(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2016-224097
(P2016-224097A)
(43)公開日　平成28年12月28日(2016.12.28)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03F	7/40	(2006.01)	G03F	7/40	511	2H125
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501	2H196
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/20	521	2H197
						2H225

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 74 頁）

(21)出願番号　特願2015-107303 (P2015-107303)
(22)出願日　平成27年5月27日 (2015.5.27)

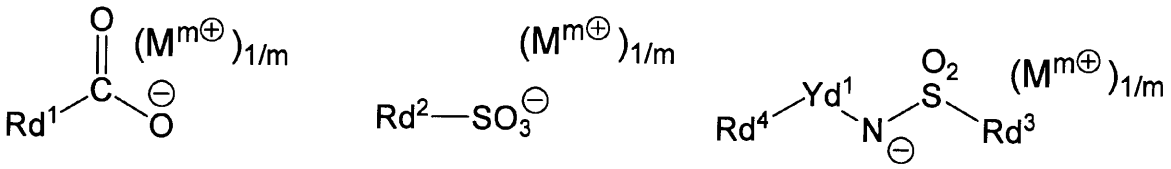
(71)出願人　000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
(74)代理人　100106909
弁理士　棚井　澄雄
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100179833
弁理士　松本　将尚
(74)代理人　100189337
弁理士　宮本　龍
(74)代理人　100188558
弁理士　飯田　雅人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レジストパターン形成方法及びスプリットパターン形成用のポジ型レジスト組成物

(57)【要約】
【課題】レジストパターン形成方法の提供。
【解決手段】支持体上に、ポジ型レジスト組成物を塗布し、ポジ型レジスト膜を形成し、露光し、アルカリ現像して、第１のレジストパターンを形成する工程と、第１のレジストパターンを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、第１のレジストパターンとこれを被覆する第１の層を含む構造体を得る工程と、構造体を加熱し、酸又は熱酸発生剤から発生する酸の作用により第１のレジストパターンの現像液に対する溶解性を変化させる工程と、加熱後の構造体を有機溶剤現像し、第１のレジストパターンの現像液に対する溶解性が変化した領域以外の領域を除去して、スプリットパターンを形成する工程と、を有し、ポジ型レジスト組成物は、酸拡散制御剤を含有し、酸拡散制御剤は酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含むレジストパターン形成方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体上に、ポジ型レジスト組成物を塗布し、ポジ型レジスト膜を形成し、前記ポジ型レジスト膜を露光し、アルカリ現像して、第１のレジストパターンを形成する工程Ａと、
前記第１のレジストパターンが形成された前記支持体上に、前記第１のレジストパターンを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、前記第１のレジストパターンとこれを被覆する第１の層とを含む構造体を得る工程Ｂと、
前記構造体を加熱し、前記の酸又は熱酸発生剤から発生する酸の作用により前記第１のレジストパターンの有機溶剤に対する溶解性を変化させる工程Ｃと、
前記加熱後の構造体を有機溶剤現像し、前記第１のレジストパターンの有機溶剤に対する溶解性が変化した領域以外の領域を除去して、スプリットパターンを形成する工程Ｄと、を有する、レジストパターン形成方法であって、
前記ポジ型レジスト組成物は、酸拡散制御剤を含有し、
前記酸拡散制御剤は、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。
【請求項２】
前記工程Ｂと前記工程Ｃとの間に、
前記構造体を被覆するように、酸拡散制御剤を含む溶液を塗布する工程Ｂ１を有する、請求項１に記載のレジストパターン形成方法。
【請求項３】
前記酸拡散制御剤が、下記一般式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）のいずれかで表される化合物を含む請求項１又は２に記載のレジストパターン形成方法。
【化１】



（ｄ１－１）　（ｄ１－２）　（ｄ１－３）

［一般式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）中、
Rd^1～Rd^4は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。ただし、式（ｄ１－２）中のRd^2における、Ｓ原子に隣接する炭素原子には２つ以上のフッ素原子は結合していないものとする。
Yd^1は単結合、又は２価の連結基である。M^{m+}はそれぞれ独立にｍ価の有機カチオンである。］
【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載のレジストパターン形成方法に用いられるスプリットパターン形成用のポジ型レジスト組成物であって、
露光により酸を発生し、かつ、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、
酸拡散制御剤を含有し、
前記酸拡散制御剤は酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含むことを特徴とするスプリットパターン形成用のポジ型レジスト組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はレジストパターン形成方法及びスプリットパターン形成用のポジ型レジスト組

成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
リソグラフィー技術においては、例えば基板の上にレジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。
露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。
近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。
微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化（高エネルギー化）が行われている。具体的には、従来は、ｇ線、ｉ線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、ＫｒＦエキシマレーザーや、ＡｒＦエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長（高エネルギー）の電子線、ＥＵＶ（極紫外線）やＸ線などについても検討が行われている。
【０００３】
より微細なパターンを提供する手法として、パターニングを複数回行ってレジストパターンを形成するダブルパターニングプロセスが提案されている。ダブルパターニングプロセスによれば、たとえば、支持体上に、第１のレジスト組成物を用いてパターニングを行うことにより、第１のレジストパターンを形成した後、該第１のレジストパターンが形成された前記支持体上に、第２のレジスト組成物を用いてパターニングを行うことにより、１回のパターニングで形成されるレジストパターンよりも高解像のレジストパターンが形成できる。
【０００４】
また特許文献１には、支持体上に第１のレジストパターンを形成し、該第１のレジストパターンが形成された支持体上にSiO_2膜を形成し、該SiO_2膜を犠牲膜としてエッチングを行い、その後第１のレジストパターンを除去することにより、SiO_2膜の第２パターンを形成する方法が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１３－１６４５０９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら上記のような方法は、複数回の露光が必要であったり、工程数が多く処理が煩雑といった問題があり、微細パターンを形成する方法には未だ改良の余地があった。
本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、微細パターンを形成することができるレジストパターン形成方法、及び該レジストパターン形成方法に好適に用いられるスプリットパターン形成用のレジスト組成物を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の第１の態様は、支持体上に、ポジ型レジスト組成物を塗布し、ポジ型レジスト膜を形成し、前記ポジ型レジスト膜を露光し、アルカリ現像して、第１のレジストパターンを形成する工程Ａと、前記第１のレジストパターンが形成された前記支持体上に、前記第１のレジストパターンを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、前記第１のレジストパターンとこれを被覆する第１の層を含む構造体を得る工程Ｂと、前記構造体を加熱し、前記の酸又は熱酸発生剤から発生する酸の作用により前記第１のレジストパターンの現像液に対する溶解性を変化させる工程Ｃと、前記加熱後の構造体を有機溶剤

現像し、前記第１のレジストパターンの現像液に対する溶解性が変化した領域以外の領域を除去して、スプリットパターンを形成する工程Ｄと、を有する、レジストパターン形成方法であって、前記ポジ型レジスト組成物は、酸拡散制御剤を含有し、前記酸拡散制御剤は酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【０００８】

本発明の第２の態様は、前記本発明の第１の態様のレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物であって、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するポジ型レジスト組成物であり、酸拡散制御剤を含有し、前記酸拡散制御剤は酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含むことを特徴とするスプリットパターン形成用のポジ型レジスト組成物である。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、微細パターンを形成することができるレジストパターン形成方法、及び該レジストパターン形成方法に好適に用いられるスプリットパターン形成用のレジスト組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明のレジストパターン形成方法の第１の実施形態の概略工程を示す図である。

【図２】本発明のレジストパターン形成方法の第２の実施形態の概略工程を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

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

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

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

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

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

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

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

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸（CH_2＝ＣＨ－ＣＯＯＨ）のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

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

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

「ヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

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

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

「スチレン誘導体」とは、スチレンのα位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものを意味する。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

上記α位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、炭素数１～５のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基）等が挙げられる。

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

「置換基を有していてもよい」と記載する場合、水素原子（－Ｈ）を１価の基で置換する場合と、メチレン基（－CH_2－）を２価の基で置換する場合の両方を含む。

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【００１２】

≪レジストパターン形成方法≫

本発明の第１の態様は、支持体上に、ポジ型レジスト組成物を塗布し、ポジ型レジスト膜を形成し、前記ポジ型レジスト膜を露光し、アルカリ現像して、第１のレジストパターンを形成する工程Ａと、前記第１のレジストパターンを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、第１の層を形成する工程Ｂと、前記工程ＡからＢで得られた前記第１のレジストパターンを含む構造体を加熱し、前記第１の層中の酸の作用により前記第１のレジストパターンの現像液に対する溶解性を変化させる工程Ｃと、前記被覆された第

１のレジストパターンを有機溶剤現像し、前記第１のレジストパターンの現像液に対する溶解性が変化した領域以外の領域を除去し、第２のレジストパターンを形成する工程Ｄと、を有する。

前記工程Ａで用いられるポジ型レジスト組成物は、酸拡散制御剤成分を含有し、前記酸拡散制御剤成分は、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含む。

以下、本態様のレジストパターン形成方法について、図面を参照しながら説明する。

【００１３】

＜第１の実施形態＞

図１に、第１の実施形態のレジストパターン形成方法の概略工程を示す。図１（Ａ）～（Ｄ）は、それぞれレジストパターンの断面を示している。

この実施形態では、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含む酸拡散制御剤と、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、を含有するポジ型レジスト組成物が用いられている。

まず、図１（Ａ）に示すように、支持体１上に当該ポジ型レジスト組成物を用いて、ラインアンドスペースのレジストパターン１Ｐを形成する（工程Ａ）。

次に、図１（Ｂ）に示すように、レジストパターン１Ｐを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、第１のレジストパターン１Ｐとこれを被覆する第１の層２とからなる構造体３を得る（工程Ｂ）。

その後、構造体３を加熱し、図１（Ｃ）に示すように、第１のレジストパターン１Ｐの表面の現像液に対する溶解性を変化させる（工程Ｃ）。

その後、有機溶剤現像を行い、図１（Ｃ）の１Ｐｂで示される部分を除去することにより、図１（Ｄ）に示すような、第１のレジストパターンがライン、スペース、ラインに分割（スプリット）された、微細パターン（「スプリットパターン」と記載することがある。）が形成される（工程Ｄ）。

【００１４】

［工程Ａ］

工程Ａは、支持体上に、ポジ型レジスト組成物を塗布し、ポジ型レジスト膜を形成し、前記ポジ型レジスト膜を露光し、アルカリ現像して、第１のレジストパターンを形成する工程である。工程Ａで用いられるポジ型レジスト組成物については後述する。

ポジ型レジスト膜の形成は、従来公知の方法によって行うことができる。具体的には、たとえばポジ型レジスト組成物を支持体上にスピンナー等で塗布し、８０～１５０℃の温度で４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間のベーク処理（プレベーク（ポストアプライベーク（ＰＡＢ））を施すことによりポジ型レジスト膜を形成できる。

ポジ型レジスト膜の厚さは、特に制限はなく、３０～２５０ｎｍの範囲内であることが好ましく、５０～１５０ｎｍがより好ましい。

【００１５】

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

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

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

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。
【００１６】
露光に用いる波長は、特に限定されず、ＡｒＦエキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー、F_2エキシマレーザー、ＥＵＶ（極紫外線）、ＶＵＶ（真空紫外線）、ＥＢ（電子線）、Ｘ線、軟Ｘ線等の放射線を用いて行うことができる。前記レジスト組成物は、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＢまたはＥＵＶ用としての有用性が高い。
【００１７】
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、$C_3HCl_2F_5$、$C_4F_9OCH_3$、$C_4F_9OC_2H_5$、$C_5H_3F_7$等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が７０～１８０℃のものが好ましく、８０～１６０℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。
フッ素系不活性液体としては、特に、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル化合物が好ましい。パーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。
さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（２－ブチル－テトラヒドロフラン）（沸点１０２℃）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン（沸点１７４℃）を挙げることができる。
液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。
【００１８】
アルカリ現像に用いるアルカリ現像液としては、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）水溶液が挙げられる。
【００１９】
現像処理は、公知の現像方法により実施することが可能であり、たとえば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、支持体表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している支持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。
【００２０】
リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実施できる。該方法としては、たとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出し続ける方法

（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

【００２１】

［工程Ｂ］

工程Ｂでは、前記第１のレジストパターンが形成された前記支持体上に、前記第１のレジストパターンを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、前記第１のレジストパターンとこれを被覆する第１の層とを含む構造体を得る。

工程Ｂにおいて、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布して形成された第１の層は、第１のレジストパターンのパターン表面に接するように形成される。これにより、後の工程Ｃによって、第１のレジストパターンのパターン表面の現像液に対する溶解性を変化させることができる。

また、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布して形成された第１の層は、有機溶剤現像に用いられる有機溶剤に可溶性を示す。

第１の層の塗布膜厚は、第１のレジストパターン上面の有機溶剤に対する溶解性を変化させない程度とされる。かかる第１の層の塗布膜厚は、例えば、第１のレジストパターンのパターン高さを１に対し、０．５～１．５が好ましく、０．８～１．４がより好ましく、０．９～１．２が特に好ましい。

工程Ｂで用いられる酸又は熱酸発生剤を含む溶液については後述する。

【００２２】

［工程Ｃ］

工程Ｃは、前記構造体を加熱し、前記の酸又は熱酸発生剤から発生する酸の作用により前記第１のレジストパターンの有機溶剤に対する溶解性を変化させる。工程Ｃにおける加熱処理は、例えば、９０～１５０℃で５０～１２０秒間のベーク処理を行えばよい。

【００２３】

工程Ｃにより、図１（Ｃ）に示すように、第１のレジストパターン表面の有機溶剤に対する溶解性が変化して、有機溶剤不溶性領域１Ｐａが形成される。

上記工程Ａでは、ポジ型レジスト組成物を用い、アルカリ現像により第１のレジストパターン１Ｐを形成している。つまり、第１のレジストパターンは、アルカリ不溶性である。

工程Ｃにおいて、前記工程ＡからＢで得られた前記第１のレジストパターンを含む構造体を加熱することにより、第１のレジストパターン１Ｐ表面には、酸又は熱酸発生剤から発生した酸が基材成分（Ａ）に作用することで、有機溶剤に対する溶解性が減少した、有機溶剤不溶性領域１Ｐａが形成される。すなわち、第１のレジストパターン１Ｐの外側は、有機溶剤に対して不溶性領域１Ｐａとなり、内側は、有機溶剤に対して可溶性領域１Ｐｂとなる。

【００２４】

図１（Ｃ）において、有機溶剤不溶性領域１Ｐａの幅（ライン幅）、又は有機溶剤可溶性領域１Ｐｂの幅（スペース幅）は、用いるポジ型レジスト組成物の各組成（基材成分（Ａ）、酸発生剤成分等）、酸又は熱酸発生剤から発生する酸の酸強度、後の工程Ｄにおける加熱条件等によって制御することができる。

また、工程Ｃで用いる酸又は熱酸発生剤から発生する酸のｐＫａと、第１のレジストパターンを形成するために用いられるポジ型レジスト組成物が含有する酸拡散制御剤が含む酸のｐＫａとの差が大きいと、ライン幅が狭いスプリットパターンを形成することができる。ここで、スプリットパターンのライン幅とは、図１（Ｄ）の断面における有機溶剤不溶性領域１Ｐａの幅をいう。

【００２５】

［工程Ｄ］

工程Ｄは、前記加熱後の構造体を有機溶剤現像し、前記第１のレジストパターンの有機溶剤に対する溶解性が変化した領域以外の領域を除去して、スプリットパターンを形成する工程である。工程Ｄにおいて有機溶剤現像により有機溶剤不溶性領域１Ｐｂと第１の層

２とが除去される。
　これにより、第１のレジストパターンよりも微細なスプリットパターンを形成することができる。
　図１（Ｄ）は、ライン：スペース：ラインが約１：１：１のスプリットパターンが形成される場合を示す。
【００２６】
〔有機溶剤〕
　現像に用いる有機溶剤としては、第１の層２、現像液可溶性領域１Ｐｂ及び後述の酸拡散制御剤を含む層Ｂ１とが溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ニトリル系溶剤等が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸ブチルが好ましい。ケトン系溶剤としてはメチルアミルケトン（２－ヘプタノン）が好ましい。
【００２７】
　ケトン系溶剤は、構造中にＣ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｃを含む有機溶剤である。エステル系溶剤は、構造中にＣ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃを含む有機溶剤である。アルコール系溶剤は、構造中にアルコール性水酸基を含む有機溶剤であり、「アルコール性水酸基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合した水酸基を意味する。アミド系溶剤は構造中にアミド基を含む有機溶剤である。エーテル系溶剤は構造中にＣ－Ｏ－Ｃを含む有機溶剤である。有機溶剤の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤は、炭化水素からなり、置換基（水素原子および炭化水素基以外の基または原子）を有さない炭化水素溶剤である。
【００２８】
　各溶剤の具体例として、ケトン系溶剤としては、たとえば、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、メチルアミルケトン（２－ヘプタノン）等が挙げられる。
【００２９】
　エステル系溶剤としては、たとえば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、２－メトキシブチルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、４－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－エチル－３－メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、２－エトキシブチルアセテート、４－エトキシブチルアセテート、４－プロポキシブチルアセテート、２－メトキシペンチルアセテート、３－メトキシペンチルアセテート、４－メトキシペンチルアセテート、２－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、４－メ

チル－４－メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－エトキシプロピオネート、プロピル－３－メトキシプロピオネート等が挙げられる。

【００３０】

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

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

【００３１】

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

【００３２】

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

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

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

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

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

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、リンス液の全量に対して、通常０．００１～５質量％であり、０．００５～２質量％が好ましく、０．０１～０．５質量％がより好ましい。

リンス液を用いたリンス処理（洗浄処理）は、公知のリンス方法により実施でき、該

方法としてはたとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、支持体表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

【００３３】

第１の実施形態のレジストパターン形成方法により、第１のレジストパターンを分割（スプリット）した、第２のレジストパターン（スプリットパターン）を形成することができる。

【００３４】

第１の実施形態のレジストパターン形成方法において、工程Ａにおいて形成する第１のレジストパターンを形成するために用いるポジ型レジスト組成物が含有する酸拡散制御剤成分が、酸解離定数が３．０以上の酸を含むことにより、工程Ｄで形成するスプリットパターンの微細化と、ＬＷＲの低減等に寄与できると考えられる。

加えて、第１のレジストパターン表面において、過剰な脱保護を抑制できるため、工程Ｄで形成するスプリットパターンの微細化と、ＬＷＲの低減等に寄与できると考えられる。

【００３５】

＜第２の実施形態＞

図２に、第２の実施形態のレジストパターン形成方法の概略工程を示す。図２（Ａ）～（Ｄ）は、それぞれ断面を示している。この実施形態では、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含む酸拡散制御剤と、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、を含有するポジ型レジスト組成物が用いられている。

まず、図２（Ａ）に示すように、支持体１上に当該ポジ型レジスト組成物を用いて、ラインアンドスペースのレジストパターン１Ｐを形成する（工程Ａ）。

次に、図２（Ｂ）に示すように、レジストパターン１Ｐを被覆するように、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を塗布し、第１のレジストパターン１Ｐとこれを被覆する第１の層２とからなる構造体３を得る（工程Ｂ）。

次に、図２（Ｂ１）に示すように、第１のレジストパターン１Ｐとこれを被覆する第１の層２を含む構造体３を被覆するように、酸拡散制御剤を含む溶液を塗布する。これにより、図２（Ｂ１）に示すように、構造体３の上に、酸拡散制御剤を含む層Ｂ１が形成される。

その後、構造体３及び酸拡散制御剤を含む層Ｂ１を加熱し、図１（Ｃ）に示すように、第１のレジストパターン１Ｐの表面の有機溶剤に対する溶解性を変化させる。

その後、有機溶剤現像を行い、図２（Ｃ）の１Ｐｂで示される部分を除去することにより、図２（Ｄ）に示すような、第１のレジストパターンがライン、スペース、ラインに分割（スプリット）された、微細パターン（「スプリットパターン」と記載することがある。）が形成される（工程Ｄ）。

【００３６】

［工程（Ａ）、（Ｂ）］

図２に示す工程（Ａ）、（Ｂ）は、上述した第１の実施形態における工程（Ａ）、（Ｂ）とそれぞれ同様の操作により実施できる。

第２の実施形態の工程（Ｂ）において、第１の層の塗布膜厚は、第１のレジストパターンの少なくとも一部が被覆されていれば特に限定されないが、例えば、第１のレジストパターンのパターン高さを１に対し、０．５～２．０が好ましく、０．８～１．６がより好ましく、０．９～１．４が特に好ましい。

【００３７】

［工程Ｂ１］

第２の実施形態は、［工程Ｂ］の後に、［工程Ｂ１］を有する。

工程Ｂ１は、前記第１の層を被覆するように酸拡散制御剤を含む溶液を塗布する工程である。

図２（Ｂ１）に示すように、第１のレジストパターン１Ｐとこれを被覆する第１の層２

とからなる構造体３を被覆するように、酸拡散制御剤を含む溶液を塗布する。これにより、図２（Ｂ１）に示すように、構造体３の上に、酸拡散制御剤を含む層Ｂ１が形成される。

酸拡散制御剤を含む層Ｂ１を形成したことにより、特に、第１のレジストパターン１Ｐ上部において、前記［工程Ｂ］で形成した第１の層２に含まれる酸又は熱酸発生剤から発生する酸の、第１のレジストパターン１Ｐ中の基材成分（Ａ）に対する作用が弱められる。酸拡散制御剤を含む溶液は、第１の層２を被覆するように塗布するものであり、第１の層の上部と一部と混合していてもよい。

