℃で、メタクリル酸30g（348mmol）のTHF溶液300mlに、トリエチルアミン61g（600mmol）、プロモ酢酸メチル64g（418mmol）を加え、室温まで戻し、3時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（TLC）にて原料の消失を確認後、反応液を減圧下溶媒留去した。得られた反応物に水を加え、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を水で2回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して、化合物（21）-1を無色液体として47g得た（収率85%）。

次に、窒素雰囲気下、0℃で、化合物（21）-1の30g（190mmol）を溶解したTHF溶液700mlに、2.38質量%TMAH水溶液700mlを加え、室温で3時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー（TLC）にて原料の消失を確認後、減圧下でTHF溶媒を留去した。得られた反応水溶液に0℃下10N塩酸50mlを加え、酸性に調整した後、酢酸エチルで3回抽出した。得られた有機層を水で2回洗浄し、減圧下で

溶媒を留去して化合物(21)-2を無色液体として26g得た(収率95%)。

【0189】

【化53】



10

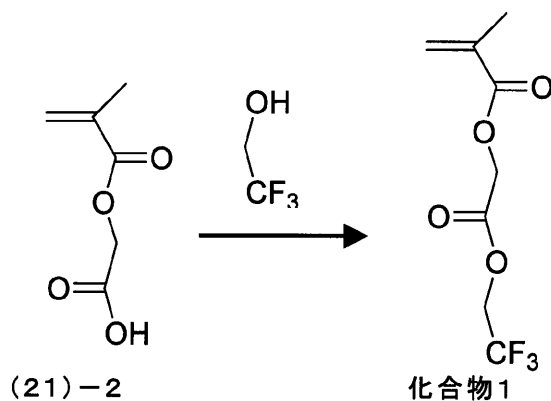
【0190】

次に、窒素雰囲気下0℃で、2,2,2-トリフルオロエタノール(CF₃CH₂OH) 23.48g(234.5mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド(EDCI)塩酸塩51.9g(270.6mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)0.11g(0.9mmol)のTHF溶液200mlに、前記化合物(21)-2の26g(180.39mmol)を加え、室温まで戻し、3時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー(TLC)にて原料の消失を確認後、反応液を0℃に冷やし、水を加えて反応を停止した。酢酸エチルで3回抽出し得られた有機層を水で2回洗浄した。減圧下溶媒留去して得られた粗製生物をシリカゲルろ過(酢酸エチル)により精製し、目的の化合物1を無色液体として25g得た。

20

【0191】

【化54】



30

【0192】

得られた化合物1について、¹H-NMRを測定した。その結果を以下に示す。

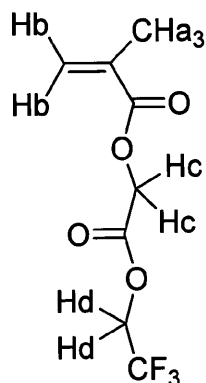
¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz): (ppm) = 6.24(s, 1H, Hb), 5.70(s, 1H, Hb), 4.80(s, 2H, Hc), 4.60-4.51(m, 2H, Hd), 1.99(s, 3H, Ha)。

上記の結果から、化合物1が下記に示す構造を有することが確認できた。

40

【0193】

【化 5 5】



10

【 0 1 9 4 】

[モノマー合成例 2 (化合物 2 の合成)]

前記化合物 (21) - 2 の代わりに等モル量のメタクリル酸を用い、2, 2, 2 - トリフルオロエタノールの代わりに等モル量の 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 1 - プロパノール ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) を用いた以外はモノマー合成例 1 と同様にして、目的の化合物 2 を得た。

【 0 1 9 5 】

[モノマー合成例 3 (化合物 3 の合成)]

前記化合物 (21) - 2 の代わりに等モル量のメタクリル酸を用い、2, 2, 2 - トリフルオロエタノールの代わりに等モル量の 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロ - 1 - ヘキサノール ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) を用いた以外はモノマー合成例 1 と同様にして、目的の化合物 3 を得た。

20

【 0 1 9 6 】

[モノマー合成例 4 (化合物 4 の合成)]

2, 2, 2 - トリフルオロエタノールの代わりに等モル量の 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチルエタノール ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$) を用いた以外はモノマー合成例 1 と同様にして、目的の化合物 4 を得た。

