

(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2016-18075

(P2016-18075A)

(43) 公開日 平成28年2月1日(2016.2.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4C071
C07C 309/06 (2006.01)	C07C 309/06	4H006
C07C 381/12 (2006.01)	C07C 381/12	
C07C 309/12 (2006.01)	C07C 309/12	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 70 頁) 最終頁に続く		

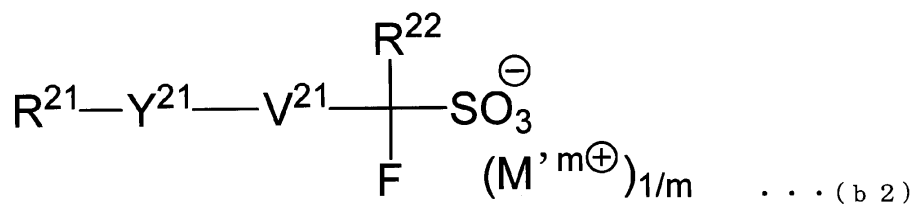
(21) 出願番号	特願2014-140640 (P2014-140640)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成26年7月8日 (2014.7.8)		東京応化工業株式会社
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100179833
			弁理士 松本 将尚
		(74) 代理人	100189337
			弁理士 宮本 龍
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法及びレジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】レジストパターン形成方法及びレジスト組成物の提供。

【解決手段】支持体上に、露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法であって、前記レジスト組成物が酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物 (b1) と、一般式 (b2) で表される化合物 (b2) とを含有することを特徴とするレジストパターン形成方法。[R²¹は置換基を有していてもよい環式基。R²²はFまたはC1～5のフッ素化アルキル基。Y²¹は単結合またはOを含む2価の連結基。V²¹は単結合、アルキレン基、フッ素化アルキレン基。M'^{m+}はm価の有機カチオン。]



10

【特許請求の範囲】

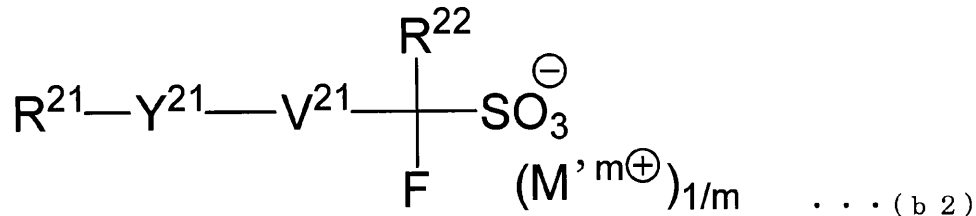
【請求項 1】

支持体上に、露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法であって、

前記レジスト組成物が酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物 (b 1) と、下記一般式 (b 2) で表される化合物 (b 2) とを含有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【化 1】

10



[式中、 R^{21} は置換基を有していてもよい環式基である。

R^{22} 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。

20

Y^{21} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。

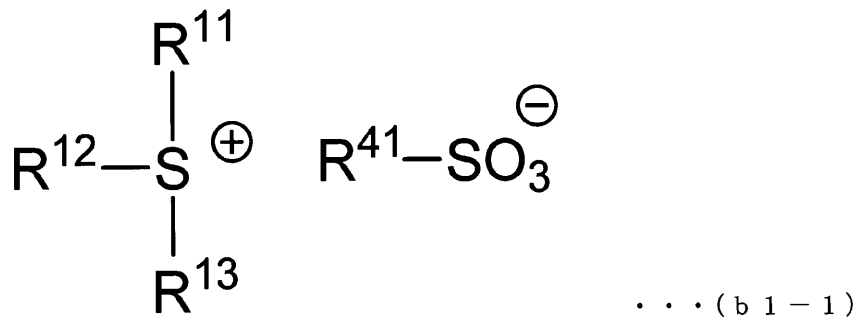
V^{21} は単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。

$\text{M}'^{\text{m}+}$ は m 価の有機カチオンである。]