【００３８】

工程Ｂ１により、第１の層２を被覆するように酸拡散制御剤を含む溶液が塗布されることで、第１のレジストパターン上部にある第１の層中の酸の、第１のレジストパターン１Ｐ中の基材成分（Ａ）に対する作用を抑制しつつ、第１のレジストパターンの側面にある第１の層中の酸又は熱酸発生剤から発生する酸を作用させることができる。このため、第１のレジストパターンの上面部と側壁部それぞれの現像液に対する溶解性を制御できる。これによって、パターン分離が良好に行われ、より良好なスプリットパターンを形成できる。

【００３９】

［工程（Ｃ）、（Ｄ）］

図２に示す工程（Ｃ）、（Ｄ）は、上述した第１の実施形態における工程（Ｃ）、（Ｄ）とそれぞれ同様の操作により実施できる。

【００４０】

以下、本実施形態のレジストパターン形成方法に用いる各材料について説明する。

【００４１】

＜その他の実施形態＞

上記第１の実施形態と、第２の実施形態においては、ラインアンドスペースパターンを形成する場合について説明したが、本発明はこれに限定されず、ドットパターンや、所望の図形パターン等を形成することもできる。

【００４２】

＜ポジ型レジスト組成物＞

工程Ａにおいて、第１のレジストパターンを形成するために用いるポジ型レジスト組成物は、露光により酸を発生し、且つ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ポジ型レジスト組成物を採用できる。

該ポジ型レジスト組成物は、酸解離定数が３．０以上の酸を含む酸拡散制御剤を含有する。

以下において、ポジ型レジスト組成物を「レジスト組成物」と記載することがある。

【００４３】

＜酸拡散制御剤成分；（Ｄ）成分＞

本実施形態において、「酸解離定数（ｐＫａ）」とは、対象物質の酸強度を示す指標として一般的に用いられているものをいう。なお、本明細書におけるｐＫａは、２５℃の温度条件における値である。また、ｐＫａ値は、公知の手法により測定して求めることができる。また、「ＡＣＤ／Ｌａｂｓ」（商品名、Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ社製）等の公知のソフトウェアを用いた計算値を用いることもできる。

【００４４】

本実施形態において、酸拡散制御剤成分は、酸解離定数（ｐＫａ）が４．０以上の酸を含むことが好ましく、４．５以上の酸を含むことがより好ましい。

また、酸解離定数（ｐＫａ）は、１０以下であることが好ましく、８．０以下であることがより好ましい。

上記下限値及び上限値は任意に組み合わせることができる。

【００４５】

（Ｄ）成分は、酸をトラップするクエンチャー（酸拡散制御剤）として作用するものである。

本実施形態における（Ｄ）成分は、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含むものであれば、特に制限されず、露光により分解して酸拡散制御性を失う光崩壊性塩基（Ｄ１）（以下「（Ｄ１）成分」という。）であってもよく、該（Ｄ１）成分に該当しない含窒素有機化合物（Ｄ２）（以下「（Ｄ２）成分」という。）であってもよい。

【００４６】

［（Ｄ１）成分］

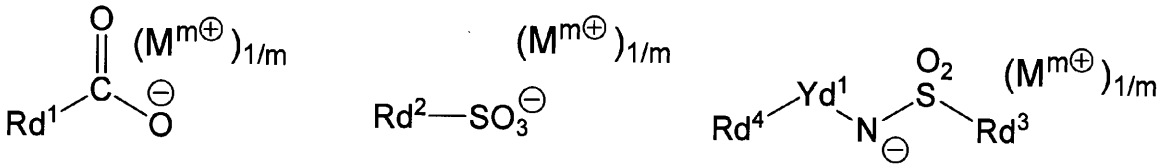
（Ｄ１）成分を含有するポジ型レジスト組成物を用いることで、レジストパターンを形成する際に、露光部と非露光部のコントラストを向上させることができる。

（Ｄ１）成分としては、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を発生する化合物であって、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、例えば、下記一般式（ｄ１－１）で表される化合物（以下「（ｄ１－１）成分」という。）、下記一般式（ｄ１－２）で表される化合物（以下「（ｄ１－２）成分」という。）及び下記一般式（ｄ１－３）で表される化合物（以下「（ｄ１－３）成分」という。）からなる群より選ばれる１種以上の化合物が好ましい。

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

【００４７】

【化１】



（ｄ１－１）　（ｄ１－２）　（ｄ１－３）

［一般式（ｄ１－１）～（ｄ１－３）中、Ｒｄ^{1}～Ｒｄ^{4}は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。ただし、式（ｄ１－２）中のＲｄ^{2}における、Ｓ原子に隣接する炭素原子には２つ以上のフッ素原子は結合していないものとする。Ｙｄ^{1}は単結合、または２価の連結基である。Ｍ$^{m+}$はそれぞれ独立にｍ価の有機カチオンである。］

【００４８】

｛（ｄ１－１）成分｝

・アニオン部

一般式（ｄ１－１）中、Ｒｄ^{1}は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、Ｒ^{101}と同様のものが挙げられる。

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

前記芳香族炭化水素基としてはフェニル基もしくはナフチル基がより好ましい。

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

前記鎖状の炭化水素基としては、鎖状のアルキル基が好ましい。鎖状のアルキル基としては、炭素数が１～１０であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロ

ピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状のアルキル基；１－メチルエチル基、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基；が挙げられる。

【００４９】

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

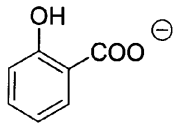
Rd^1としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

【００５０】

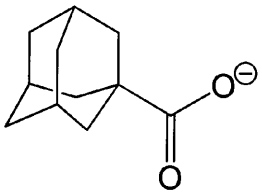
以下に（ｄ１－１）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。また、以下のアニオンを有する化合物から生じる酸の、酸解離定数（ｐＫａ）を併せて記載する。

【００５１】

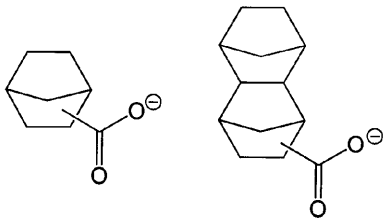
【化２】



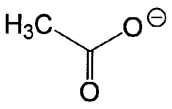
；ｐＫａ＝３．０１



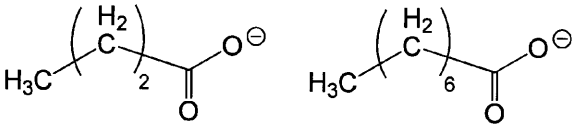
；ｐＫａ＝４．８６



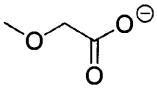
；ｐＫａ＝３．０以上



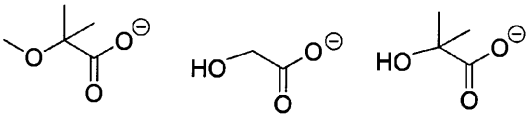
；ｐＫａ＝４．７９±０．１０



；ｐＫａ＝４．０以上



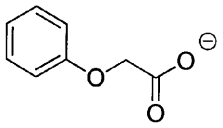
；ｐＫａ＝３．５５±０．１０

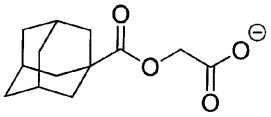


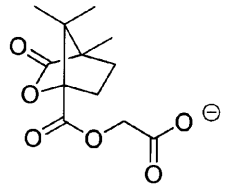
；ｐＫａ＝３．０以上

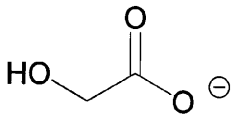
【００５２】

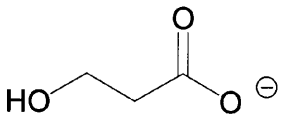
【化３】

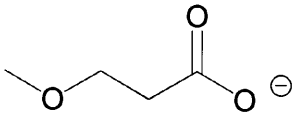

；ｐＫａ＝３．１７±０．１０

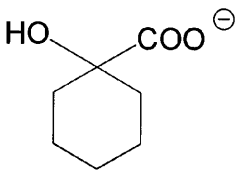

；ｐＫａ＝３．６６±０．１０

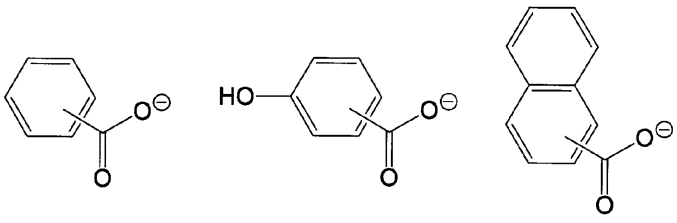

；ｐＫａ＝３．５５±０．１０


；ｐＫａ＝３．７４±０．１０


；ｐＫａ＝４．３９±０．１０


；ｐＫａ＝４．３９±０．１０


；ｐＫａ＝３．９９±０．２０


；ｐＫａ＝３．０以上

【００５３】

・カチオン部

一般式（ｄ１－１）中、Ｍ$^{m+}$は、ｍ価の有機カチオンである。

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

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

【００５４】

｛（ｄ１－２）成分｝

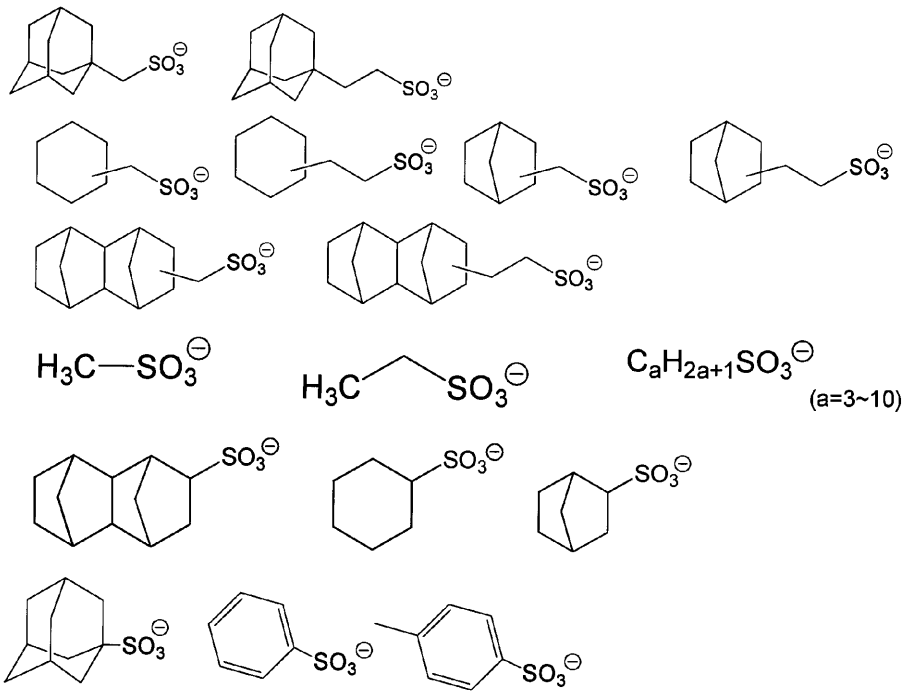
・アニオン部

一般式（ｄ１－２）中、Ｒｄ^{2}は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であ

り、R^{101}と同様のものが挙げられる。
ただし、Rd^2における、S原子に隣接する炭素原子には2つ以上のフッ素原子は結合していない（フッ素置換されていない）ものとする。これにより、（d1－2）成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、（D）成分のクエンチング能が向上する。
Rd^2としては、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く、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から1個以上の水素原子を除いた基（置換基を有していてもよい）；カンファー等から1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。
Rd^2の炭化水素基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式（d1－1）のRd^1における炭化水素基（芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基）が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0055】
以下に（d1－2）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。以下のアニオンを有する化合物から生じる酸の、酸解離定数（pKa）は－1．0～10．0である。

【0056】
【化4】

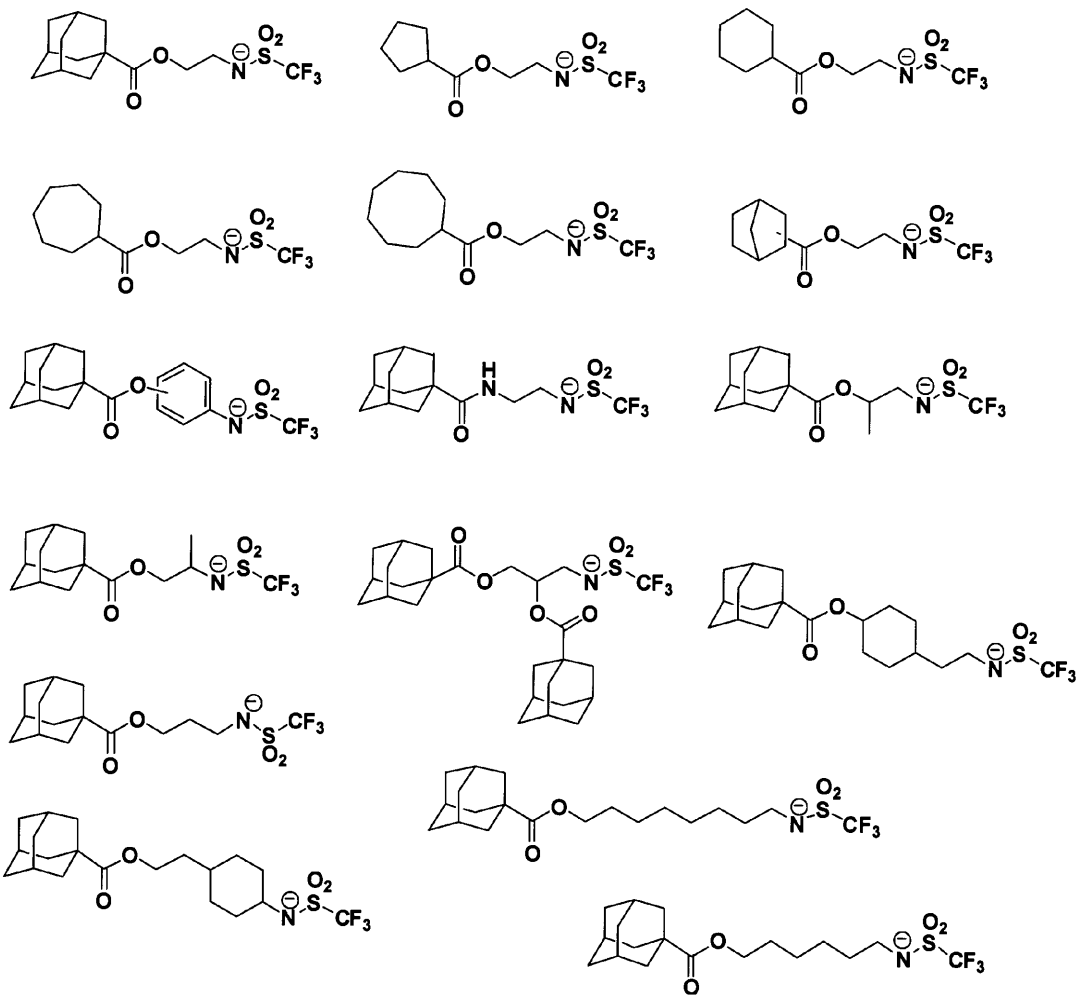


【0057】
・カチオン部
一般式（d1－2）中、M^{m+}は、m価の有機カチオンであり、前記一般式（d1－1）中のM^{m+}と同様である。
（d1－2）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0058】
｛（d1－3）成分｝
・アニオン部
一般式（d1－3）中、Rd^3は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、R^{101}と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記Rd^1のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

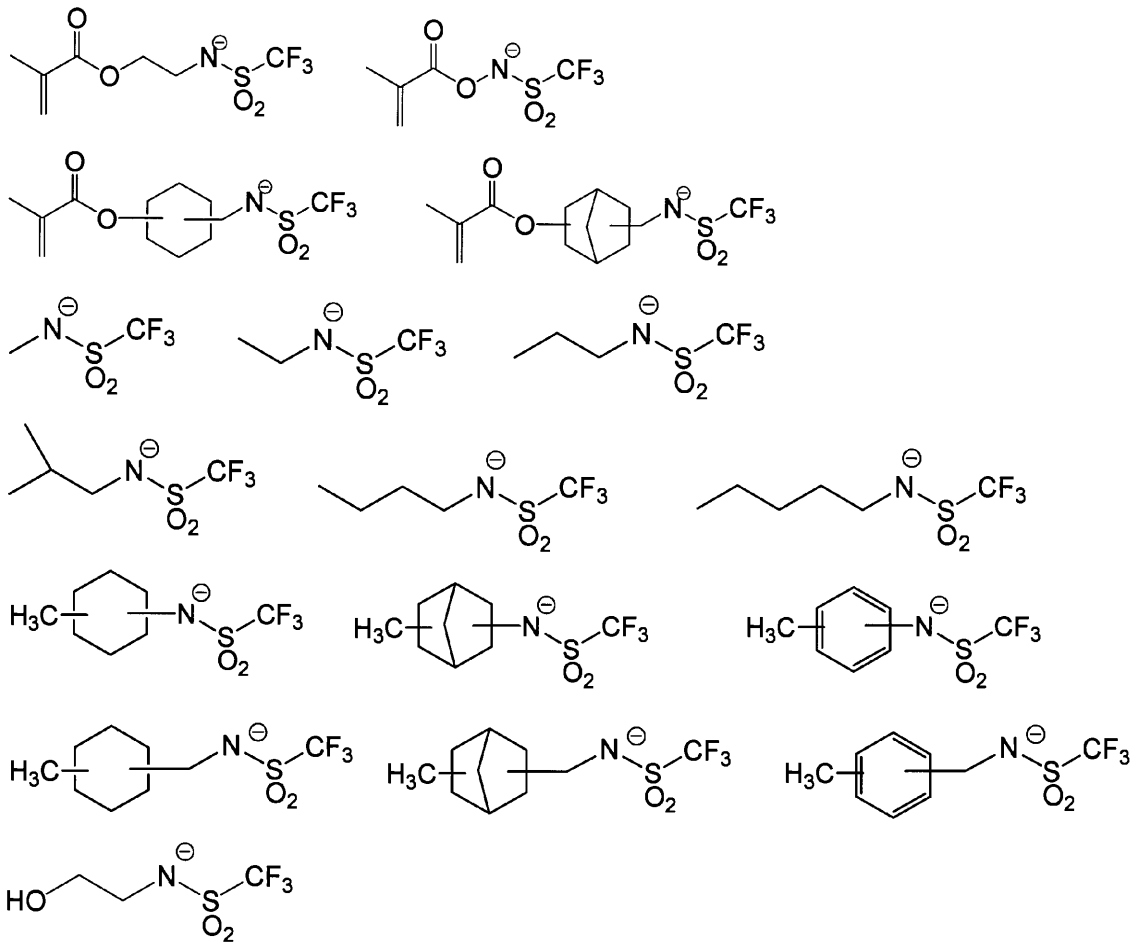
【００５９】
一般式（ｄ１－３）中、Ｒｄ^{4}は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、Ｒ^{１０１}と同様のものが挙げられる。
中でも、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、環式基であることが好ましい。
Ｒｄ^{4}におけるアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。Ｒｄ^{4}のアルキル基の水素原子の一部が水酸基、シアノ基等で置換されていてもよい。
Ｒｄ^{4}におけるアルコキシ基は、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、炭素数１～５のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。
【００６０】
Ｒｄ^{4}におけるアルケニル基は、上記Ｒ^{１０１}と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基を有していても良い。
【００６１】
Ｒｄ^{4}における環式基は、上記Ｒ^{１０１}と同様のものが挙げられ、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた脂環式基、又は、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が好ましい。Ｒｄ^{4}が脂環式基である場合、レジスト組成物が有機溶剤に良好に溶解することにより、リソグラフィー特性が良好となる。また、Ｒｄ^{4}が芳香族基である場合、ＥＵＶ等を露光光源とするリソグラフィーにおいて、該レジスト組成物が光吸収効率に優れ、感度やリソグラフィー特性が良好となる。
【００６２】
一般式（ｄ１－３）中、Ｙｄ^{1}は、単結合、または２価の連結基である。
Ｙｄ^{1}における２価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基）、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、前記一般式（ａ２－１）におけるＹａ^{２１}の２価の連結基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。
Ｙｄ^{1}としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。
【００６３】
以下に（ｄ１－３）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。以下のアニオンを有する化合物から生じる酸の、酸解離定数（ｐＫａ）は３．０～１０．０である。
【００６４】

【化５】



【００６５】

【化６】



【００６６】

・カチオン部

一般式（ｄ１－３）中、M^{m+}は、ｍ価の有機カチオンであり、前記一般式（ｄ１－１）中のM^{m+}と同様である。

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

【００６７】

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

本実施形態においては、上記一般式（ｄ１－１）又は（ｄ１－３）で表される化合物が好ましく、上記一般式（ｄ１－３）で表される化合物がより好ましい。

（Ｄ１）成分の含有量は、後述する（Ａ）成分１００質量部に対して、０．５～１０質量部であることが好ましく、０．５～８質量部であることがより好ましく、１～８質量部であることがさらに好ましい。

（Ｄ１）成分の含有量が好ましい下限値以上であると、微細な寸法のスプリットパターンが得られやすくなる。一方、上限値以下であると、スプリットパターンのＬＷＲの低減等に寄与できる。