【 0 1 9 7 】

[モノマー合成例 5 (化合物 5 の合成)]

窒素雰囲気下 0 で、2 - ビニルナフトール 46 g (269 mmol) のアセトン溶液 450 ml に、炭酸カリウム 45 g (333 mmol) と、プロモ酢酸メチル 45 g (296 mmol) とを加え、室温まで戻し、3 時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液をろ過し、得られたろ液を減圧下で溶媒を留去した。その後、水を加え、酢酸エチルで 3 回抽出した。得られた有機層を水で 2 回洗浄し、減圧下で溶媒を留去した。得られた粗製生物を再結晶 (n - ヘプタン - 酢酸エチル) にて精製し、化合物 (24) - 1 を無色固体として 54 g 得た (収率 83%)。

30

次に、窒素雰囲気下 0 で、化合物 (24) - 1 54 g (222 mmol) の THF 溶液 450 ml に、25 質量% TMAH 水溶液 200 ml を加え、室温で 3 時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、減圧下で THF 溶媒を留去した。0 で、得られた反応水溶液に 10 N 塩酸 55 ml を加え、酸性に調整した後、酢酸エチルで 3 回抽出した。有機層を水で 2 回洗浄し、減圧下で溶媒を留去して化合物 (24) - 2 を無色固体として 50 g 得た (収率 98%)。

40

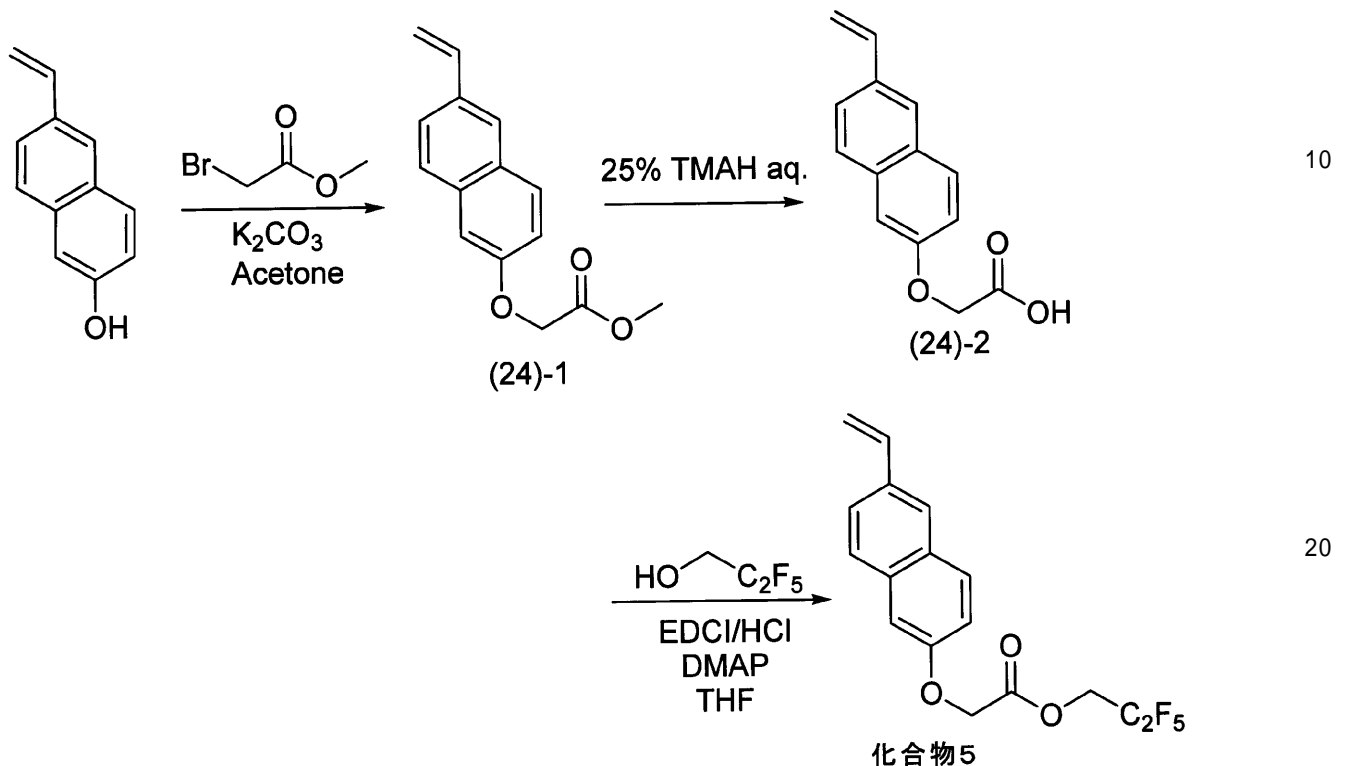
次に、窒素雰囲気下 0 で、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 1 - プロパノール 33 g (222 mmol)、エチルジイソプロピルアミノカルボジイミド (EDCI) 塩酸塩 51 g (266 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 1 g (11 mmol) の THF 溶液 400 ml に、化合物 (24) - 2 の 50 g (222 mmol) を加え、室温まで戻し、3 時間撹拌した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にて原料の消失を確認後、反応液を 0 に冷やし、水を加えて反応を停止した。その後、酢酸エチルで 3