【００６８】

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

【００６９】

（（Ｄ２）成分）

（Ｄ）成分は、上記（Ｄ１）成分に該当しない含窒素有機化合物成分（以下、（Ｄ２）

成分という。）を含有していてもよい。
（Ｄ２）成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであって、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上であり、且つ（Ｄ１）成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第２級脂肪族アミンや第３級脂肪族アミンであって、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の化合物が好ましい。
脂肪族アミンとは、１つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が１～１２であることが好ましい。
脂肪族アミンとしては、アンモニアNH_3の水素原子の少なくとも１つを、炭素数１２以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。
【００７０】
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。
また、（Ｄ２）成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。
【００７１】
（Ｄ２）成分は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
（Ｄ２）成分は、後述する（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。
【００７２】
＜その他の成分＞
本実施形態において、ポジ型レジスト組成物は、上記（Ｄ）成分に加えて、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する基材成分（Ａ）（以下「（Ａ）成分」ともいう。）を含有しているものが用いられる。また、ポジ型レジスト組成物は、前記（Ｄ）成分及び（Ａ）成分以外の任意成分を必要に応じて含有していてもよい。任意成分としては、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）、特定の化合物（Ｅ）、フッ素添加剤（Ｆ）等が挙げられる。
【００７３】
かかるポジ型レジスト組成物を用いてポジ型のレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部では酸が発生し、該酸の作用により（Ａ）成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する一方で、未露光部では（Ａ）成分のアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないため、露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該レジスト膜をアルカリ現像すると、露光部が溶解除去されてポジ型のレジストパターンが形成される。このポジ型のレジストパターンは、有機溶剤に対して可溶性を示す。
【００７４】
本実施形態において、ポジ型レジスト組成物は、露光により酸を発生する酸発生能を有するものであり、（Ａ）成分が露光により酸を発生してもよく、（Ａ）成分とは別に配合された添加剤成分が露光により酸を発生してもよい。
具体的には、本実施形態において、ポジ型レジスト組成物は、
（１）露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）（以下「（Ｂ）成分」という。）を含有するものであってもよく；
（２）（Ａ）成分が露光により酸を発生する成分であってもよく；
（３）（Ａ）成分が露光により酸を発生する成分であり、かつ、さらに（Ｂ）成分を含有するものであってもよい。
すなわち、上記（２）及び（３）の場合、（Ａ）成分は、「露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分」となる。（Ａ）成分が露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大する基材成分

である場合、後述する（Ａ１）成分が、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大する高分子化合物であることが好ましい。このような高分子化合物としては、露光により酸を発生する構成単位を有する樹脂を用いることができる。露光により酸を発生する構成単位としては、公知のものを用いることができる。

本実施形態において、ポジ型レジスト組成物は、上記（１）の場合であることが特に好ましい。

【００７５】

＜（Ａ）成分＞

本実施形態において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が５００以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が５００以上であることにより、膜形成能が向上し、加えて、ナノレベルの感光性樹脂パターンを形成しやすい。

基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。

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

重合体としては、通常、分子量が１０００以上のものが用いられる。以下、「樹脂」という場合は、分子量が１０００以上の重合体を示す。

重合体の分子量としては、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重量平均分子量を用いるものとする。

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

（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増大するものである。

また、本実施形態において（Ａ）成分は、露光により酸を発生するものであってもよい。

【００７６】

本実施形態において、（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増大する高分子化合物（Ａ１）を含んでいることが好ましい。高分子化合物（Ａ１）は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（以下、「構成単位（ａ１）」ということがある。）を有するものが好ましい。

また、高分子化合物（Ａ１）は、構成単位（ａ１）に加えて、－ＳＯ$_2$－含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基を有する構成単位（以下、「構成単位（ａ２）」ということがある。）、を有することが好ましい。

【００７７】

（構成単位（ａ１））

構成単位（ａ１）は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位である。

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

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

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基（－ＳＯ$_3$Ｈ）等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に－ＯＨを含有する極性基（以下「ＯＨ含有極性基」ということがある。）が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

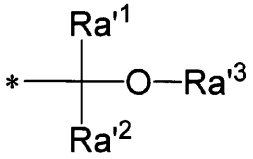
酸分解性基としてより具体的には、前記極性基が酸解離性基で保護された基（たとえばＯＨ含有極性基の水素原子を、酸解離性基で保護した基）が挙げられる。

ここで「酸解離性基」とは、

（ｉ）酸の作用により、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る酸解離性を有する基、又は、

（ｉｉ）酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより

、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、
の双方をいう。
酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が増大する。その結果、（Ａ１）成分全体の極性が増大する。極性が増大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。
【００７８】
酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものを使用することができる。
上記極性基のうち、カルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式（ａ１－ｒ－１）で表される酸解離性基（以下、便宜上「アセタール型酸解離性基」ということがある）が挙げられる。
【００７９】
【化７】



・・・（ａ１－ｒ－１）

［式中、Ｒａ’^{1}、Ｒａ’^{2}は水素原子またはアルキル基、Ｒａ’^{3}は炭化水素基、Ｒａ’^{3}は、Ｒａ’^{1}、Ｒａ’^{2}のいずれかと結合して環を形成してもよい。＊は結合手を意味する。］
【００８０】
一般式（ａ１－ｒ－１）中、Ｒａ’^{1}、Ｒａ’^{2}のアルキル基としては、上記α置換アクリル酸エステルについての説明で、α位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。
【００８１】
Ｒａ’^{3}の炭化水素基としては、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基がより好ましく；直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１，１－ジメチルエチル基、１，１－ジエチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、２，２，－ジメチルブチル基等が挙げられる。
【００８２】
Ｒａ’^{3}が環状の炭化水素基となる場合、脂肪族でも芳香族でもよく、また多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素数３～８のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。
【００８３】
芳香族炭化水素基となる場合、含まれる芳香環として具体的には、ベンゼン、ビフェニル、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環；

等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

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

【００８４】

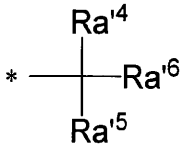
Ｒａ’^{3}が、Ｒａ’^{1}、Ｒａ’^{2}のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、４～７員環が好ましく、４～６員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

【００８５】

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

【００８６】

【化８】



・・・（ａ１－ｒ－２）

［一般式（ａ１－ｒ－２）中、Ｒａ’^{4}～Ｒａ’^{6}は炭化水素基であり、Ｒａ’^{5}、Ｒａ’^{6}は互いに結合して環を形成してもよい。＊は結合手を意味する。］

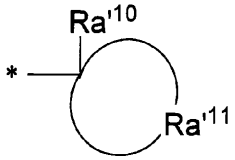
【００８７】

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

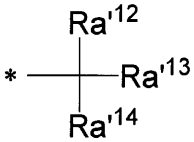
一方、Ｒａ’^{4}～Ｒａ’^{6}が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式（ａ１－ｒ２－２）で表される基が挙げられる。

【００８８】

【化９】



（ａ１－ｒ２－１）



（ａ１－ｒ２－２）

［一般式（ａ１－ｒ２－１）又は（ａ１－ｒ２－２）中、Ｒａ’^{10}は炭素数１～１０のアルキル基、Ｒａ’^{11}はＲａ’^{10}が結合した炭素原子と共に脂肪族環式基を形成する基、Ｒａ’^{12}～Ｒａ’^{14}は、それぞれ独立に炭化水素基を示す。＊は結合手を意味する。］

【００８９】

一般式（ａ１－ｒ２－１）中、Ｒａ’^{10}の炭素数１～１０のアルキル基のアルキル基は、一般式（ａ１－ｒ－１）におけるＲａ’^{3}の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基とし

て挙げた基が好ましい。一般式（ａ１－ｒ２－１）中、Ｒａ’^{11}が構成する脂肪族環式基は、一般式（ａ１－ｒ－１）におけるＲａ’^{3}の環状のアルキル基として挙げた基が好ましい。

【００９０】

一般式（ａ１－ｒ２－２）中、Ｒａ’^{12}及びＲａ’^{14}はそれぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基であることが好ましく、該アルキル基は、一般式（ａ１－ｒ－１）におけるＲａ’^{3}の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基がより好ましく、炭素数１～５の直鎖状アルキル基であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

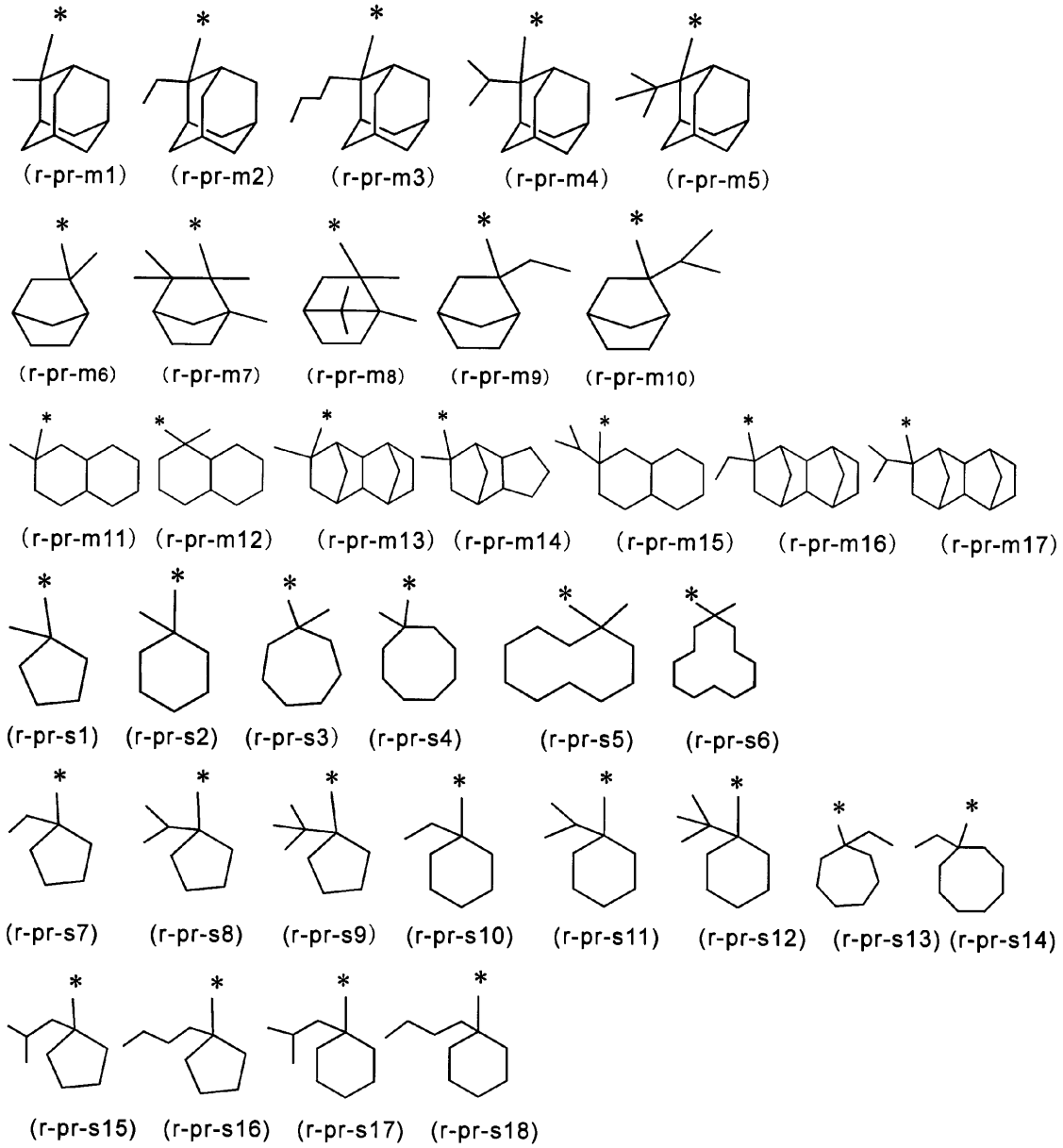
一般式（ａ１－ｒ２－２）中、Ｒａ’^{13}は、一般式（ａ１－ｒ－１）におけるＲａ’^{3}の炭化水素基として例示された直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましい。これらの中でも、Ｒａ’^{3}の環状のアルキル基として挙げられた基であることがより好ましい。

【００９１】

前記一般式（ａ１－ｒ２－１）で表される基の具体例を以下に挙げる。以下の式中、「＊」は結合手を示す。

【００９２】

【化１０】

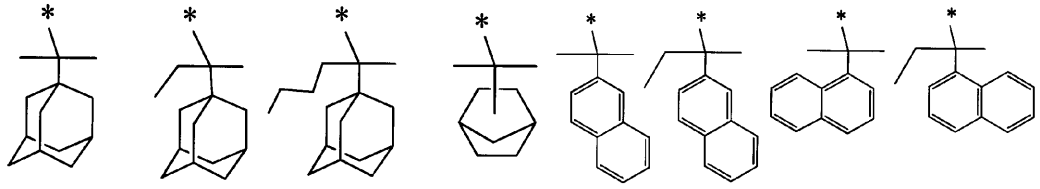


【００９３】

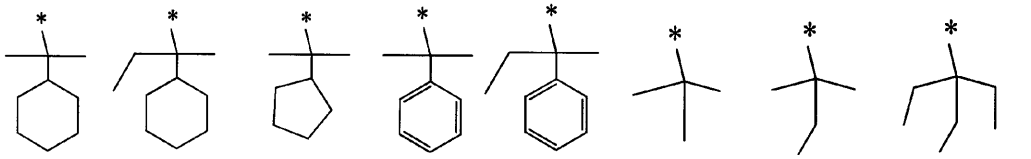
前記一般式（ａ１－ｒ２－２）で表される基の具体例を以下に挙げる。

【００９４】

【化１１】



(r-pr-cm1) (r-pr-cm2) (r-pr-cm3) (r-pr-cm4)(r-pr-cm5)(r-pr-cm6)(r-pr-cm7) (r-pr-cm8)



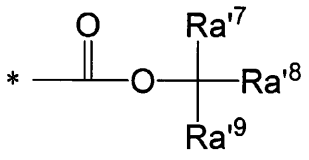
(r-pr-cs1) (r-pr-cs2) (r-pr-cs3) (r-pr-cs4)(r-pr-cs5) (r-pr-c1) (r-pr-c2) (r-pr-c3)

【００９５】

また、上記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式（ａ１－ｒ－３）で表される酸解離性基（以下、便宜上「第３級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある）が挙げられる。

【００９６】

【化１２】



・・・（ａ１－ｒ－３）

［一般式（ａ１－ｒ－３）中、Ｒａ’^{7}～Ｒａ’^{9}はアルキル基を示す。＊は結合手を意味する。］

【００９７】

一般式（ａ１－ｒ－３）中、Ｒａ’^{7}～Ｒａ’^{9}は炭素数１～５のアルキル基が好ましく、１～３がより好ましい。

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

【００９８】

構成単位（ａ１）としては、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位；ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位；ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＨにおける水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

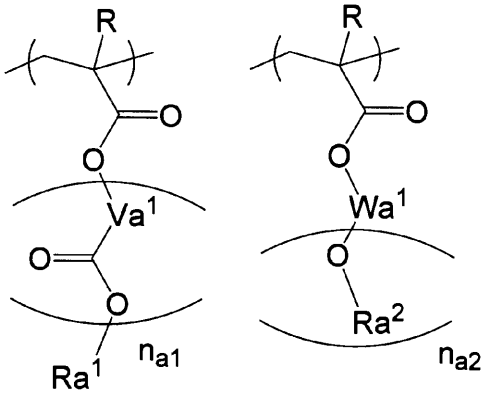
【００９９】

構成単位（ａ１）としては、上記のなかでも、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

構成単位（ａ１）として、下記一般式（ａ１－１）又は（ａ１－２）で表される構成単位が好ましい。

【０１００】

【化１３】



（ａ１－１）　　（ａ１－２）

［一般式（ａ１－１）又は（ａ１－２）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基または炭素数１～５のハロゲン化アルキル基である。Ｖａ^{1}はエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を有していてもよい２価の炭化水素基であり、ｎ$_{a\,1}$は０～２であり、Ｒａ^{1}は上記一般式（ａ１－ｒ－１）～（ａ１－ｒ－２）で表される酸解離性基である。Ｗａ^{1}はｎ$_{a\,2}$＋１価の炭化水素基であり、ｎ$_{a\,2}$は１～３であり、Ｒａ^{2}は上記一般式（ａ１－ｒ－１）または（ａ１－ｒ－３）で表される酸解離性基である。］

【０１０１】

前記一般式（ａ１－１）中、炭素数１～５のアルキル基は、炭素数１～５の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数１～５のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

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

Ｖａ^{1}の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。Ｖａ^{1}における２価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

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

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

【０１０２】

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

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

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$_{2}$ＣＨ$_{3}$）－、－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$－、－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）（ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$）－、－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）（ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$）－、－Ｃ（ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$）$_{2}$－等のアルキルメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_{3}$）ＣＨ$_{2}$－、－ＣＨ（ＣＨ$_{3}$）ＣＨ

（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－等のアルキルエチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－等のアルキルトリメチレン基；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－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。

【０１０３】

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

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

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

【０１０４】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

前記Ｖａ^{1}における２価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が３～３０であることが好ましく、５～３０であることがより好ましく、５～２０がさらに好ましく、６～１５が特に好ましく、６～１０が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

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

【０１０５】

前記一般式（ａ１－２）中、Ｗａ^{1}における$n_{a2}+1$価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられ、具体的には、上述の一般式（ａ１－１）のＶａ^{1}で表される基と同じ基が挙げられる。

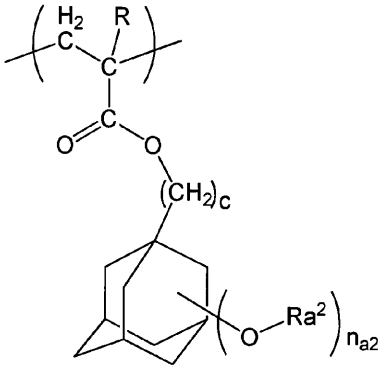
前記$n_{a2}+1$価は、２～４価が好ましく、２又は３価がより好ましい。

【０１０６】

前記一般式（ａ１－２）で表される構成単位としては、特に、下記一般式（ａ１－２－０１）で表される構成単位が好ましい。

【０１０７】

【化１４】



…（ａ１－２－０１）

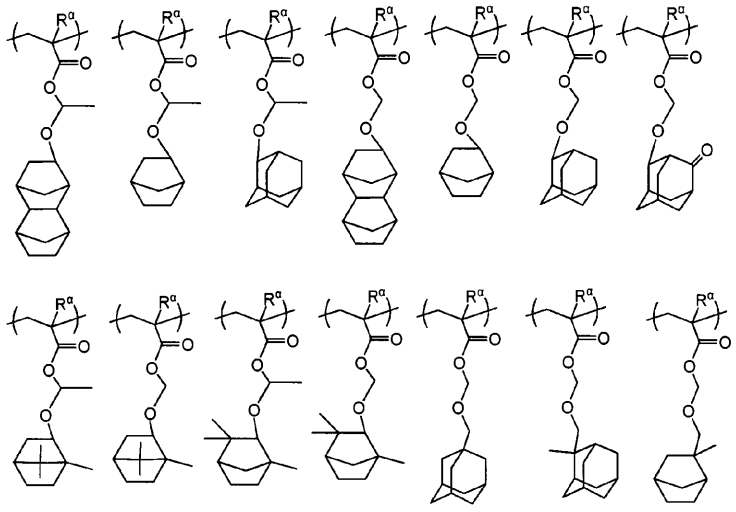
【０１０８】

一般式（ａ１－２－０１）中、Ｒａ^{2}は上記一般式（ａ１－ｒ－１）または（ａ１－ｒ－３）で表される酸解離性基である。ｎ$_{a\ 2}$は１～３の整数であり、１又は２であることが好ましく、１であることがより好ましい。ｃは０～３の整数であり、０又は１であることが好ましく、１であることがより好ましい。Ｒは前記と同じである。

以下に上記一般式（ａ１－１）又は（ａ１－２）で表される構成単位の具体例を示す。以下の各式中、Ｒ$^{\alpha}$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。