50

回抽出し、有機層を水で2回洗浄した。減圧下で溶媒を留去して得られた粗製生物を再結晶（ヘプタン - 酢酸エチル）にて精製し、目的の化合物5を無色固体として5.9 g得た（収率74%）。

【0198】

【化56】



【0199】

化合物(24)-1、(24)-2、化合物5について¹H-NMRをそれぞれ測定し、その構造を確認した。その結果を以下に示す。

30

化合物(24)-1のスペクトルデータ：

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) : (ppm) = 7.75 - 7.60 (m, 4H, Hc), 7.25 - 7.10 (m, 2H, Hc), 6.85 (dd, 1H, Hb), 5.80 (d, 1H, Ha), 5.30 (d, 1H, Ha), 4.75 (s, 2H, Hd), 3.83 (s, 3H, He)。

化合物(24)-2のスペクトルデータ：

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) : (ppm) = 13.15 (br, 1H, He), 7.95 - 7.75 (m, 4H, Hc), 7.30 - 7.20 (m, 2H, Hc), 6.85 (dd, 1H, Hb), 5.90 (d, 1H, Ha), 5.25 (d, 1H, Ha), 4.75 (s, 2H, Hd)。

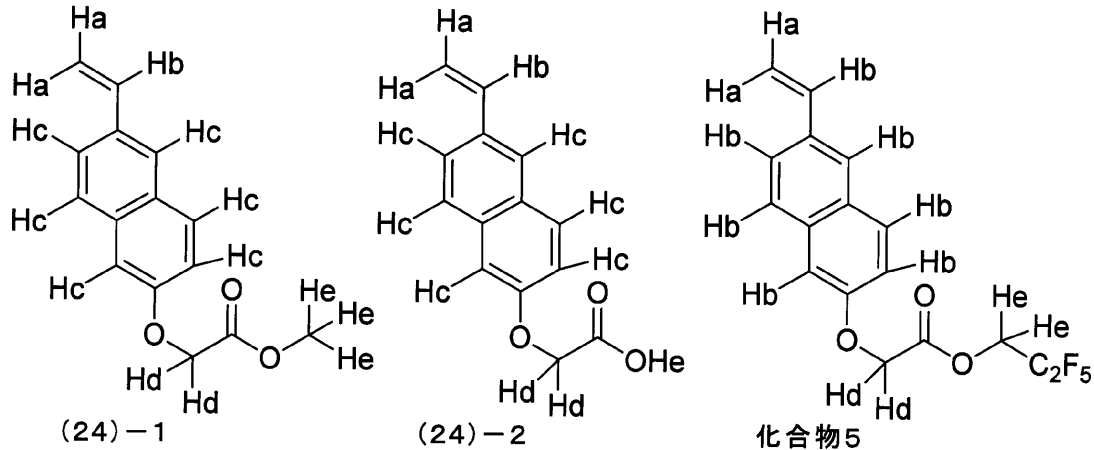
40

化合物6のスペクトルデータ：

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) : (ppm) = 7.86 - 7.69 (m, 4H, Hc), 7.32 (d, 1H, Hc), 7.23 (dd, 1H, Hc), 6.86 (dd, 1H, Hb), 5.92 (d, 1H, Ha), 5.33 (d, 1H, Ha), 5.10 (s, 2H, Hd), 5.97 (t, 2H, He)。