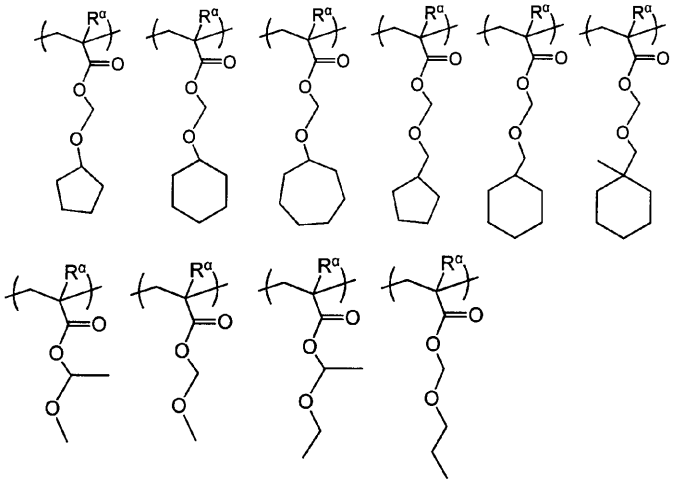
【０１０９】

【化１５】



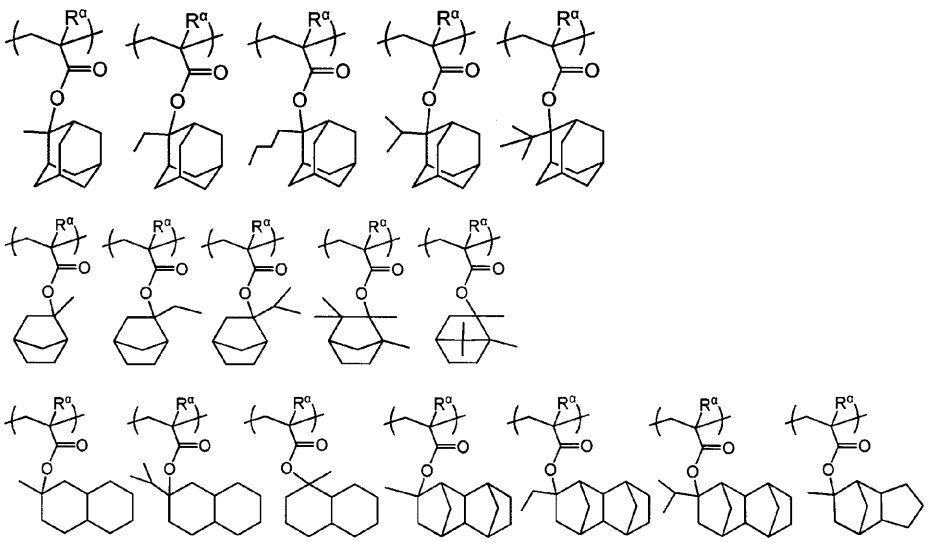
【０１１０】

【化１６】



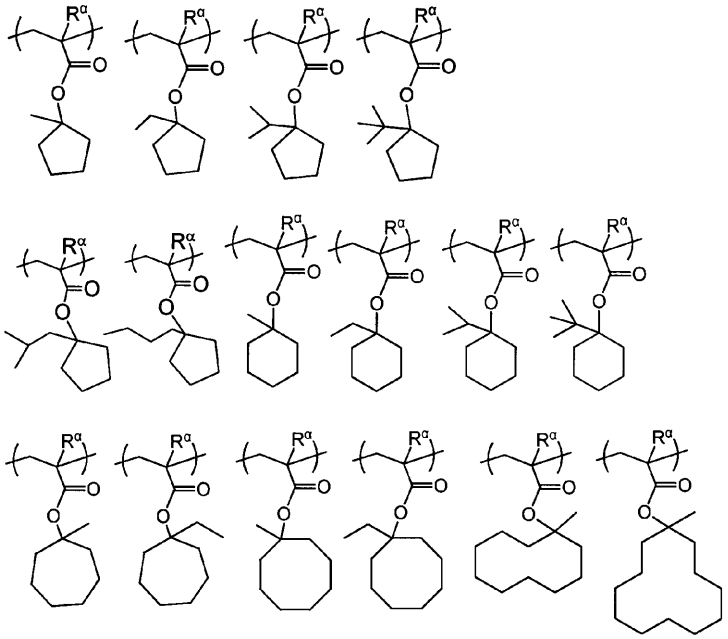
【０１１１】

【化１７】



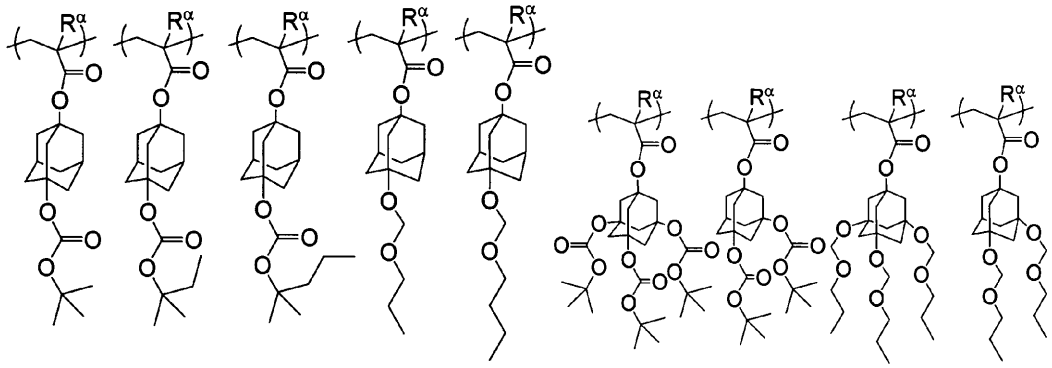
【０１１２】

【化１８】



【０１１３】

【化１９】



【０１１４】

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

【０１１５】

（構成単位（ａ２））

構成単位（ａ２）は、－ＳＯ$_2$－含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基を有する構成単位である。

構成単位（ａ２）の－ＳＯ$_2$－含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基は、（Ａ）成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。

なお、前述の構成単位（ａ１）がその構造中に－ＳＯ$_2$－含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位（ａ２）にも該当するが、このような構成単位は構成単位（ａ１）に該

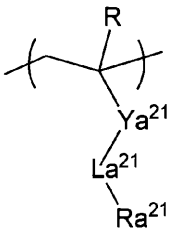
当し、構成単位（ａ２）には該当しないものとする。

【０１１６】

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

【０１１７】

【化２０】



・・・（ａ２－１）

［一般式（ａ２－１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｙａ^{21}は単結合または２価の連結基であり、Ｌａ^{21}は－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮ（Ｒ’）－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨＣＯ－又は－ＣＯＮＨＣＳ－であり、Ｒ’は水素原子またはメチル基を示す。ただしＬａ^{21}が－Ｏ－の場合、Ｙａ^{21}は－ＣＯ－にはならない。Ｒａ^{21}は－ＳＯ$_2$－含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基である。］

【０１１８】

Ｙａ^{21}の２価の連結基としては特に限定されないが、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

【０１１９】

置換基を有していてもよい２価の炭化水素基

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

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

前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられ、具体的には、上述の一般式（ａ１－１）におけるＶａ^{1}で例示した基が挙げられる。

【０１２０】

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

【０１２１】

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

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

環状の脂肪族炭化水素基としては、具体的には、上述の一般式（ａ１－１）におけるＶａ^{1}で例示した基が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

【０１２２】

２価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基としては、具体的には、上述の一般式（ａ１－１）におけるＶａ^{1}で例示された基が挙げられる。

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

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

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

【０１２３】

ヘテロ原子を含む２価の連結基

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

【０１２４】

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

前記ヘテロ原子を含む２価の連結基が－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｃ（＝ＮＨ）－の場合、そのＨはアルキル基、アシル等の置換基で置換されていてもよい。該置換基（アルキル基、アシル基等）は、炭素数が１～１０であることが好ましく、１～８であることがさらに好ましく、１～５であることが特に好ましい。

式－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｙ^{22}－、－Ｙ^{21}－Ｏ－、－Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｙ^{21}、－［Ｙ^{21}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ］$_m$，－Ｙ^{22}－または－Ｙ^{21}－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ^{22}－中、Ｙ^{21}およびＹ^{22}は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基である。該２価の炭化水素基としては、前記２価の連結基としての説明で挙げた「置換基を有していてもよい２価の炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

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

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

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

【０１２５】

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

【０１２６】

前記一般式（ａ２－１）中、Ra^{21}は－SO_2－含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基である。

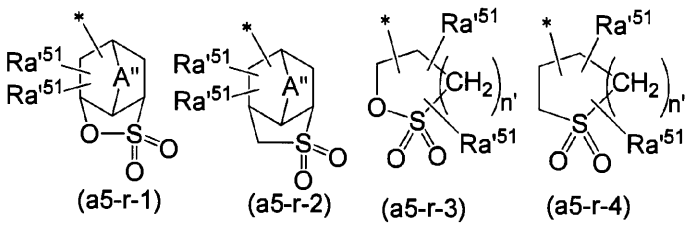
【０１２７】

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

－SO_2－含有環式基は、特に、その環骨格中に－Ｏ－SO_2－を含む環式基、すなわち－Ｏ－SO_2－中の－Ｏ－Ｓ－が環骨格の一部を形成するスルトン（ｓｕｌｔｏｎｅ）環を含有する環式基であることが好ましい。－SO_2－含有環式基として、より具体的には、下記一般式（ａ５－ｒ－１）～（ａ５－ｒ－４）でそれぞれ表される基が挙げられる。

【０１２８】

【化２１】



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

【０１２９】

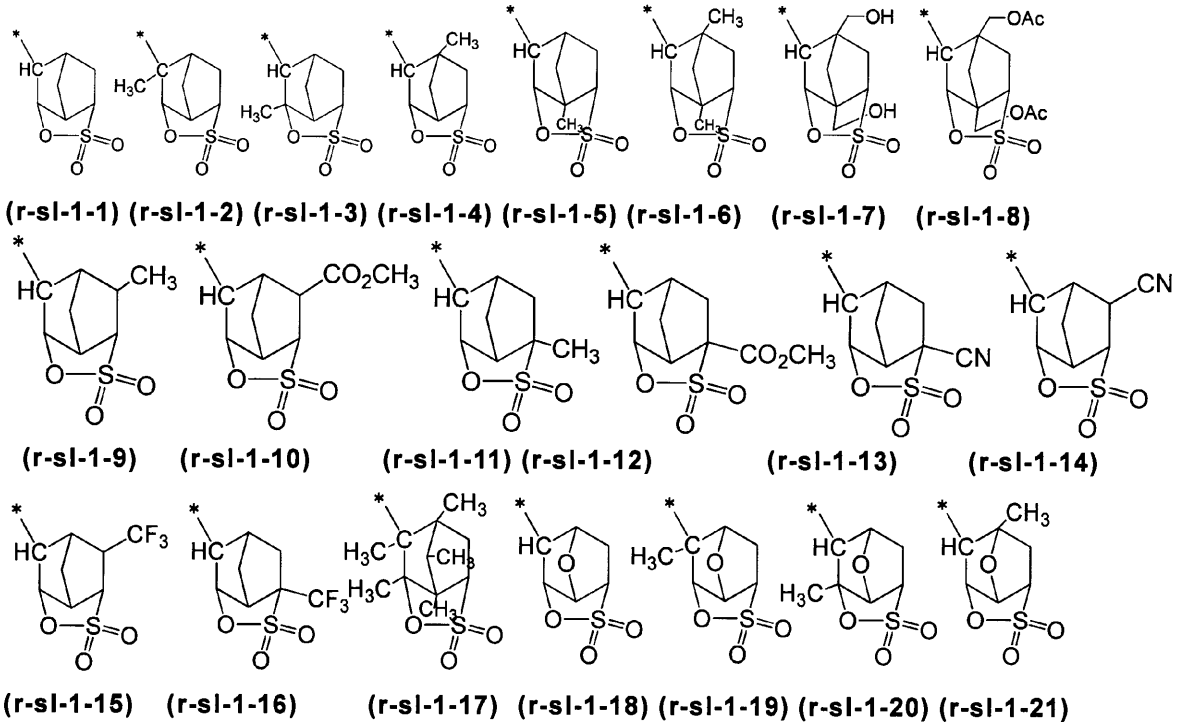
前記一般式（ａ５－ｒ－１）～（ａ５－ｒ－４）中、Ａ”は後述する一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）中のＡ”と同様である。Ｒａ’^{51}におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基としては、後述する一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）中のＲａ’^{21}と同様である。

【０１３０】

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

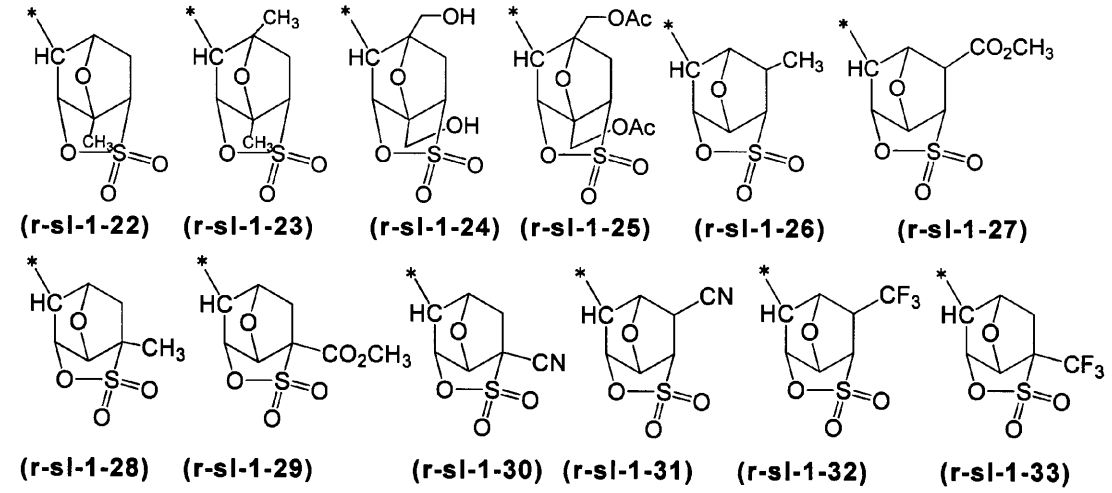
【０１３１】

【化２２】



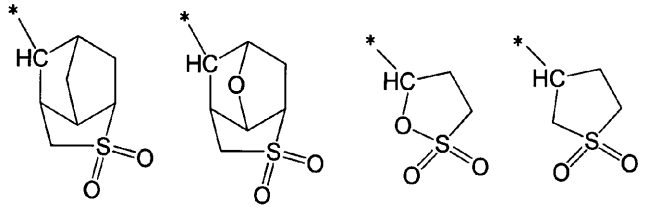
【０１３２】

【化２３】



【０１３３】

【化２４】



【０１３４】

本実施形態において、構成単位（ａ２）が－ＳＯ$_2$－含有環式基を含む場合、上記の中でも、前記一般式（ａ５－ｒ－１）で表される基が好ましく、前記化学式（ｒ－ｓｌ－１－１）、（ｒ－ｓｌ－１－１８）、（ｒ－ｓｌ－３－１）および（ｒ－ｓｌ－４－１）のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式（ｒ－ｓｌ－１－１）で表される基が最も好ましい。

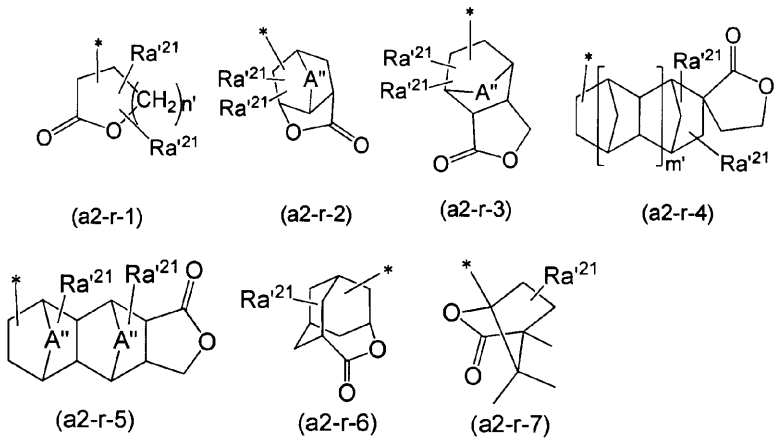
【０１３５】

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

ラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表される基が挙げられる。以下、「＊」は結合手を表す。

【０１３６】

【化２５】



［式中、Ｒａ’^{21}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり；Ｒ”は水素原子またはアルキル基であり；Ａ”は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、ｎ’は０～２の整数であり、ｍ’は０または１である。］

【０１３７】

前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）中、Ａ”は、酸素原子（－Ｏ－）もしくは硫黄原子（－Ｓ－）を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。Ａ”における炭素数１～５のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプ

ロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に－Ｏ－または－Ｓ－が介在する基が挙げられ、たとえば－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｓ－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｓ－ＣＨ$_2$－等が挙げられる。Ａ”としては、炭素数１～５のアルキレン基または－Ｏ－が好ましく、炭素数１～５のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。Ｒａ’^{21}はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基である。

Ｒａ’^{21}におけるアルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

Ｒａ’^{21}におけるアルコキシ基としては、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記Ｒａ’^{21}におけるアルキル基として挙げたアルキル基と酸素原子（－Ｏ－）とが連結した基が挙げられる。

Ｒａ’^{21}におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

Ｒａ’^{21}におけるハロゲン化アルキル基としては、前記Ｒａ’^{21}におけるアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としては、フッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

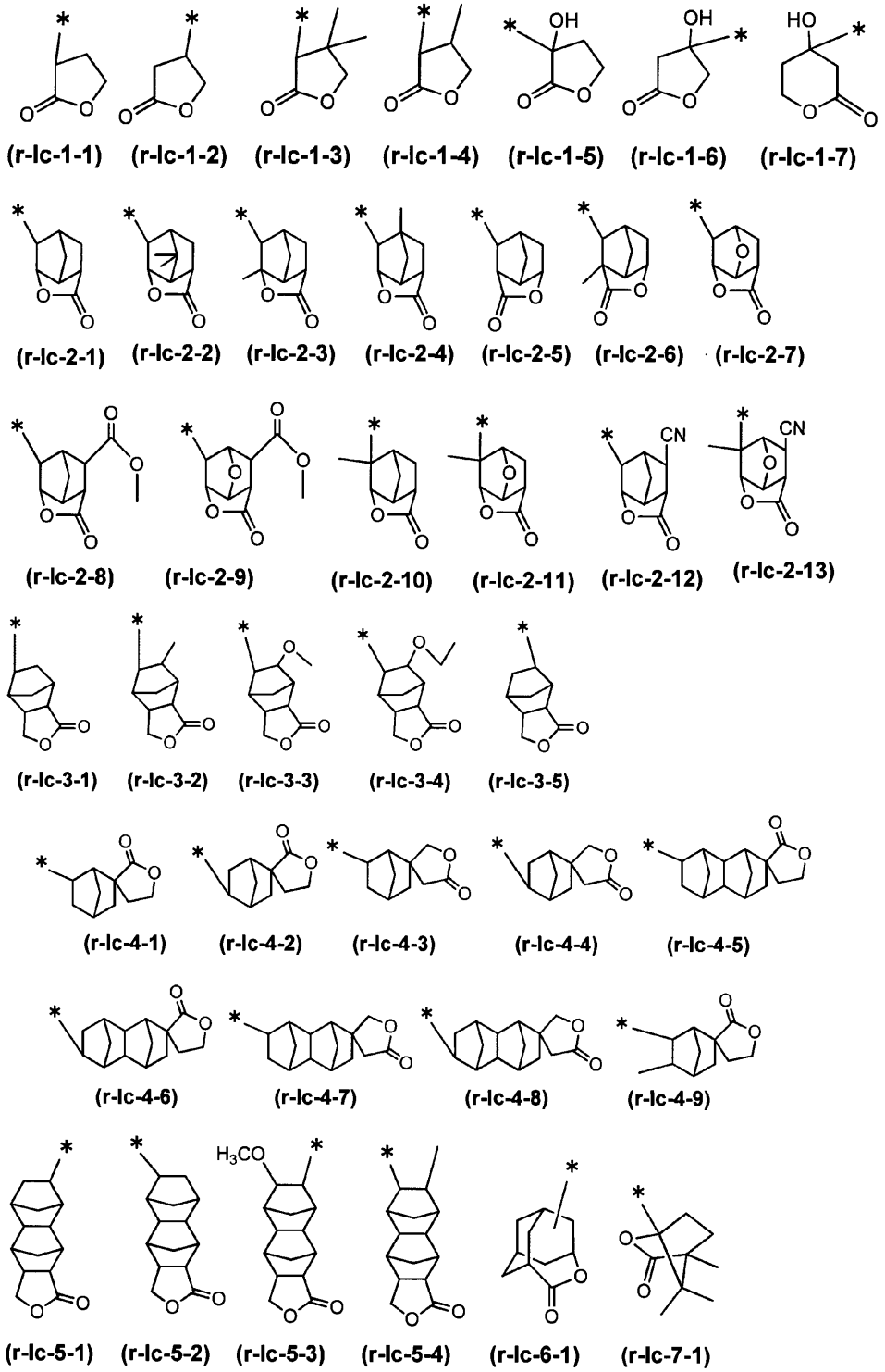
Ｒ”は水素原子またはアルキル基であり、Ｒ”のアルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

【０１３８】

下記に一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

【０１３９】

【化２６】



【０１４０】

本実施形態において、構成単位（ａ２）は、前記一般式（ａ２－ｒ－１）または（ａ２－ｒ－２）でそれぞれ表される基が好ましく、前記化学式（ｒ－ｌｃ－１－１）又は（ｒ－ｌｃ－２－７）でそれぞれ表される基がより好ましい。

【０１４１】

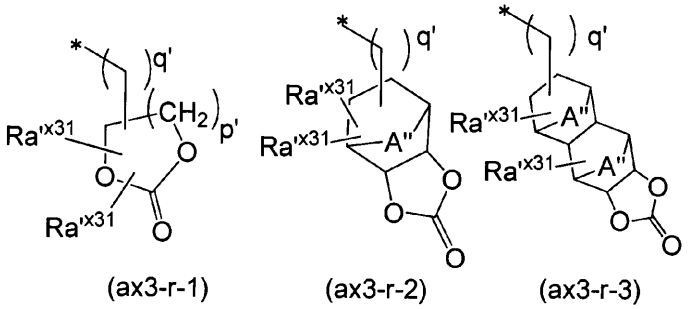
「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含む環（カーボネート環）を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式