【0200】

【化57】



10

【0201】

< 分解率の測定 >

得られた化合物 1 ~ 5 について、下記の手順で、アルカリ現像液による分解率を測定した。その結果を表 1 に示す。

各化合物 0.1 g を T H F にそれぞれ溶解して、固形分濃度 1 質量% の樹脂溶液を調製した。

20

各樹脂溶液を攪拌しながら、2.38 質量% の T M A H 水溶液 (N M D - 3、東京応化工業株式会社製) を 10 g 加え、1 分間攪拌した。次に、1 N - H C l 水溶液を 3 g 加え、中和した (p H 試験紙で中和を確認)。反応後の各樹脂液を H P L C により測定し、各モノマーのピークと、反応前駆体のピーク (化合物 1、4 であれば化合物 (2 1) - 2 が反応前駆体、化合物 5 であれば化合物 (2 4) - 2 が反応前駆体、化合物 2、3 であればメタクリル酸が反応前駆体) との面積比から分解率を測定した。

【0202】

【表 1】

30

	分解率 (%)
化合物 1	>99.9
化合物 2	41
化合物 3	4
化合物 4	>99.9
化合物 5	90

【0203】

[ポリマー合成例 1 (高分子化合物 1 の合成)]

40

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、13.00 g (57.52 mmol) の化合物 1 と、5.58 g (64.87 mmol) のメタクリル酸とを、26.44 g のメチルエチルケトン (M E K) 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 4.89 mmol 添加し溶解させた。

これを、80 に加熱した 13.78 g の M E K 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 15 まで冷却した。

得られた反応重合液に n - ヘプタン、メタノール、アセトニトリルおよびテトラヒドロフラン (T H F) を添加し、2 層に分離するまで静置した後、下層を分取した。同じ操作を 2 回行い、下記構造式で表される高分子化合物 1 を 15.87 g 得た。

高分子化合物 1 の構造式中、() の右下の数値は、当該共重合体中の各構成単位の割

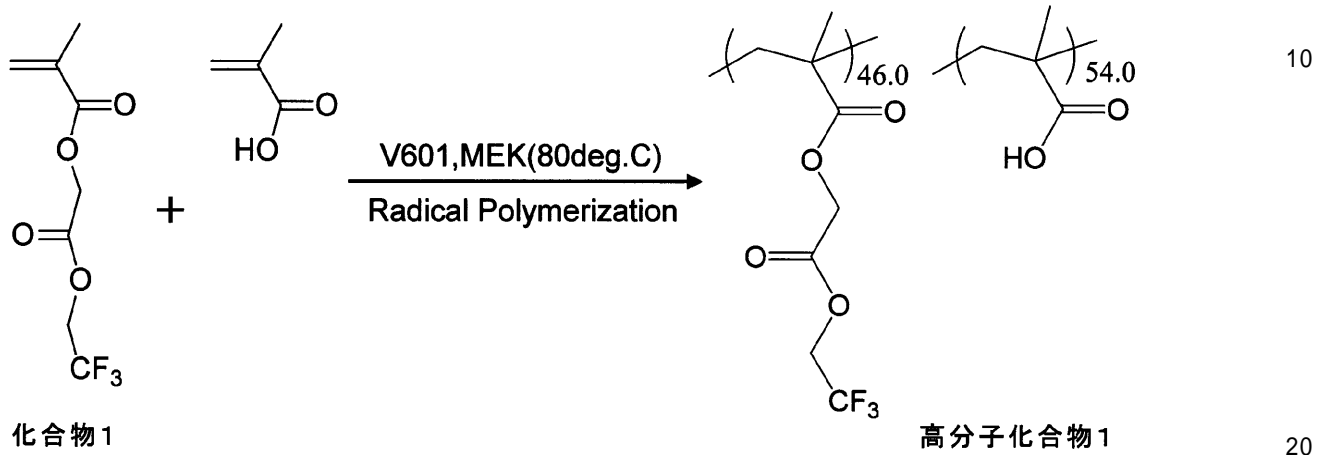
50

合（モル比）（共重合組成比）を示す。該割合は、カーボン 1 3 核磁気共鳴スペクトル（ $600\text{ MHz } ^1_3\text{C-NMR}$ ）により求めた値である。

また、この高分子化合物について GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量（ M_w ）は 17,000 であり、分子量分散度（ M_w/M_n ）は 2.35 であった。