基であってもよい。

カーボネート環含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式（ａｘ３－ｒ－１）～（ａｘ３－ｒ－３）でそれぞれ表される基が挙げられる。

【０１４２】

【化２７】



［式中、Ｒａ’^{x31}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり；Ｒ”は水素原子またはアルキル基であり；Ａ”は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数１～５のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子でありｑ’は０または１である。ｐ’は、０～３の整数である。］

【０１４３】

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

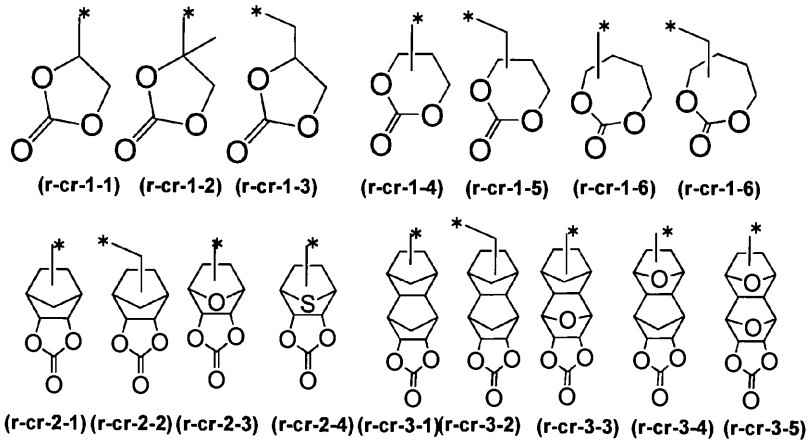
Ｒａ’^{31}におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、－ＣＯＯＲ”、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ”、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）中のＲａ’^{21}の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【０１４４】

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

【０１４５】

【化２８】



【０１４６】

上記以外の「複素環式基」とは、炭素に加えて１個以上の炭素以外の原子を含む環式基をいい、後述する化学式（ｒ－ｈｒ－１）～（ｒ－ｈｒ－１６）にそれぞれ挙げる複素環

式基や、窒素含有複素環式基等が挙げられる。窒素含有複素環式基としては、１個又は２個のオキソ基で置換されていてもよい炭素数３～８のシクロアルキル基が挙げられる。該窒素含有シクロアルキル基としては、例えば、２，５－ジオキソピロリジンや、２，６－ジオキソピペリジンから水素原子を１個以上を除いた基が好適なものとして挙げられる。

【０１４７】

（Ａ）成分が有する構成単位（ａ２）は１種でも２種以上でもよい。

（Ａ）成分が構成単位（ａ２）を有する場合、構成単位（ａ２）の割合は、当該（Ａ）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１～８０モル％であることが好ましく、５～７０モル％であることがより好ましく、１０～６５モル％であることがさらに好ましく、１０～６０モル％が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位（ａ２）を含有させることによる効果が充分に得られ、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、種々のリソグラフィー特性及びパターン形状が良好となる。

【０１４８】

（Ａ１）成分は、上記構成単位（ａ１）及び（ａ２）のほかに、以下の構成単位（ａ３）、構成単位（ａ４）を有していてもよい。

【０１４９】

（構成単位（ａ３））

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

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

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

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

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

【０１５０】

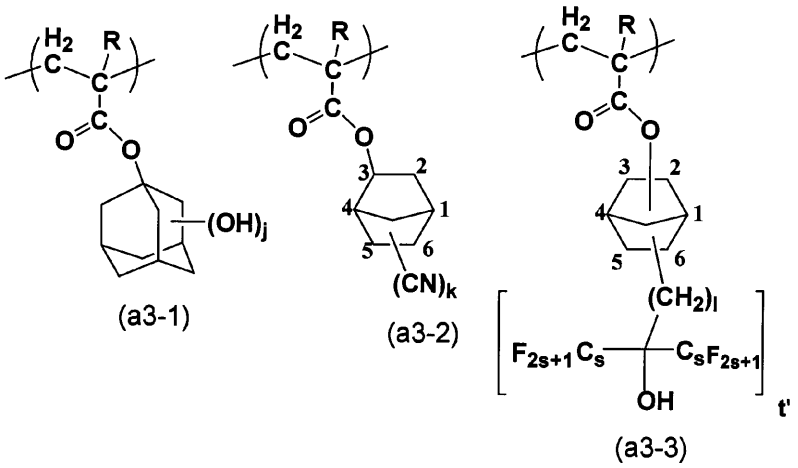
構成単位（ａ３）としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

構成単位（ａ３）としては、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

構成単位（ａ３）としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数１～１０の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基のときは、アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記の一般式（ａ３－１）で表される構成単位、一般式（ａ３－２）で表される構成単位、一般式（ａ３－３）で表される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

【０１５１】

【化２９】



［一般式（ａ３－１）～（ａ３－３）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、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。］

【０１５２】

一般式（ａ３－１）～（ａ３－３）中、Ｒに関する説明は前記同様である。

一般式（ａ３－１）中、ｊは１又は２であることが好ましく、１であることがさらに好ましい。ｊが２の場合、水酸基が、アダマンチル基の３位と５位に結合しているものが好ましい。ｊが１の場合、水酸基が、アダマンチル基の３位に結合しているものが好ましい。

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

【０１５３】

一般式（ａ３－２）中、ｋは１であることが好ましい。シアノ基は、ノルボルニル基の５位または６位に結合していることが好ましい。

一般式（ａ３－３）中、ｔ’は１であることが好ましい。ｌは１であることが好ましい。ｓは１であることが好ましい。これらは、アクリル酸のカルボキシ基の末端に、２－ノルボルニル基または３－ノルボルニル基が結合していることが好ましい。フッ素化アルキルアルコールは、ノルボルニル基の５又は６位に結合していることが好ましい。

【０１５４】

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

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

構成単位（ａ３）の割合を下限値以上とすることにより、構成単位（ａ３）を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【０１５５】

（構成単位（ａ４））

構成単位（ａ４）は、酸非解離性環式基を含む構成単位である。（Ａ１）成分が構成単位（ａ４）を有することにより、形成されるレジストパターンのドライエッチング耐性が向上する。また、（Ａ１）成分の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に有機溶剤現像の場合に、解像性、レジストパターン形状等の向上に寄与すると考えられる。

構成単位（ａ４）における「酸非解離性環式基」は、露光により後述の（Ｂ）成分から

酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

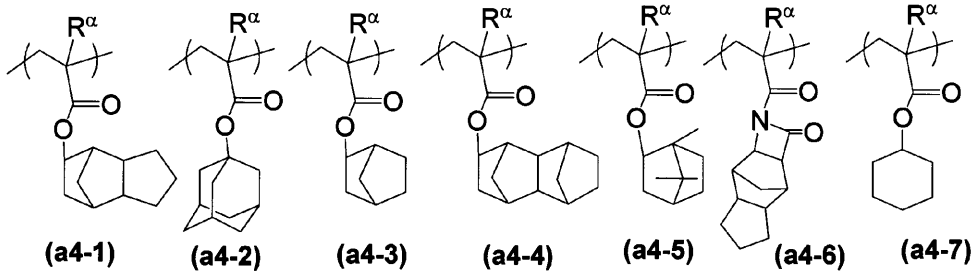
構成単位（ａ４）としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位（ａ１）の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ＡｒＦエキシマレーザー用、ＫｒＦエキシマレーザー用（好ましくはＡｒＦエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

構成単位（ａ４）として、具体的には、下記一般式（ａ４－１）～（ａ４－７）のいずれかで表される構成単位を例示することができる。

【０１５６】

【化３０】



［式（ａ４－１）～（ａ４－７）中、Ｒ$^{\alpha}$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。］

【０１５７】

（Ａ１）成分が含有する構成単位（ａ４）は１種であってもよく２種以上であってもよい。

構成単位（ａ４）を（Ａ１）成分に含有させる際、構成単位（ａ４）の割合は、（Ａ１）成分を構成する全構成単位の合計に対し、１～３０モル％であることが好ましく、１０～２０モル％であることがより好ましい。

【０１５８】

（Ａ１）成分は、（ａ１）及び（ａ２）を有する共重合体であることが好ましい。

【０１５９】

（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）、アゾビスイソ酪酸ジメチルのようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等により重合させることによって得ることができる。

また、（Ａ１）成分には、上記重合の際に、たとえばＨＳ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－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（ＣＦ$_3$）$_2$－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。

【０１６０】

本実施形態において、（Ａ１）成分の重量平均分子量（Ｍｗ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、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充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。

【０１６１】

（Ａ１）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

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

【０１６２】

本実施形態において、（Ａ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本実施形態において、（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。

【０１６３】

＜酸発生剤成分；（Ｂ）成分＞

本実施形態においてレジスト組成物は、露光により酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）（以下、（Ｂ）成分という。）を含有していてもよい。（Ｂ）成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

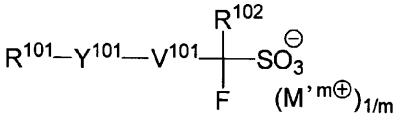
このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。なかでも、オニウム塩系酸発生剤を用いるのが好ましい。

【０１６４】

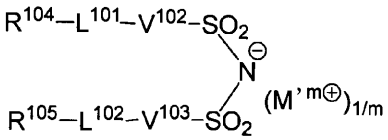
オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式（ｂ－１）で表される化合物（以下「（ｂ－１）成分」ともいう）、一般式（ｂ－２）で表される化合物（以下「（ｂ－２）成分」ともいう）、又は一般式（ｂ－３）で表される化合物（以下「（ｂ－３）成分」ともいう）を用いることができる。

【０１６５】

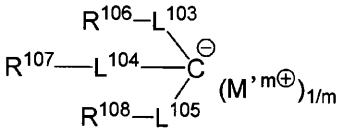
【化３１】



（ｂ－１）



（ｂ－２）



（ｂ－３）

［一般式（ｂ－１）～（ｂ－３）中、R^{101}、R^{104}～R^{108}はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。R^{104}、R^{105}は、相互に結合して環を形成していてもよい。R^{106}～R^{107}のいずれか２つは、相互に結合して環を形成していてもよい。R^{102}はフッ素原子または炭素数１～５のフッ素化アルキル基である。Y^{101}は単結合または酸素原子を含む２価の連結基である。V^{101}～V^{103}はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。L^{101}～L^{102}はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。L^{103}～L^{105}はそれぞれ独立に単結合、－ＣＯ－又は－SO_2－である。M'^{m+}はｍ価の有機カチオンである。］

【０１６６】

{アニオン部}

・（ｂ－１）成分のアニオン部

一般式（ｂ－１）中、R^{101}は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。

【０１６７】

（R^{101}における置換基を有していてもよい環式基）

前記環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

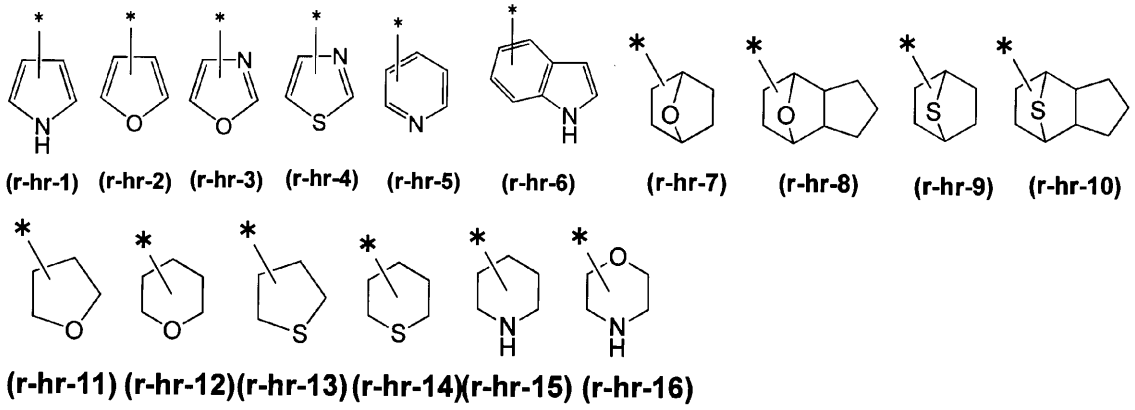
R^{101}における芳香族炭化水素基は、前記一般式（ａ１－１）のVa^1における２価の芳香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または２以上の芳香環を含む芳香族化合物から水素原子を１つ除いたアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R^{101}における環状の脂肪族炭化水素基は、前記一般式（ａ１－１）のVa^1における２価の脂肪族炭化水素基で挙げたモノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を１つ除いた基が挙げられ、アダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。

また、R^{101}における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよく、具体的には上記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式（ａ５－ｒ－１）～（ａ５－ｒ－４）でそれぞれ表される$-SO_2-$含有環式基、その他以下の化学式（ｒ－ｈｒ－１）～（ｒ－ｈｒ－１６）に挙げる複素環式基が挙げられる。

【０１６８】

【化３２】



【０１６９】

R^{101}の環状の炭化水素基における置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

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

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

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

置換基としてのハロゲン化アルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等の水素原子の一

部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【０１７０】

（Ｒ^{101}における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基）

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

直鎖状のアルキル基としては、炭素数が１～２０であることが好ましく、１～１５であることがより好ましく、１～１０が最も好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、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。

【０１７１】

（Ｒ^{101}における置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基）

Ｒ^{101}の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が２～１０であることが好ましく、２～５がより好ましく、２～４がさらに好ましく、３が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基などが挙げられる。

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【０１７２】

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

【０１７３】

なかでも、Ｒ^{101}は、置換基を有していてもよい環式基が好ましく、置換基を有していてもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから１個以上の水素原子を除いた基、前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式（ａ５－ｒ－１）～（ａ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－ＳＯ$_2$－含有環式基などが好ましい。

【０１７４】

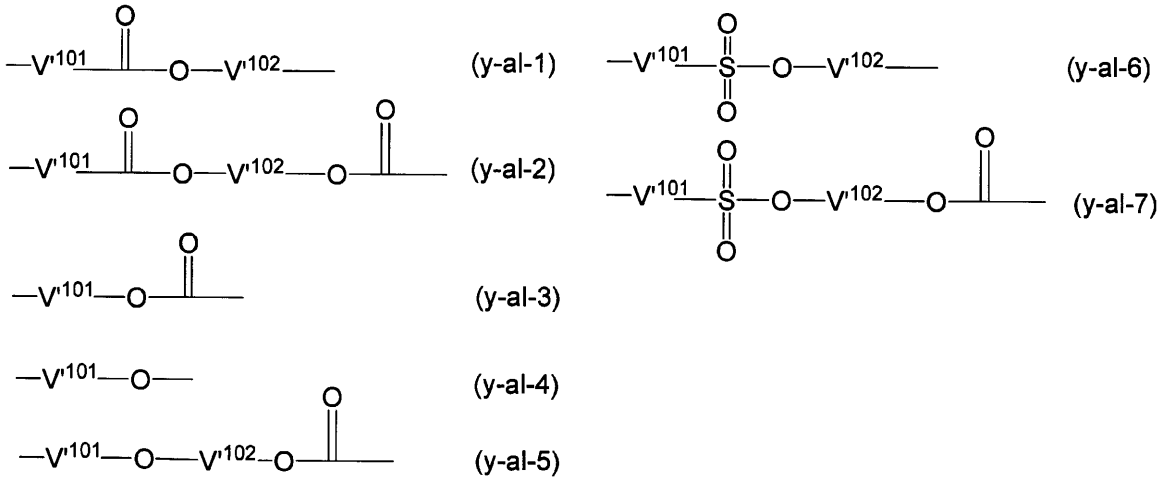
一般式（ｂ－１）中、Ｙ^{101}は、単結合または酸素原子を含む２価の連結基である。

Ｙ^{101}が酸素原子を含む２価の連結基である場合、該Ｙ^{101}は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む２価の連結基としては、たとえば、酸素原子（エーテル結合：－Ｏ－）、エステル結合（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、オキシカルボニル基（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－）、アミド結合（－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、カーボネート結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせに、さらにスルホニル基（－ＳＯ$_2$－）が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記一般式（ｙ－ａｌ－１）～（ｙ－ａｌ－７）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

【０１７５】

【化３３】



［一般式（ｙ－ａｌ－１）～（ｙ－ａｌ－７）中、Ｖ’１０１は単結合または炭素数１～５のアルキレン基であり、Ｖ’１０２は炭素数１～３０の２価の飽和炭化水素基である。］

【０１７６】

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

【０１７７】

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

Ｖ’１０１およびＶ’１０２におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基［－ＣＨ$_2$－］；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$－等のアルキルメチレン基；エチレン基［－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－］；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）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$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－］；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（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$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－］；－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基［－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－］等が挙げられる。

また、Ｖ’１０１又はＶ’１０２における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素数５～１０の２価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式（ａ１－ｒ－１）中のＲａ’３の環状の脂肪族炭化水素基から水素原子をさらに１つ除いた２価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、１，５－アダマンチレン基または２，６－アダマンチレン基がより好ましい。

【０１７８】

Ｙ１０１としては、エステル結合またはエーテル結合を含む２価の連結基が好ましく、上記一般式（ｙ－ａｌ－１）～（ｙ－ａｌ－５）でそれぞれ表される連結基が好ましい。

【０１７９】

一般式（ｂ－１）中、Ｖ１０１は、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。Ｖ１０１におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数１～４であることが好ましい。Ｖ１０１におけるフッ素化アルキレン基としては、Ｖ１０１におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、Ｖ１０１は、単結合、又は炭素数１～４のフッ素化アルキレン基であることが好ま

しい。

【０１８０】

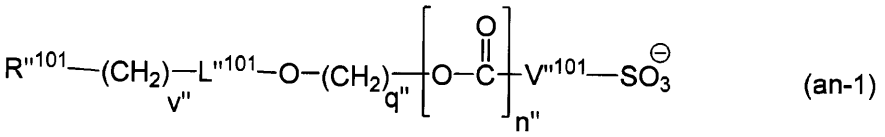
一般式（ｂ－１）中、Ｒ^{102}は、フッ素原子または炭素数１～５のフッ素化アルキル基である。Ｒ^{102}は、フッ素原子または炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【０１８１】

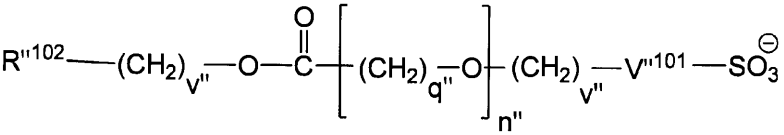
一般（ｂ－１）成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、Ｙ^{101}が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ；Ｙ^{101}が酸素原子を含む２価の連結基である場合、下記一般式（ａｎ－１）～（ａｎ－３）のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

【０１８２】

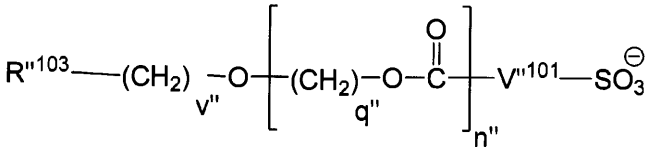
【化３４】



(an-1)



(an-2)



(an-3)

［式中、Ｒ”^{101}は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記化学式（ｒ－ｈｒ－１）～（ｒ－ｈｒ－６）でそれぞれ表される基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基であり；Ｒ”^{102}は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記一般式（ａ２－ｒ－１）～（ａ２－ｒ－７）でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式（ａ５－ｒ－１）～（ａ５－ｒ－４）でそれぞれ表される－ＳＯ$_2$－含有環式基であり；Ｒ”^{103}は、置換基を有していてもよい芳香族環式基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり；Ｖ”^{101}は、フッ素化アルキレン基であり；Ｌ”^{101}は、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－ＳＯ$_2$－であり；ｖ”はそれぞれ独立に０～３の整数であり、ｑ”はそれぞれ独立に１～２０の整数であり、ｎ”は０または１である。］

【０１８３】

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

【０１８４】

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

【０１８５】

Ｒ”^{101}における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基は、前記Ｒ^{101}にお

ける鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。Ｒ”^{103}における置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、前記Ｒ^{101}における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。Ｖ”^{101}は、好ましくは炭素数１～３のフッ素化アルキレン基であり、特に好ましくは、－ＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＣＨＦＣＦ$_2$－、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、－ＣＨ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－である。

【０１８６】

・（ｂ－２）成分のアニオン部

一般式（ｂ－２）中、Ｒ^{104}、Ｒ^{105}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、一般式（ｂ－１）中のＲ^{101}と同様のものが挙げられる。ただし、Ｒ^{104}、Ｒ^{105}は、相互に結合して環を形成していてもよい。

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

該鎖状のアルキル基の炭素数は１～１０であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～７、さらに好ましくは炭素数１～３である。Ｒ^{104}、Ｒ^{105}の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、Ｒ^{104}、Ｒ^{105}の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また、２００ｎｍ以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは７０～１００％、さらに好ましくは９０～１００％であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

一般式（ｂ－２）中、Ｖ^{102}、Ｖ^{103}は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、一般式（ｂ－１）中のＶ^{101}と同様のものが挙げられる。

一般式（ｂ－２）中、Ｌ^{101}～Ｌ^{102}は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

【０１８７】

・（ｂ－３）成分のアニオン部

一般式（ｂ－３）中、Ｒ^{106}～Ｒ^{108}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、一般式（ｂ－１）中のＲ^{101}と同様のものが挙げられる。