【0204】

【化58】



【0205】

[ポリマー合成例 2 ~ 7（高分子化合物 2 ~ 7 の合成）]

使用するモノマーの種類および各モノマーの仕込み比を調節したこと以外は上記ポリマー合成例 1 と同様にして、高分子化合物 2 ~ 7 を合成した。

得られた高分子化合物 2、4 ~ 7 について、ポリマー合成例 1 と同様にして、共重合体組成比（各モノマーから誘導された構成単位の割合（モル比））を求めた（高分子化合物 3 は単独重合体のため測定せず）。また、高分子化合物 2 ~ 7 について、ポリマー合成例 1 と同様にして、 M_w および M_w/M_n を測定した。

上記ポリマー合成例 1 ~ 7 で得た高分子化合物 1 ~ 7 について、その構造式、 M_w および M_w/M_n を表 2 ~ 5 に示す。各構造式中、（ ）の右下の数値は各構成単位の割合（モル比）を示す。

【0206】

【表 2】

	高分子化合物1	高分子化合物2
構造式		
Mw	17000	12800
Mw/Mn	2.35	1.80

10

【 0 2 0 7 】

【表 3】

	高分子化合物3
構造式	
Mw	15100
Mw/Mn	2.06

20

30

【 0 2 0 8 】

【表 4】

	高分子化合物4	高分子化合物5
構造式		
Mw	17000	19400
Mw/Mn	1.59	1.72

10

【 0 2 0 9 】

【表 5】

	高分子化合物6	高分子化合物7
構造式		
Mw	17300	20100
Mw/Mn	1.82	2.11

20

30

40

【 0 2 1 0 】

[実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 7]

< ポジ型レジスト組成物の調製 >

表 6 に示す各成分を混合して溶解し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【 0 2 1 1 】

【表 6】

	(A)成分	(B)成分		(D)成分	(E)成分	添加剤	(S)成分
実施例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物1 [1]	(S)-1 [2400]
実施例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物1 [3]	(S)-1 [2400]
実施例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物2 [1]	(S)-1 [2400]
実施例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物2 [3]	(S)-1 [2400]
比較例 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物3 [1]	(S)-1 [2400]
比較例 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物3 [3]	(S)-1 [2400]
比較例 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物4 [1]	(S)-1 [2400]
比較例 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物4 [3]	(S)-1 [2400]
比較例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物5 [1]	(S)-1 [2400]
比較例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物5 [3]	(S)-1 [2400]
比較例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	—	(S)-1 [2400]
実施例 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物6 [1]	(S)-1 [2400]
実施例 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物6 [3]	(S)-1 [2400]
実施例 7	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物7 [1]	(S)-1 [2400]
実施例 8	(A)-1 [100]	(B)-1 [3.3]	(B)-2 [4.4]	(D)-1 [0.4]	(E)-1 [0.24]	高分子 化合物7 [3]	(S)-1 [2400]

10

20

30

40

【0212】

表 6 中、各略号はそれぞれ以下のものを示し、[] 内の数値は配合量（質量部）であ

50

る。

(A) - 1 : 下記構造式 (A) - 1 で表される共重合体 (構造式中、 $1 / m / n / o = 40 / 40 / 15 / 5$ (モル比) ; $M_w = 7000$; $M_w / M_n = 2.0$) 。

(B) - 1 : ジナフチルジフェニルスルホニウム ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート。