Ｌ^{103}～Ｌ^{105}は、それぞれ独立に、単結合、－ＣＯ－又は－ＳＯ$_2$－である。

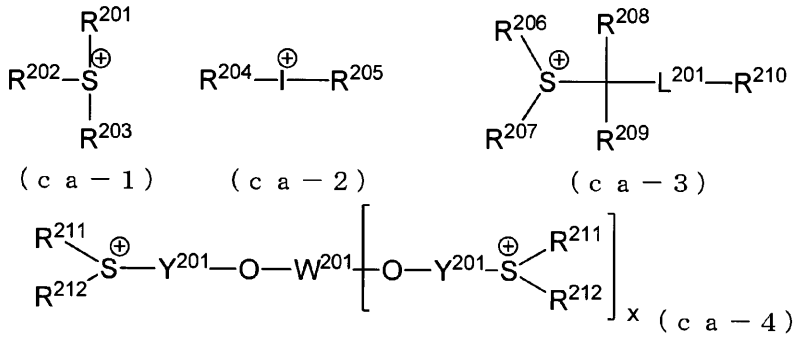
【０１８８】

{カチオン部}

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

【０１８９】

【化３５】



（ｃａ－１）　（ｃａ－２）　（ｃａ－３）　（ｃａ－４）

［一般式（ｃａ－１）～（ｃａ－４）中、R^{201}～R^{207}、およびR^{211}～R^{212}は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表し、R^{201}～R^{203}、R^{206}～R^{207}、R^{211}～R^{212}は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。R^{208}～R^{209}はそれぞれ独立に水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、R^{210}は置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基、アルケニル基、又は－SO_2－含有環式基であり、L^{201}は－Ｃ（＝Ｏ）－または－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を表し、Y^{201}は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表し、ｘは１または２であり、W^{201}は（ｘ＋１）価の連結基を表す。］

【０１９０】

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

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

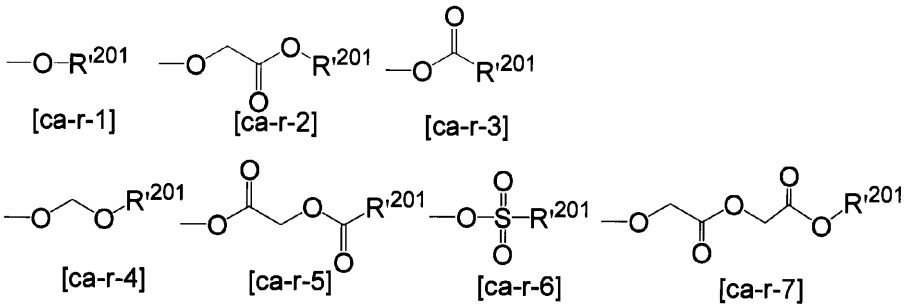
R^{201}～R^{207}、およびR^{211}～R^{212}におけるアルケニル基としては、炭素数が２～１０であることが好ましい。

R^{201}～R^{207}、およびR^{210}～R^{212}が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、アリールチオ基、下記一般式（ｃａ－ｒ－１）～（ｃａ－ｒ－７）でそれぞれ表される基が挙げられる。

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

【０１９１】

【化３６】



[ca-r-1]　[ca-r-2]　[ca-r-3]

[ca-r-4]　[ca-r-5]　[ca-r-6]　[ca-r-7]

［一般式（ｃａ－ｒ－１）～（ｃａ－ｒ－７）中、R'^{201}はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい環式基、鎖状のアルキル基、または鎖状のアルケニル基である。］

【０１９２】
Ｒ’^{201}の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、上記一般式（ｂ－１）中のＲ^{101}と同様のものが挙げられる他、置換基を有していてもよい環式基又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基として上記一般式（ａ１－ｒ－２）で表される酸解離性基と同様のものも挙げられる。
【０１９３】
Ｒ^{201}～Ｒ^{203}、Ｒ^{206}～Ｒ^{207}、Ｒ^{211}～Ｒ^{212}は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ$_3$－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－または－Ｎ（Ｒ$_N$）－（該Ｒ$_N$は炭素数１～５のアルキル基である。）等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む１つの環が、イオウ原子を含めて、３～１０員環であることが好ましく、５～７員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、たとえばチオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、チアントレン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、９Ｈ－チオキサンテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、テトラヒドロチオフェニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。
【０１９４】
Ｒ^{208}～Ｒ^{209}は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基が好ましく、アルキル基となる場合相互に結合して環を形成してもよい。
【０１９５】
Ｒ^{210}は、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、又は置換基を有していてもよい－ＳＯ$_2$－含有環式基である。
Ｒ^{210}におけるアリール基としては、炭素数６～２０の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。
Ｒ^{210}におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数１～３０のものが好ましい。
Ｒ^{210}におけるアルケニル基としては、炭素数が２～１０であることが好ましい。
Ｒ^{210}における、置換基を有していてもよい－ＳＯ$_2$－含有環式基としては、上記一般式（ａ２－１）中のＲａ^{21}の「－ＳＯ$_2$－含有環式基」と同様のものが挙げられ、上記一般式（ａ５－ｒ－１）で表される基が好ましい。
【０１９６】
Ｙ^{201}は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。
Ｙ^{201}におけるアリーレン基は、上記一般式（ｂ－１）中のＲ^{101}における芳香族炭化水素基として例示したアリール基から水素原子を１つ除いた基が挙げられる。
Ｙ^{201}におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上記一般式（ａ１－１）中のＶａ^{1}における２価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。
【０１９７】
前記一般式（ｃａ－４）中、ｘは、１または２である。
Ｗ^{201}は、（ｘ＋１）価、すなわち２価または３価の連結基である。
Ｗ^{201}における２価の連結基としては、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基が好ましく、前記一般式（ａ２－１）におけるＹａ^{21}と同様の炭化水素基が例示できる。Ｗ^{201}における２価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に２個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。
Ｗ^{201}における３価の連結基としては、前記Ｗ^{201}における２価の連結基から水素原子を１個除いた基、前記２価の連結基にさらに前記２価の連結基が結合した基などが挙

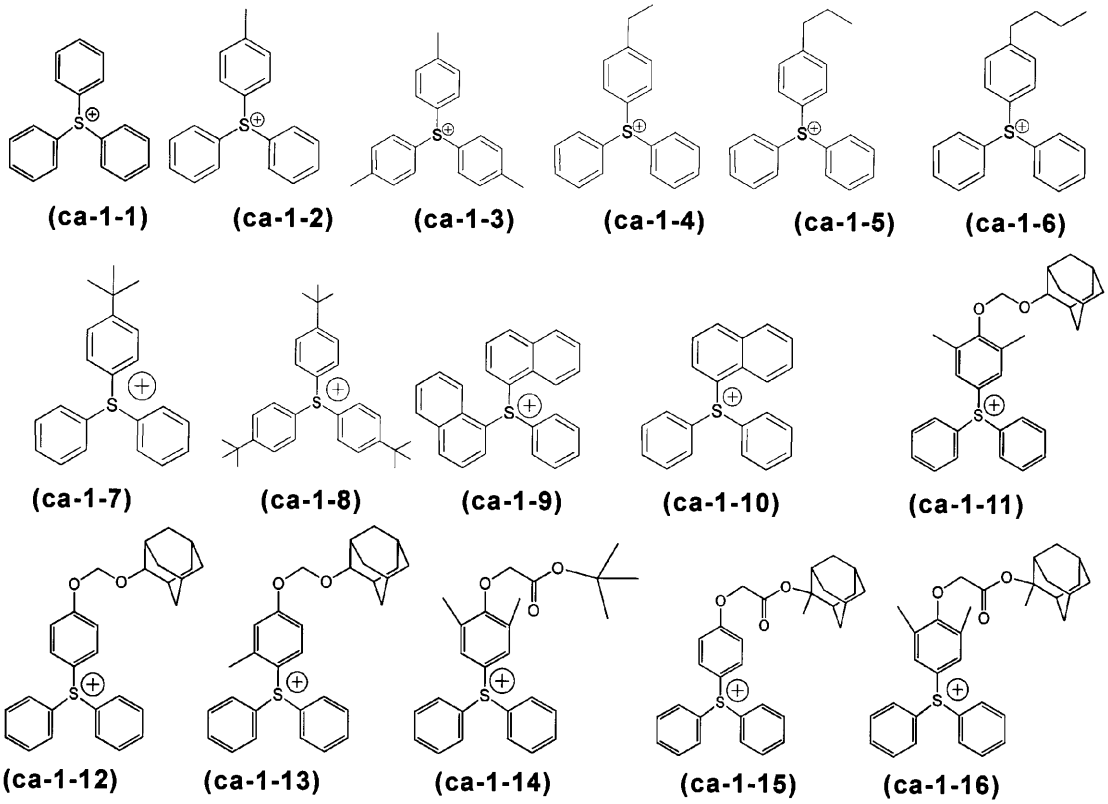
げられる。W^{201}における３価の連結基としては、アリーレン基に２個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

【０１９８】

一般式（ｃａ－１）で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式（ｃａ－１－１）～（ｃａ－１－６３）でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

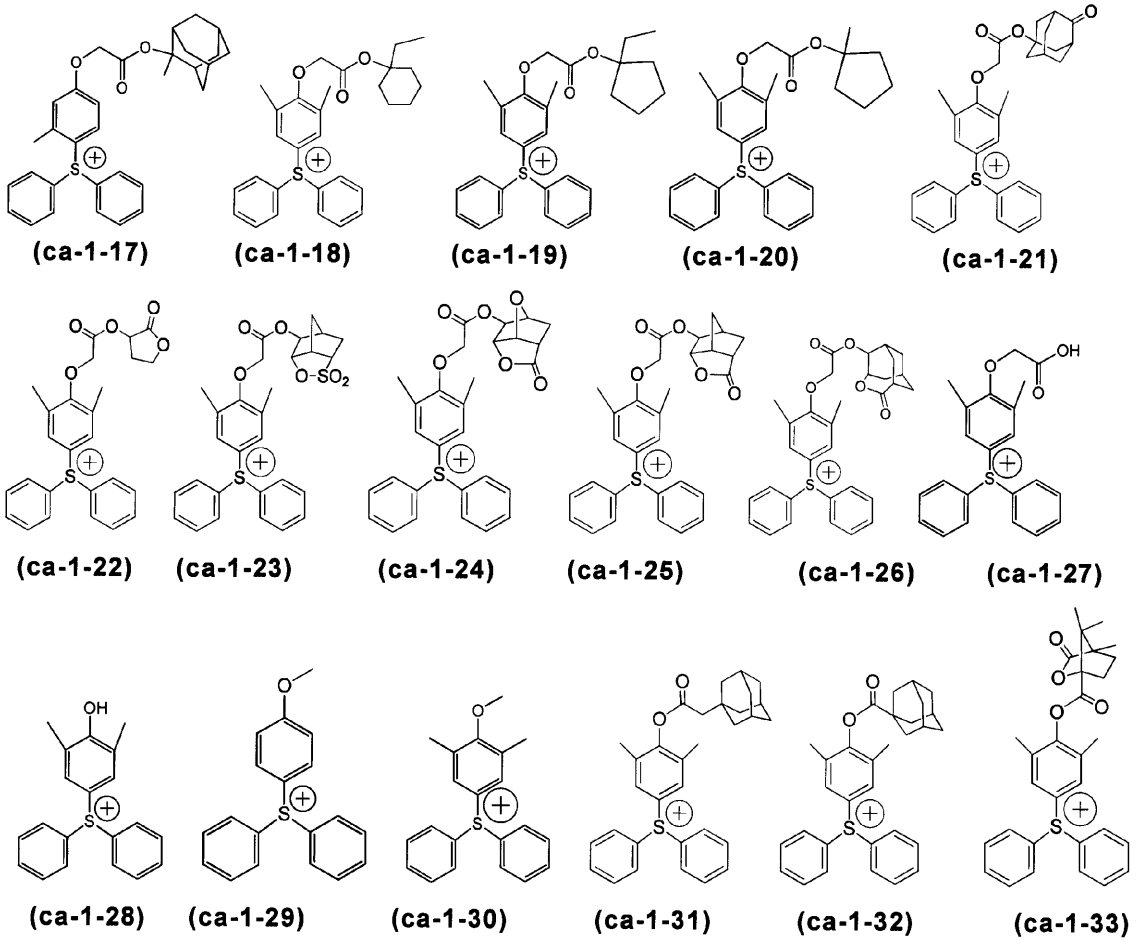
【０１９９】

【化３７】



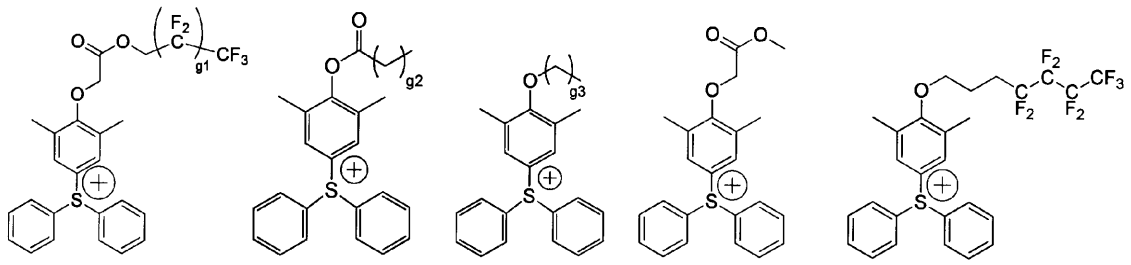
【０２００】

【化３８】

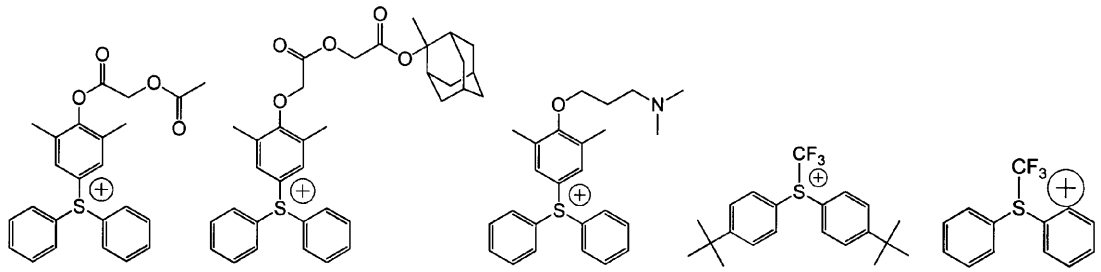

(ca-1-17)
(ca-1-18)
(ca-1-19)
(ca-1-20)
(ca-1-21)
(ca-1-22)
(ca-1-23)
(ca-1-24)
(ca-1-25)
(ca-1-26)
(ca-1-27)
(ca-1-28)
(ca-1-29)
(ca-1-30)
(ca-1-31)
(ca-1-32)
(ca-1-33)

【０２０１】

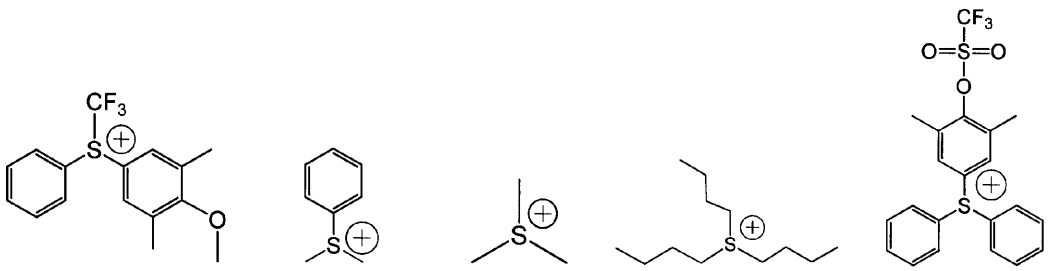
【化３９】



(ca-1-34) (ca-1-35) (ca-1-36) (ca-1-37) (ca-1-38)



(ca-1-39) (ca-1-40) (ca-1-41) (ca-1-42) (ca-1-43)

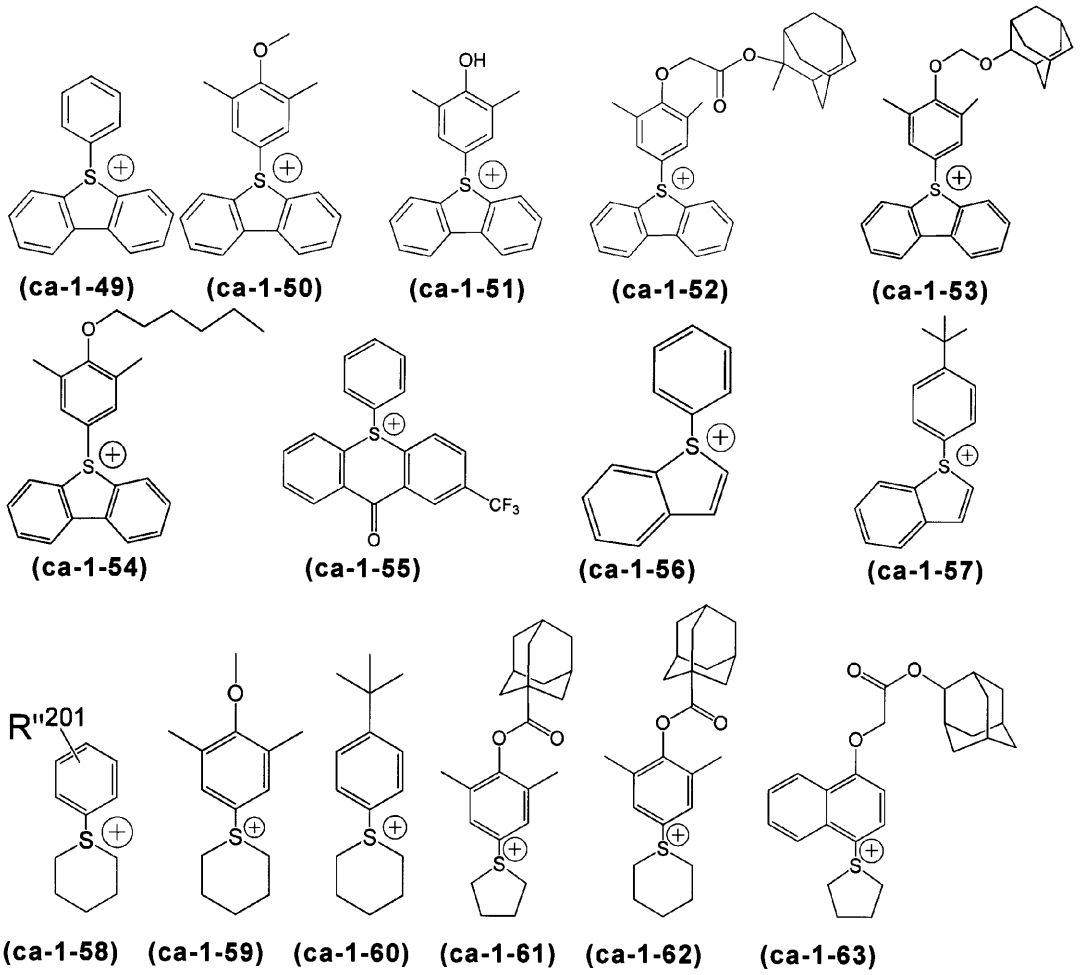


(ca-1-44) (ca-1-45) (ca-1-46) (ca-1-47) (ca-1-48)

［式（ｃａ－１－３４）～（ｃａ－１－３６）中、ｇ１、ｇ２、ｇ３は繰返し数を示し、ｇ１は１～５の整数であり、ｇ２は０～２０の整数であり、ｇ３は０～２０の整数である。］

【０２０２】

【化４０】



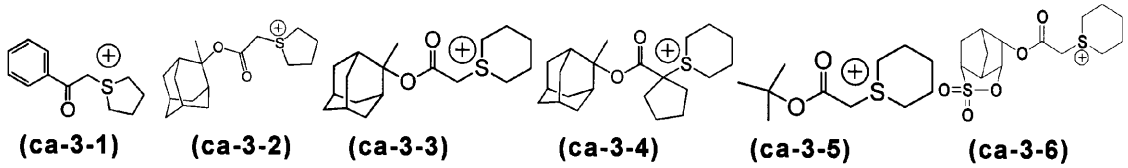
［式（ｃａ－１－５８）中、Ｒ”^{201}は水素原子又は置換基であって、置換基としては前記Ｒ^{201}～Ｒ^{207}、およびＲ^{210}～Ｒ^{212}が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。］

【０２０３】

前記一般式（ｃａ－３）で表される好適なカチオンとして具体的には、下記一般式（ｃａ－３－１）～（ｃａ－３－６）でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【０２０４】

【化４１】

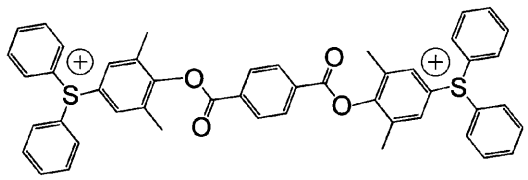


【０２０５】

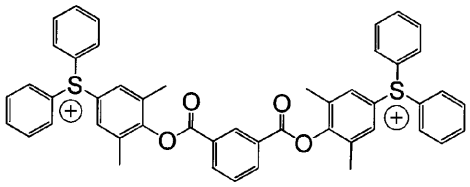
前記一般式（ｃａ－４）で表される好適なカチオンとして具体的には、下記化学式（ｃａ－４－１）～（ｃａ－４－２）でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【０２０６】