(B) - 2 : 下記構造式 (B) - 2 で表される化合物。

(D) - 1 : トリ - n - ペンチルアミン。

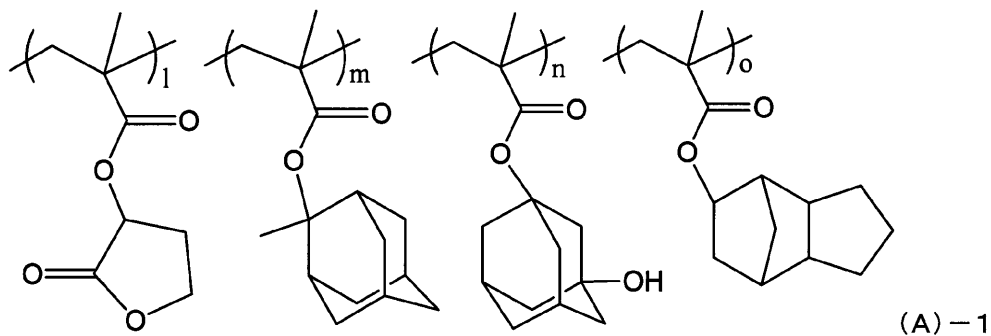
(E) - 1 : サリチル酸。

(S) - 1 : P G M E A / E L = 8 / 2 (質量比) の混合溶剤。

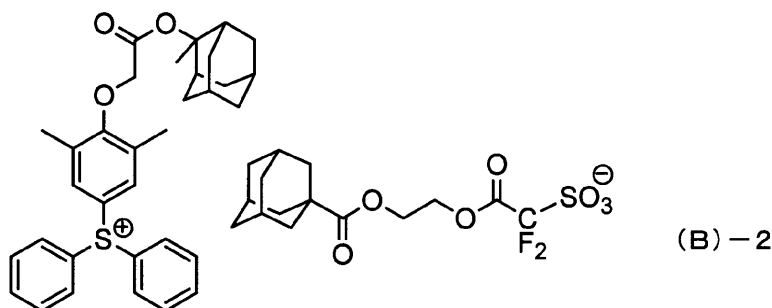
【0213】

【化59】

10



20



30

【0214】

得られたポジ型レジスト組成物を用いて以下の評価を行った。

< 接触角の測定 >

実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 7 のポジ型レジスト組成物を、それぞれ、ヘキサメチルジシラザン (HMD S) 処理を施した 8 インチシリコンウェーハ上に、スピナーを用いてそれぞれ塗布し、ホットプレート上で 110°C 、60 秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚 150 nm のレジスト膜を形成した。

各レジスト膜 (露光前のレジスト膜) の表面に水 $50\ \mu\text{L}$ を滴下し、D R O P M A S T E R - 700 (製品名、協和界面科学株式会社製) を用いて、静的接触角 ($^\circ$) の測定を行った。この測定値を「現像前の接触角」とした。

「現像前の接触角」の測定後、各レジスト膜に対し、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 水溶液で 20 秒間の現像処理をそれぞれ行い、さらに純水を用いて 15 秒間水リンスし、振り切り乾燥を行った後、上記と同様にして静的接触角 ($^\circ$) を測定した。それぞれの測定値を「現像後の接触角」とした。

測定結果を表 7 に示す。また、現像前の接触角と現像後の接触角との差を求めた。その結果を表 7 に示す。

【0215】

40

【表 7】

	添加剤		接触角(°)		
	種類	添加量	現像前	現像後	Δ
実施例 1	高分子化合物 1	1%	64.3	53.2	11.1
実施例 2	高分子化合物 1	3%	68.9	52.6	16.3
実施例 3	高分子化合物 2	1%	69.7	50.1	19.6
実施例 4	高分子化合物 2	3%	76.4	46.1	30.3
比較例 1	高分子化合物 3	1%	85.0	70.2	14.8
比較例 2	高分子化合物 3	3%	87.8	85.9	1.9
比較例 3	高分子化合物 4	1%	95.6	95.2	0.4
比較例 4	高分子化合物 4	3%	96.7	98.0	-1.3
比較例 5	高分子化合物 5	1%	99.3	98.4	0.9
比較例 6	高分子化合物 5	3%	103.5	102.9	0.6
比較例 7	—	—	68.3	63.8	4.5
実施例 5	高分子化合物 6	1%	92.3	55.9	36.4
実施例 6	高分子化合物 6	3%	98.5	54.5	44.0
実施例 7	高分子化合物 7	1%	86.7	60.0	26.7
実施例 8	高分子化合物 7	3%	91.2	59.8	31.4

10

20

【0216】

表 7 中、添加剤の「添加量」は、各例における(A)成分の配合量(質量部)に対する添加剤(高分子化合物 1~7)の配合量(質量部)の割合(質量%)である。

上記結果から、本発明に係る実施例 1~8 のポジ型レジスト組成物は、形成されたレジスト膜が、アルカリ現像によりその表面が疎水性から親水性へと大きく変化し、かつ現像後は、比較例 1~7 のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜と比べて、高い親水性を示すことが確認できた。したがって、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、デフエクトの発生を抑制できると推測される。