【化４２】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

【０２０７】

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

本実施形態においてレジスト組成物が（Ｂ）成分を含有する場合、（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して０．５～６０質量部が好ましく、１～５０質量部がより好ましく、１～４０質量部がさらに好ましい。（Ｂ）成分の含有量を上記範囲とすることで、パターン形成が充分に行われる。また、レジスト組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【０２０８】

［特定の化合物（Ｅ）］

本実施形態において、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。

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

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

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

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

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

（Ｅ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

（Ｅ）成分は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常、０．０１～５．０質量部の範囲で用いられる。

【０２０９】

［（Ｆ）成分］

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

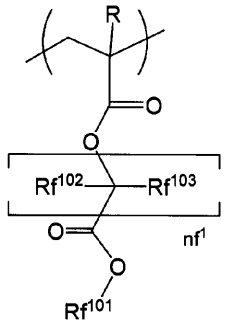
（Ｆ）成分としては、例えば、特開２０１０－００２８７０号公報、特開２０１０－０３２９９４号公報、特開２０１０－２７７０４３号公報、特開２０１１－１３５６９号公報、特開２０１１－１２８２２６号公報、に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

（Ｆ）成分としてより具体的には、下記一般式（ｆ１－１）で表される構成単位（ｆ１）を有する重合体が挙げられる。前記重合体としては、下記一般式（ｆ１－１）で表され

る構成単位（ｆ１）のみからなる重合体（ホモポリマー）；下記一般式（ｆ１－１）で表される構成単位（ｆ１）と、前記構成単位（ａ１）との共重合体；下記一般式（ｆ１－１）で表される構成単位（ｆ１）と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位（ａ１）との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記一般式（ｆ１－１）で表される構成単位（ｆ１）と共重合される前記構成単位（ａ１）としては、１－エチル－１－シクロオクチル（メタ）アクリレートまたは前記一般式（ａ１－２－０１）で表される構成単位が好ましい。

【０２１０】

【化４３】



・・・（ｆ１－１）

［一般式（ｆ１－１）中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基または炭素数１～５のハロゲン化アルキル基である。Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～５のアルキル基、又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基を表し、Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}は同じであっても異なっていてもよい。ｎｆ^{1}は１～５の整数であり、Ｒｆ^{101}はフッ素原子を含む有機基である。］

【０２１１】

一般式（ｆ１－１）中、Ｒは前記同様である。Ｒとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

一般式（ｆ１－１）中、Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}の炭素数１～５のアルキル基としては、上記Ｒの炭素数１～５のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。Ｒｆ^{102}およびＲｆ^{103}の炭素数１～５のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数１～５のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。なかでもＲｆ^{102}およびＲｆ^{103}としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数１～５のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

一般式（ｆ１－１）中、ｎｆ^{1}は１～５の整数であって、１～３の整数が好ましく、１又は２であることがより好ましい。

【０２１２】

一般式（ｆ１－１）中、Ｒｆ^{101}はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

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

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

なかでも、Ｒｆ^{101}としては、炭素数１～５のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、

メチル基、－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_3$、－ＣＨ（ＣＦ$_3$）$_2$、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_2$－ＣＦ$_3$が最も好ましい。

【０２１３】

（Ｆ）成分の重量平均分子量（Ｍｗ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、１０００～５００００が好ましく、５０００～４００００がより好ましく、１００００～３００００が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに充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。

（Ｆ）成分の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．０～５．０が好ましく、１．０～３．０がより好ましく、１．２～２．５が最も好ましい。

【０２１４】

（Ｆ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

（Ｆ）成分は、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常、０．５～１０質量部の割合で用いられる。

【０２１５】

本実施形態において、レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、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。

【０２１６】

［（Ｓ）成分］

本実施形態において、レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下、（Ｓ）成分ということがある）に溶解させて製造することができる。

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

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

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

なかでも、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、γ－ブチロラクトン、ＥＬが好ましい。

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

より具体的には、極性溶剤としてＥＬ又はシクロヘキサノンを配合する場合は、ＰＧＭ

ＥＡ：ＥＬ又はシクロヘキサノンの質量比は、好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２である。また、極性溶剤としてＰＧＭＥを配合する場合は、ＰＧＭＥＡ：ＰＧＭＥの質量比は、好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２、さらに好ましくは３：７～７：３である。

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

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

【０２１７】

≪酸又は熱酸発生剤を含む溶液≫

本実施形態に用いる、酸又は熱酸発生剤を含む溶液について説明する。酸又は熱酸発生剤を含む溶液は、例えば、酸又は熱酸発生剤（以下、これらを「酸成分」ともいう。）と、基材成分とを溶剤に溶解したものが挙げられる。

【０２１８】

〔酸（酸成分（Ｔ０））〕

本実施形態において、「酸」とは、それ自体が酸性を有し、プロトン供与体として作用するものである（以下、「酸成分（Ｔ０）」と記載することがある。）。このような（Ｔ０）成分としては、塩を形成していない酸が挙げられる。

（Ｔ０）成分としては、フッ素化アルキル基含有カルボン酸、高級脂肪酸、高級アルキルスルホン酸、高級アルキルアリールスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸成分が挙げられる。

【０２１９】

フッ素化アルキル基含有カルボン酸としては、たとえば$C_{10}F_{21}COOH$等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、炭素数８～２０のアルキル基を有する高級脂肪酸が挙げられ、具体的には、ドデカン酸、テトラデカン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

上記炭素数８～２０のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよく、その鎖中にフェニレン基又は酸素原子等が介在していてもよいし、アルキル基中の水素原子の一部が水酸基やカルボキシ基で置換されていてもよい。

高級アルキルスルホン酸としては、平均炭素数が好ましくは９～２１、より好ましくは１２～１８のアルキル基を有するスルホン酸が挙げられ、具体的には、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペンタデカンスルホン酸、ステアリン酸スルホン酸等が挙げられる。

高級アルキルアリールスルホン酸としては、平均炭素数が好ましくは６～１８、より好ましくは９～１５のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸等が挙げられ、具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸、デシルナフタレンスルホン酸が挙げられる。

【０２２０】

その他の酸成分としては、平均炭素数が好ましくは６～１８、より好ましくは９～１５のアルキル基を有するアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸が挙げられ、具体的には、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸等が挙げられる。

【０２２１】

〔熱酸発生剤（酸成分（Ｔ１））〕

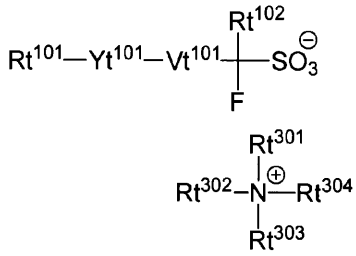
熱酸発生剤（以下、「酸成分（Ｔ１）」と記載することがある。）は、加熱により酸を発生する成分である。加熱により酸を発生する熱酸発生剤成分としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤；オキシムスルホネート系酸発生剤；ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類；ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート系酸発

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。これらの酸発生剤成分は、光酸発生剤としても知られているが、熱酸発生剤としても機能する。したがって、本実施形態において使用可能な酸発生剤成分としては、従来、化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として公知のものの中から任意のものを利用することができる。

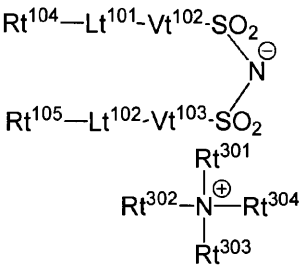
なかでも、酸成分（Ｔ１）としては、下記一般式（Ｔ１－１）～（Ｔ１－３）のいずれかで表される化合物が好ましい。

【０２２２】

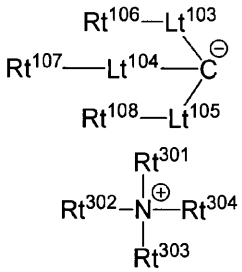
【化４４】



（Ｔ１－１）



（Ｔ１－２）



（Ｔ１－３）

［一般式（Ｔ１－１）～（Ｔ１－３）中、Rt^{101}、Rt^{104}～Rt^{108}はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。Rt^{104}、Rt^{105}は、相互に結合して環を形成していてもよい。Rt^{106}～Rt^{107}のいずれか２つは、相互に結合して環を形成していてもよい。Rt^{102}はフッ素原子または炭素数１～５のフッ素化アルキル基である。Yt^{101}は単結合または酸素原子を含む２価の連結基である。Vt^{101}～Vt^{103}はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。Lt^{101}～Lt^{102}はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。Lt^{103}～Lt^{105}はそれぞれ独立に単結合、－ＣＯ－又は－SO_2－である。Rt^{301}～Rt^{304}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のフッ素化アルキル基である。Rt^{301}～Rt^{303}は、相互に結合して式中の窒素原子と共に環を形成していてもよい。］

【０２２３】

｛アニオン部｝

・（Ｔ１－１）成分のアニオン部

一般式（Ｔ１－１）中、Rt^{101}は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。

一般式（Ｔ１－１）中、Rt^{101}についての説明は、上記一般式（ｂ－１）中のR^{101}についての説明と同様である。

【０２２４】

一般式（Ｔ１－１）中、Yt^{101}は、単結合または酸素原子を含む２価の連結基である。

一般式（Ｔ１－１）中の、Yt^{101}についての説明は、上記一般式（ｂ－１）中のY^{101}についての説明と同様である。

【０２２５】

一般式（Ｔ１－１）中、Vt^{101}は、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。Vt^{101}におけるアルキレン基、フッ素化アルキレン基は、炭素数１～４であることが好ましい。Vt^{101}におけるフッ素化アルキレン基としては、Vt^{101}におけるアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。なかでも、Vt^{101}は、単結合、又は炭素数１～４のフッ素化アルキレン基であ

ることが好ましい。

【０２２６】

一般式（Ｔ１－１）中、Ｒｔ^{102}は、フッ素原子または炭素数１～５のフッ素化アルキル基である。Ｒｔ^{102}は、フッ素原子または炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【０２２７】

（Ｔ１－１）成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、Ｙｔ^{101}が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ；Ｙｔ^{101}が酸素原子を含む２価の連結基である場合、上記一般式（ａｎ－１）～（ａｎ－３）のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

【０２２８】

・（Ｔ１－２）成分のアニオン部

一般式（Ｔ１－２）中、Ｒｔ^{104}、Ｒｔ^{105}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、一般式（Ｔ１－１）中のＲｔ^{101}と同様のものが挙げられる。ただし、Ｒｔ^{104}、Ｒｔ^{105}は、相互に結合して環を形成していてもよい。

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

該鎖状のアルキル基の炭素数は１～１０であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～７、さらに好ましくは炭素数１～３である。Ｒｔ^{104}、Ｒｔ^{105}の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、Ｒｔ^{104}、Ｒｔ^{105}の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また、２００ｎｍ以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは７０～１００％、さらに好ましくは９０～１００％であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

一般式（Ｔ１－２）中、Ｖｔ^{102}、Ｖｔ^{103}は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、一般式（Ｔ１－１）中のＶｔ^{101}と同様のものが挙げられる。

一般式（Ｔ１－２）中、Ｌｔ^{101}～Ｌｔ^{102}は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

【０２２９】

・（Ｔ１－３）成分のアニオン部

一般式（Ｔ１－３）中、Ｒｔ^{106}～Ｒｔ^{108}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、一般式（Ｔ１－１）中のＲｔ^{101}と同様のものが挙げられる。

Ｌｔ^{103}～Ｌｔ^{105}は、それぞれ独立に、単結合、－ＣＯ－又は－ＳＯ$_2$－である。

【０２３０】

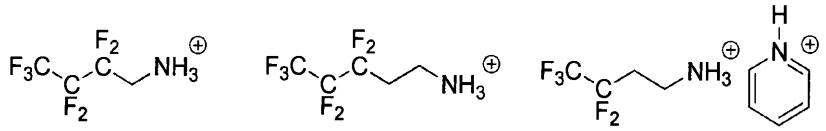
｛カチオン部｝

一般式（Ｔ１－１）～（Ｔ１－３）のカチオン部において、Ｒｔ^{301}～Ｒｔ^{304}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の直鎖状、分岐鎖状又は環状のフッ素化アルキル基である。Ｒｔ^{301}～Ｒｔ^{303}は、相互に結合して式中の窒素原子と共に環を形成していてもよい。形成される環としては、式中の窒素原子をその環骨格に含む１つの環が、窒素原子を含めて、３～１０員環であることが好ましく、５～７員環であること

が特に好ましい。形成される環の具体例としては、たとえばピリジン環等が挙げられる。以下、一般式（Ｔ１－１）～（Ｔ１－３）で表される化合物のカチオン部の好適な具体例を列挙する。

【０２３１】

【化４５】



【０２３２】

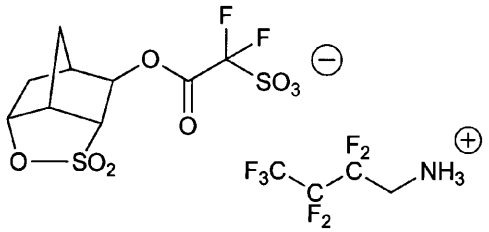
酸成分（Ｔ１）の好適なものとしては、上記一般式（Ｔ１－１）で表される化合物が好ましく、上記一般式（Ｔ１－１）で表される化合物のアニオン部としては、上記式（ａｎ－１）で表されるアニオン部が好ましい。

【０２３３】

本実施形態において、酸成分（Ｔ１）としては、以下に示す化合物（Ｔ１）－１が好ましい。

【０２３４】

【化４６】



・・・(Ｔ１)－１

【０２３５】

酸又は熱酸発生剤を含む溶液は、上述した酸成分（Ｔ０）又は（Ｔ１）を１種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。中でも、酸成分（Ｔ１）が好ましい。

本実施形態において酸又は熱酸発生剤を含む溶液中、酸成分（Ｔ０）又は（Ｔ１）の含有量は、後述の基材成分（Ｔｐ）１００質量部に対して、０．１～５質量部が好ましく、０．１５～３質量部がより好ましく、０．１５～１．５質量部がさらに好ましい。

【０２３６】

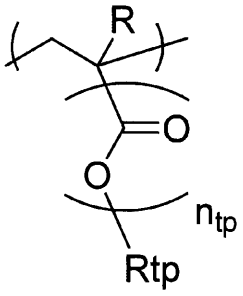
〔基材成分（Ｔｐ）〕

本実施形態において、酸又は熱酸発生剤を含む溶液が有することが好ましい基材成分について説明する。酸又は熱酸発生剤を含む溶液が有することが好ましい基材成分を「基材成分（Ｔｐ）」と記載することがある。基材成分（Ｔｐ）は、酸又は熱酸発生剤を含む溶液の塗布性を良好なものとし、工程Ｄにおける有機溶剤現像において除去され得る、即ち有機溶剤に溶解する基材成分であれば特に限定されない。

本実施形態においては、基材成分（Ｔｐ）は、置換基を有していてもよい炭化水素基を有する構成単位を含む高分子化合物（Ｔｐ１）を含むことが好ましい。置換基を有していてもよい炭化水素基を有する構成単位としては、例えば下記一般式（Ｔｐ）－１で表される構成単位が挙げられる。

【０２３７】

【化４７】



・・・（Ｔｐ）－１

［式中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｒｔｐは置換基を有していてもよい炭化水素基である。ｎｔｐは０又は１である。］

【０２３８】

一般式（Ｔｐ）－１中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、前記一般式（ａ１－１）中のＲにおける説明と同様である、式（Ｔｐ）－１中、Ｒは水素原子又はメチル基であることが好ましい。

一般式（Ｔｐ）－１中、Ｒｔｐは置換基を有していてもよい炭化水素基である。

【０２３９】

Ｒｔｐにおける炭化水素基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～１０のアルキル基；直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１，１－ジメチルエチル基、１，１－ジエチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、２，２，－ジメチルブチル基等が挙げられる。

Ｒｔｐが環状の炭化水素基となる場合、脂肪族でも芳香族でもよく、また多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素数３～８のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから１個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数７～１２のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

【０２４０】

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

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

【０２４１】

Ｒｔｐは置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基等が挙げられる。

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

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

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

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

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

【０２４２】

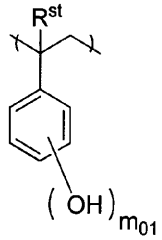
一般式（Ｔｐ）－１で表される構成単位としては、置換基として極性基を有する極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位（（Ｔｐ）－１－１）、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位（（Ｔｐ）－１－２）、スチレンから誘導される構成単位（（Ｔｐ）－１－３）、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基を含む構成単位（（Ｔｐ）－１－４）、ビニルアルコールから誘導される構成単位（（Ｔｐ）－１－５）、が好ましいものとして挙げられる。

本実施形態において、構成単位（Ｔｐ）－１－１としては、上述の極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位（ａ３）が好ましく、なかでも、前記一般式（ａ３－１）又は（ａ３－３）で表される構成単位が好ましい。

構成単位（Ｔｐ）－１－２としては、下記一般式（Ｔｐ）－１－２－１で表される構成単位が挙げられる。構成単位（Ｔｐ）－１－３としては、下記一般式（Ｔｐ）－１－３－１で表される構成単位が挙げられる。

【０２４３】

【化４８】

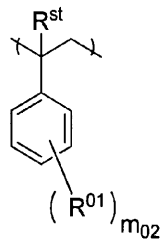


・・・（Ｔｐ）－１－２－１

［一般式（Ｔｐ）－１－２－１中、Ｒstは水素原子またはメチル基を表し、ｍ$_{01}$は１～３の整数を表す。］

【０２４４】

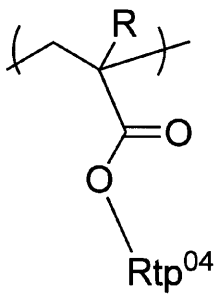
【化４９】



・・・（Ｔｐ）－１－３－１

［一般式（Ｔｐ）－１－３－１中、Ｒstは水素原子又はメチル基を表し、Ｒ^{01}は炭素数１～５のアルキル基を表し、ｍ$_{02}$は０または１～３の整数を表す。］

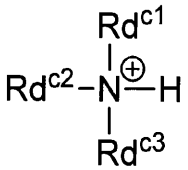
【０２４５】
上記一般式（Ｔｐ）－１－２－１において、Ｒ^{ｓｔ}は水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。
ｍ$_{０１}$は、１～３の整数である。これらのうち、ｍ$_{０１}$は１であることが好ましい。
水酸基の位置は、ｏ－位、ｍ－位、ｐ－位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることから、ｍが１であり、かつｐ－位に水酸基を有するものが好ましい。ｍ$_{０１}$が２または３の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。
【０２４６】
上記一般式（Ｔｐ）－１－３－１において、Ｒ^{ｓｔ}は、水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。
上記Ｒ^{０１}は、炭素数１～５の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。
【０２４７】
上記ｍ$_{０２}$は、０または１～３の整数である。これらのうち、ｍ$_{０２}$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。
なお、ｍ$_{０２}$が１である場合には、Ｒ^{０１}の置換位置はｏ－位、ｍ－位、ｐ－位のいずれでもよく、さらに、ｍ$_{０２}$が２または３の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。
【０２４８】
構成単位（Ｔｐ）－１－４としては、前記一般式（ａ４－１）～（ａ４－７）のいずれかで表される構成単位、又は下記一般式（Ｔｐ）－１－４－１で表される構成単位が挙げられる。
【０２４９】
【化５０】



・・・（Ｔｐ）－１－４－１

［一般式（Ｔｐ）－１－４－１中、Ｒは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、Ｒｔｐ^{０４}は、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基である。］
【０２５０】
基材成分（Ｔｐ）が含む高分子化合物（Ｔｐ１）としては、上記（Ｔｐ）－１－２－１で表される構成単位と上記（Ｔｐ）－１－３－１で表される構成単位との共重合体、上記（Ｔｐ）－１－２で表される構成単位と上記（Ｔｐ）－１－３で表される構成単位との共重合体、上記（Ｔｐ）－１－１で表される構成単位を２種以上含む共重合体、上記（Ｔｐ）－１－４で表される構成単位を２種以上含む共重合体、が好ましいものとして挙げられる。
上記の基材成分（Ｔｐ）とすることにより、第１のレジストパターンの溶解や、第１の層と酸拡散制御剤を含む層とが全体的に混合することを防止できる。これに加えて、後の工程における有機溶剤現像において、有機溶剤に対する溶解性を良好なものとできる。
【０２５１】
酸又は熱酸発生剤を含む溶液は、上述した基材成分（Ｔｐ）を１種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。
【０２５２】
〔溶剤〕
本実施形態において、酸又は熱酸発生剤を含む溶液が含有していることが好ましい溶剤（以下、「溶剤（Ｔｓ）」と記載することがある。）について説明する。工程Ｂにおいては、酸又は熱酸発生剤を含む溶液を第１のレジストパターンを被覆するように塗布し、第１の層を形成する。このため、酸又は熱酸発生剤を含む溶液が含有する溶剤（Ｔｓ）は、第１のレジストパターンを溶解しない溶剤であることが好ましい。
具体的には、水、エーテル系溶剤又は炭素数１～１０の直鎖状の１価のアルコールを採用することが好ましい。
エーテル系溶剤は、構造中にＣ－Ｏ－Ｃを含む有機溶剤である。ジエチルエーテル、１－（イソペンチルオキシ）－３－メチルブタン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。
アルコール系溶剤は、炭素数６～８の１価アルコールが好ましく、該１価アルコールは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、ベンジルアルコール、４－メチルペンタン－２－オール、２－メチルブタン－１－オール等が挙げられる。これらのなかでも、４－メチル－２－ペンタノール又は２－メチルブタン－１－オールがより好ましい。
【０２５３】
溶剤（Ｔｓ）の使用量は特に限定されず、第１のレジストパターン上に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的には酸又は熱酸発生剤を含む溶液の固形分濃度が０．１～１０質量％、好ましくは１～５質量％の範囲内となるように用いられる。
【０２５４】
〔酸拡散制御剤を含む溶液〕
工程Ｂ１で用いる酸拡散制御剤を含む溶液（以下、「溶液（Ｑ１）」と記載することがある。）としては、酸の作用を制御できるものであれば特に限定されない。
溶液（Ｑ１）は、酸拡散制御剤と、基材成分（Ｑｐ）とを溶剤に溶解したものを用いることができる。
【０２５５】
溶液（Ｑ１）が含有する酸拡散制御剤としては、第１の層中の酸成分の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ない。本実施形態においては、上記レジスト組成物中の（Ｄ２）成分として記載した含窒素有機化合物成分を採用することが好ましい。
中でも、アルキルアミンが好ましく、炭素数５～１０のトリアルキルアミンがより好ましく、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミンが特に好ましい。
また、酸拡散制御剤は、イオン性の含窒素有機化合物成分としてもよく、下記一般式（Ｃｄ）で表されるカチオン部と、上記一般式（ｄ１－１）で表されるアニオン部と、からなる化合物が好ましい。
【０２５６】
【化５１】



・・・（Ｃｄ）

［一般式（Ｃｄ）中、Rd^{c1}～Rd^{c3}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基である。］

【０２５７】
一般式（Ｃｄ）中、Ｒｄ^{ｃ１}～Ｒｄ^{ｃ３}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基である。Ｒｄ^{ｃ１}～Ｒｄ^{ｃ３}としては、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ことが好ましい。
【０２５８】
溶液（Ｑ１）は、上述した酸拡散制御剤を１種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。
本実施形態において酸拡散制御剤を含む溶液中、酸拡散制御剤の含有量は、後述の基材成分（Ｑｐ）１００質量部に対して、１０～３０質量部が好ましく、１２～２５質量部がより好ましく、１５～２０質量部がさらに好ましい。
【０２５９】
〔基材成分（Ｑｐ）〕
溶液（Ｑ１）が含有する好適な基材成分（Ｑｐ）は、上記高分子化合物（Ｔｐ１）を含むことが好ましい。
基材成分（Ｑｐ）としては、上記一般式（Ｔｐ）－１－２で表される構成単位と上記一般式（Ｔｐ）－１－３で表される構成単位との共重合体、上記一般式（Ｔｐ）－１－４で表される構成単位を２種以上含む共重合体、上記一般式（Ｔｐ）－１－１で表される構成単位と、上記一般式（Ｔｐ）－１－４で表される構成単位との共重合体が好ましいものとして挙げられる。
上記の基材成分（Ｑｐ）とすることにより、第１のレジストパターンの溶解や、第１の層と酸拡散制御剤を含む層とが全体的に混合することを防止できると考えられる。これに加えて、後の工程における有機溶剤現像において、有機溶剤に対する溶解性を良好なものとできると考えられる。
【０２６０】
溶液（Ｑ１）は、上述した基材成分（Ｑｐ）を１種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。
【０２６１】
本実施形態において、上記に挙げた溶剤（Ｔｓ）と、溶剤（Ｑｓ）は、同一であっても異なっていてもよい。
異なる場合には、たとえば、溶剤（Ｔｓ）として、１価のアルコール系溶剤を選択し、溶剤（Ｑｓ）として、エーテル系溶剤を採用してもよく、溶剤（Ｔｓ）として、１価のアルコール系溶剤を選択し、溶剤（Ｑｓ）として、エーテル系溶剤を採用してもよく、溶剤（Ｔｓ）として、水を選択し、溶剤（Ｑｓ）として、エーテル系溶剤を採用してもよく、溶剤（Ｔｓ）として、１価のアルコール系溶剤を選択し、溶剤（Ｑｓ）として、水を採用してもよい。
【０２６２】
溶剤（Ｑｓ）の使用量は特に限定されず、第１の層上に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的には溶液（Ｑ１）の固形分濃度が０．１～１０質量％、好ましくは１～５質量％の範囲内となるように用いられる。
【０２６３】
≪スプリットパターン形成用のポジ型レジスト組成物≫
本実施形態の第２の態様は、前記本発明の第１の態様のレジストパターン形成方法に用いるレジスト組成物であって、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するポジ型レジスト組成物であって、酸拡散制御剤を含有し、前記酸拡散制御剤は酸解離定数が３．０以上の酸を含むことを特徴とするスプリットパターン形成用のレジスト組成物である。
本実施形態の第２の態様のスプリットパターン形成用のレジスト組成物に関する説明は、前記本発明の第１の態様のレジストパターン形成方法における工程Ａにおいて説明した、レジスト組成物に関する説明と同様である。
【０２６４】

本実施形態のスプリットパターン形成用のレジスト組成物は、第１のレジストパターンを分割した微細パターンである、いわゆるスプリットパターンの形成に好適に用いることができる。

【実施例】

【０２６５】

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

【０２６６】

≪ポジ型レジスト組成物の調製≫

下記表１に示すポジ型レジスト組成物１～６（以下の表中、「レジスト組成物１～６」と記載する。）をそれぞれ調製した。

【０２６７】

【表１】

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(F)成分	(E)成分	(S)成分	
レジスト組成物 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-1 [7]	(F)-1 [2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [25]
レジスト組成物 2	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-2 [7]	(F)-1 [2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [25]
レジスト組成物 3	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-3 [7]	(F)-1 [2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [25]
レジスト組成物 4	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-4 [7]	(F)-1 [2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [25]
レジスト組成物 5	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-5 [7]	(F)-1 [2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [25]
レジスト組成物 6	(A)-1 [100]	(B)-1 [10]	(D)-6 [7]	(F)-1 [2]	(E)-1 [2]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [25]

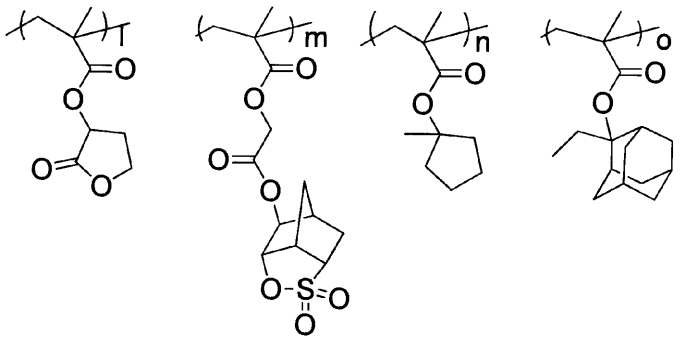
【０２６８】

上記表１中、各記号は以下の意味を示す。［］内の数値は、配合量（質量部）を意味する。

・（Ａ）－１：下記高分子化合物（Ａ）－１。
・（Ｂ）－１：下記化合物（Ｂ）－１。
・（Ｄ）－１～（Ｄ）－６：下記化合物（Ｄ）－１～（Ｄ）－６。
・（Ｆ）－１：下記高分子化合物（Ｆ）－１。
・（Ｅ）－１：サリチル酸。
・（Ｓ）－１：ＰＧＭＥＡ／ＰＧＭＥ／シクロヘキサノン＝４５／３０／２５（質量比）の混合溶媒。
・（Ｓ）－２：γ－ブチロラクトン。

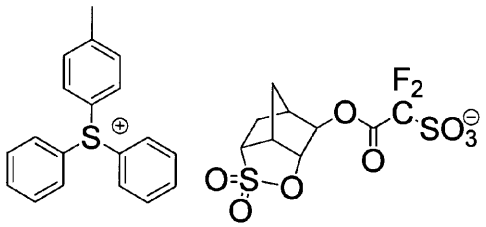
【０２６９】

【化５２】

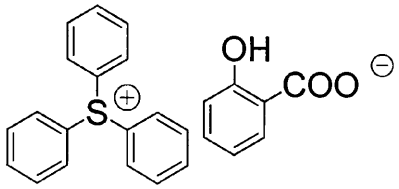


・・・(A)－１

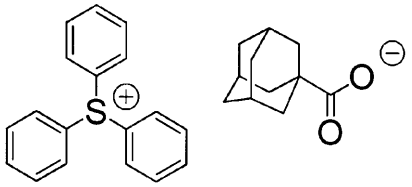
Mw：７３００
Mw／Mn：１．６７
l／m／n／o＝４０／１０／４０／１０



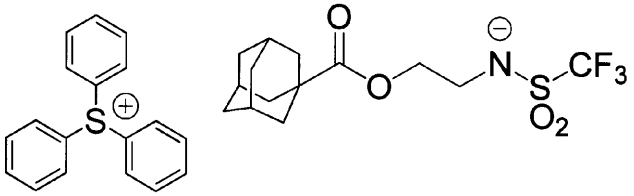
・・・(B)－１



・・・(D)－１；pKa＝３．０１



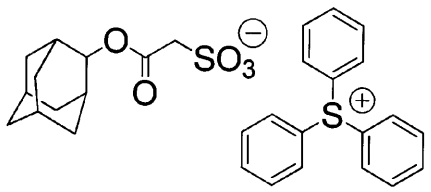
・・・(D)－２；pKa＝４．８６



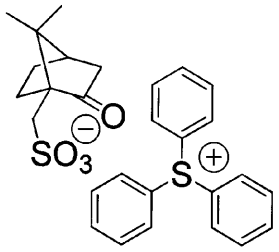
・・・(D)－３；pKa＝５．５８

【０２７０】

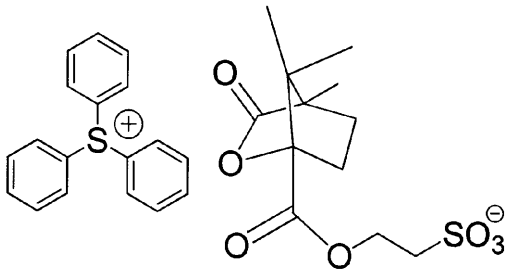
【化５３】



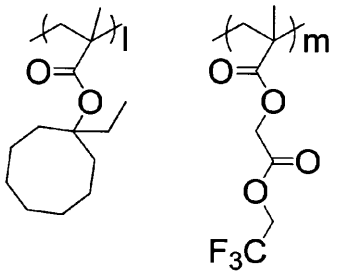
・・・（Ｄ）－４；ｐＫａ＝０．３１



・・・（Ｄ）－５；ｐＫａ＝１．１７



・・・（Ｄ）－６；ｐＫａ＝１．４４



・・・（Ｆ）－１

（モル比：ｌ／ｍ＝２０／８０）、Ｍｗは２３１００、Ｍｗ／Ｍｎは１．７８。

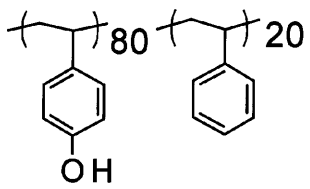
【０２７１】

≪酸を含む溶液の調製≫

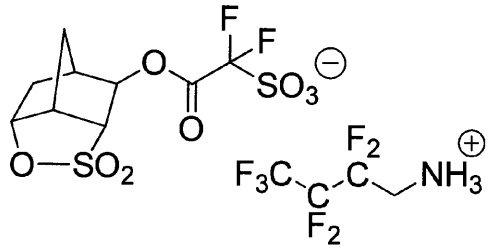
１００質量部の下記高分子化合物（ＡＰ）－１、４０質量部の下記化合物（Ｔ）－１、１７０００質量部の溶剤（４－メチル－２－ペンタノール）を混合し、酸成分を含む溶液を調製した。

【０２７２】

【化５４】



（ＡＰ）－１；Ｍｗ＝３０００



（Ｔ）－１；ｐＫａ＝－２．０～－４．０

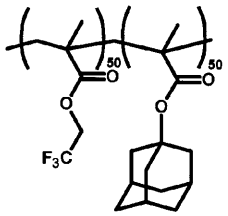
【０２７３】

≪酸拡散制御剤を含む溶液の調製≫

１００質量部の下記高分子化合物（ＢＰ）－１、２０質量部のトリオクチルアミン、１０００００質量部の溶剤（イソアミルエーテル）を混合し、酸拡散制御剤を含む溶液を調製した。

【０２７４】

【化５５】



（ＢＰ）－１；Ｍｗ＝１５０００

【０２７５】

＜レジストパターンの形成＞

≪試験例１～６≫

上記で調製した各例のポジ型レジスト組成物１～６を用い、図２に示す実施形態のレジストパターン形成方法により、スプリットパターンを形成した。ポジ型レジスト組成物１～６を用いたレジストパターン形成方法をそれぞれ試験例１～６とした。試験例１～６のうち、試験例１～３は本発明を適用したものである。

【０２７６】

［工程Ａ］

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

次いで、該有機系反射防止膜上に、上記で得たポジ型レジスト組成物１～６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、温度１１０℃で６０秒間の条件でプレベーク（ＰＡＢ）処理を行い、乾燥することにより、膜厚９０ｎｍのレジスト膜を形成した。

次いで、該レジスト膜に、露光装置ＮＳＲ－Ｓ６０９Ｂ（ニコン社製、ＮＡ＝１．０７

Ｄｉｐｏｌｅ ｗｉｔｈ ｐｏｌａｎｏ）により、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）を、マスクパターン（バイナリマスク；マスクサイズ ５９ｎｍ）を介して選択的に照射した。

次いで、２３℃にて、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液「ＮＭＤ－３」（商品名、東京応化工業社製）を用いて、１０秒間のアルカリ現像を行った。

その後、８５℃で６０秒間の露光後加熱処理（ＰＥＢ）を行った。

その結果、１１８ｎｍピッチ／７３ｎｍラインのライン＆スペースパターン（以下「ＬＳパターン」という。）の第１のレジストパターンが形成された。

【０２７７】

［工程Ｂ］

前記［工程Ａ］で得た、第１のレジストパターンが形成されたシリコンウェハ上に、第１のレジストパターンを被覆するように、上記で得た酸を含む溶液をスピンナーを用いて塗布し（１５００ｒｐｍ）、第１のレジストパターンとこれを被覆する第１の層とからなる構造体を得た。

【０２７８】

［工程Ｂ１］

前記［工程Ｂ］で得た構造体を被覆するように、酸拡散制御剤を含む溶液をスピンコートにより塗布した。

【０２７９】

［工程Ｃ］

前記［工程Ｂ１］で、酸拡散制御剤を含む溶液を塗布した構造体を、１１０℃で６０秒間ベーク処理した。

【０２８０】

［工程Ｄ］

前記［工程Ｃ］の日後、ベーク処理した構造体に対し、酢酸ブチルを用いて１３秒間の有機溶剤現像処理を行った。これにより、スプリットパターンが形成された。

【０２８１】

形成したスプリットパターンについて、以下の評価を行った。

【０２８２】

［パターン寸法の評価］

上記で形成したスプリットパターンを、測長ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡、加速電圧３００Ｖ、商品名：Ｓ－９３８０、日立ハイテクノロジーズ社製）により、パターン上空から観察し、上記スプリットパターン中の１００カ所について、各ライン幅（ｎｍ）を測定した。その結果を「ＣＤ（ｎｍ）」として下記表２に示す。

尚、ここでいうライン幅とは、図２（Ｄ）に示されるパターン断面における有機溶剤不溶性領域１Ｐａの幅をいう。

【０２８３】

［パターン高さの評価］

上記スプリットパターンについて、測長ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡、加速電圧３００Ｖ、商品名：Ｓ－９３８０、日立ハイテクノロジーズ社製）により、各ラインのパターン高さ（ｎｍ）を測定した。その結果を「パターン高さ（ｎｍ）」として下記表２に示す。

尚、ここでいうパターン高さとは、図２（Ｄ）に示されるパターン断面における有機溶剤不溶性領域１Ｐａの高さをいう。

【０２８４】

［ＬＷＲ（ラインワイズラフネス）の評価］

上記で形成したスプリットパターンについて、ＬＷＲを示す尺度である３σを求めた。

「３σ」は、走査型電子顕微鏡（加速電圧８００Ｖ、商品名：Ｓ－９３８０、日立ハイテクノロジーズ社製）により、ライン（図２（Ｄ）に示されるパターン断面における現像液不溶性領域１Ｐａ）の上面視における長手方向にラインポジションを４００箇所測定し

、その測定結果から求めた標準偏差（σ）の３倍値（３σ）（単位：ｎｍ）を示す。
該３σの値が小さいほど、ライン側壁のラフネスが小さく、より均一な幅のスプリットパターンが得られたことを意味する。その結果を「ＬＷＲ（ｎｍ）」として表２に示す。

【０２８５】

【表２】

	レジスト組成物	CD (nm)	パターン高さ (nm)	LWR (nm)
試験例 1	レジスト組成物 1	24.5	36.2	4.24
試験例 2	レジスト組成物 2	24.5	37.1	4.01
試験例 3	レジスト組成物 3	24.4	39.3	3.76
試験例 4	レジスト組成物 4	27.2	35.5	5.30
試験例 5	レジスト組成物 5	26.7	35.5	5.20
試験例 6	レジスト組成物 6	27.0	35.8	5.40

【０２８６】

上記表２に示したとおり、酸解離定数（ｐＫａ）が３．０以上の酸を含む酸拡散制御剤成分を含有する試験例１～３のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたスプリットパターンは、パターン寸法が微細であり、パターン高さ及びＬＷＲも良好であった。

【符号の説明】

【０２８７】

１…支持体、１Ｐ…第１のレジストパターン、２…第１の層、３…構造体、Ｂ１…層、１Ｐａ…有機現像液不溶性領域、１Ｐｂ…有機現像液可溶性領域

【図１】

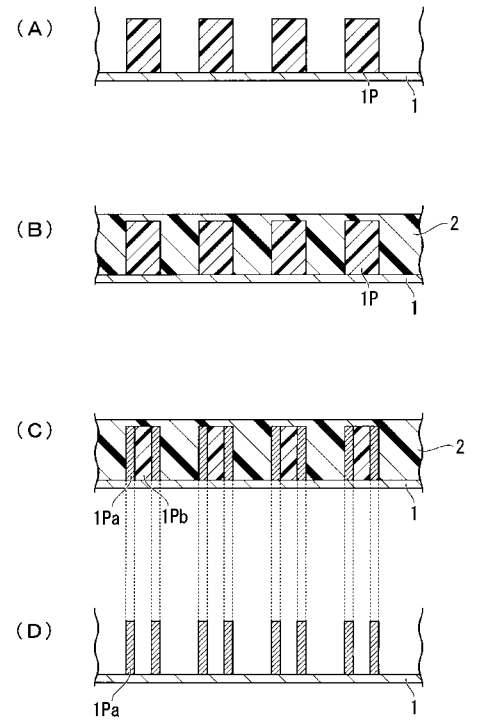

(A)
1P
1
(B)
2
1P
1
(C)
2
1Pa
1Pb
1
(D)
1Pa
1

図1

【図２】

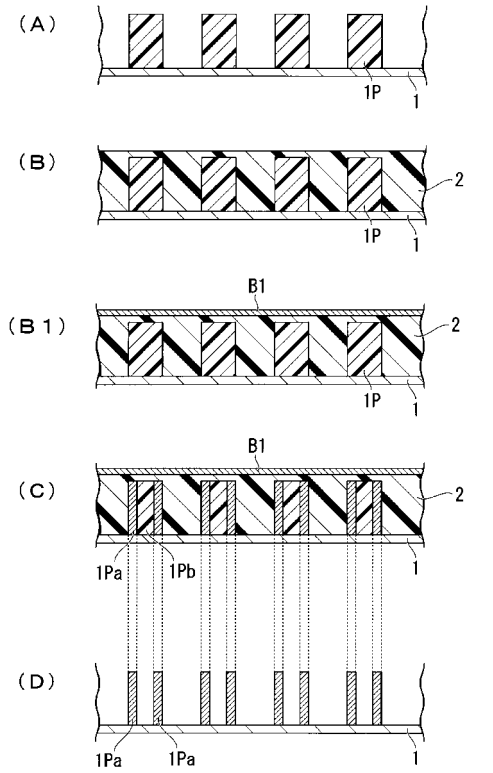

(A)
1P
1
(B)
2
1P
1
(B1)
B1
2
1P
1
(C)
B1
2
1Pa
1Pb
1
(D)
1Pa
1Pa
1

図2

フロントページの続き

(72)発明者　森　貴敬
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
(72)発明者　渡部　良司
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　堀　洋一
神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内

Ｆターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF38P AF41P AF45P AF70P AH16 AH17 AH19 AH24
AH29 AJ14X AJ64X AJ65X AJ68X AN02P AN21P AN38P AN39P AN42P
AN54P BA02P BA08P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15 CD05P
2H196 AA25 BA11 DA01 EA05 FA01 GA08 HA35 JA04 LA02
2H197 AA05 AA12 CA06 CA08 CA09 CA10 CE10 GA01 HA03 HA05
2H225 AF24P AF53P AF54P AF67P AF71P AF75P AF99P AH16 AH17 AH19
AH38 AH49 AJ13 AJ53 AJ54 AJ58 AN02P AN21P AN38P AN39P
AN42P AN54P BA02P BA08P BA26P CA12 CB09 CC03 CC15