一方、化合物 1 のホモポリマー(構成単位(c1)のみからなる重合体に相当)である高分子化合物 3 を用いた比較例 1~2 は、アルカリ現像によりその表面が疎水性から親水性へと変化するものの、現像後の接触角が大きく、疎水性が高かった。

高分子化合物 4~5 を用いた比較例 3~6 は、アルカリ現像による接触角の変化がほとんど見られず、現像前、現像後ともに高い疎水性を示した。

添加剤を配合していない比較例 7 も、アルカリ現像による接触角の変化がほとんど見られず、アルカリ現像後の接触角も、実施例 1~8 に比べて高かった。

【0217】

<リソグラフィ特性評価>

[レジストパターンの形成]

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「ARC 29」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピン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 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。該反射防止膜上に、表 6 に示すポジ型レジスト組成物をそれぞれ、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、110、60 秒間の条件でプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚 120 nm のレジスト膜を形成した。

次に、ArF 露光装置 NSR-302 (ニコン社製; NA(開口数)=0.60, 0.75)により、6%ハーフトーンのマスクパターンを介して、前記レジスト膜に対して、ArF エキシマレーザー(193 nm)を選択的に照射した。

そして、120、60 秒間の条件で 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(商品名: NMD-3、東京応化工業(株)製)で 30 秒間の現像処理を行い、その後 60 秒間、純水を用いて水

30

40

50

リンスし、振り切り乾燥を行った。

その結果、いずれの例のポジ型レジスト組成物においても、ライン幅 130 nm、ピッチ 260 nm のラインアンドスペースのレジストパターンが形成された。

【0218】

[ディフェクト評価]

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「ARC29」（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82nmの有機系反射防止膜を形成した。該反射防止膜上に、実施例1、3、5、7及び比較例1、3、5、7のポジ型レジスト組成物をそれぞれ、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、110、60秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚350nmのレジスト膜を形成した。

10

次に、ArF露光装置NSR-308F（ニコン社製；NA（開口数）=0.92，0.95）により、バイナリマスクを介して、前記レジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

そして、120、60秒間の条件で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（商品名：NMD-3、東京応化工業（株）製）で15秒間の現像処理を行い、その後15秒間、純水を用いて水リンスし、ポストバークを100で45秒間行った。

その結果、いずれの例のポジ型レジスト組成物においても、スペース幅150nm、ピッチ780nmのスペースアンドライン（SL）パターンが形成された。

20

得られたSLパターンの未露光部（レジスト部）において、表面欠陥観察装置（KLAテンコール社製、商品名：KLA2371）を用いて、シリコンウェーハ1枚あたりの現像欠陥（ディフェクト）の個数（欠陥数）を測定した。その結果を表8に示す。

【0219】

【表8】

	添加剤		ディフェクト
	種類	添加量	
比較例7	-	-	65559
実施例1	高分子化合物1	1%	2585
実施例3	高分子化合物2	1%	2846
比較例1	高分子化合物3	1%	46894
比較例3	高分子化合物4	1%	58433
比較例5	高分子化合物5	1%	51223
実施例5	高分子化合物6	1%	2452
実施例7	高分子化合物7	1%	9945

30

【0220】

上記結果から、本発明のポジ型レジスト組成物によれば、ディフェクトの発生が抑制されたレジストパターンを良好なリソグラフィ特性で形成できることが確認できた。

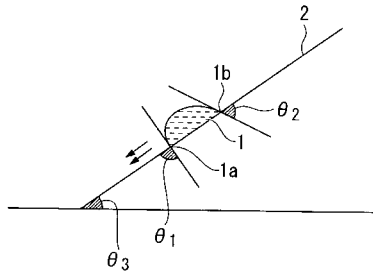
40

【符号の説明】

【0221】

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

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 塩野 大寿
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 前盛 諭
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 山下 直紀
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 熊田 信次
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 二井谷 真輝
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 AF20P AF36P AF38P AH17 AJ14X AJ65X AJ66X AJ69X AM12P
AM22P AM27P AM32P AM92P AM99P AN02P AN39P AN57P AN63P BA00P
BA01P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15
4J100 AB07P AJ02P AJ02Q AL08P AL08Q BA02P BA15P BA15Q BB18P BB18Q
BC08P BC12P BC43P BC49P CA03 CA04 DA01 DA04 DA05 DA39
FA03 FA19 FA30 JA37