【請求項 2】

前記化合物 (b 1) が、下記一般式 (b 1-1) で表される化合物である請求項 1 に記載のレジストパターン形成方法。

【化 2】



30

[式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 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す。ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ の少なくとも一つは、エーテル基を含有する。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 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。

40

R^{41} は鎖状のフッ素化アルキル基である。]

【請求項 3】

前記支持体の、露光光源の波長の光に対する反射率が 1.0% 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 4】

前記レジスト組成物が、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含有する請求項 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。

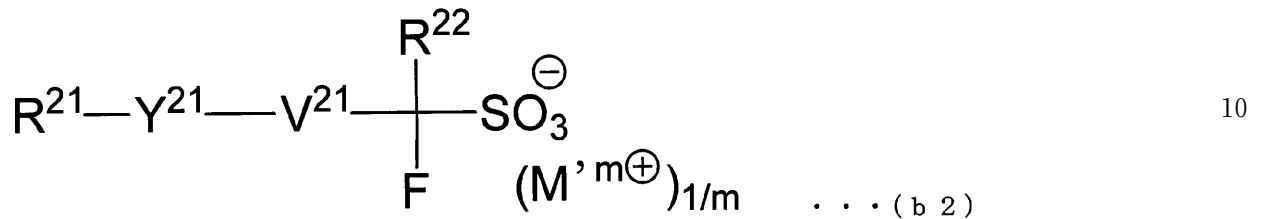
【請求項 5】

50

露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、

酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物（b 1）と、下記一般式（b 2）で表される化合物（b 2）とを含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 3】



[式中、 R^{21} は置換基を有していてもよい環式基である。

R^{22} 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^{21} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。

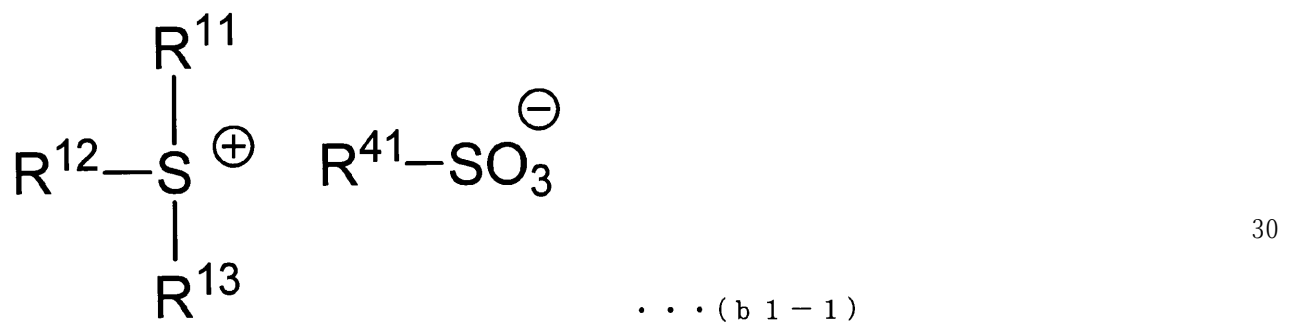
V^{21} は単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。

$\text{M}'^{\text{m}+}$ は m 価の有機カチオンである。]

【請求項 6】

前記化合物（b 1）が、下記一般式（b 1-1）で表される化合物である請求項 5 に記載のレジスト組成物。

【化 4】



[式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 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す。ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ の少なくとも一つは、エーテル基を含有する。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 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^{41} は鎖状のフッ素化アルキル基である。]

【請求項 7】

露光光源の波長の光に対する反射率が 1.0 % 以上である支持体上にレジストパターンを形成するために用いる、請求項 6 又は 7 に記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含有する請求項 5～7 いずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

【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レジスト組成物に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【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】

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

種々のリソグラフィー特性は、基板又はレジスト膜表面で光が反射することにより発生する定在波の影響を受ける。例えば段差基板等の基板表面の形状や、レジスト膜の厚さ等により、様々な方向へ散乱又は反射する光の影響を抑制する試みがなされている。

例えば特許文献1には、基板又はレジスト膜表面での反射による影響を減少させるため、フォトリソ組成物に染料樹脂を混合することにより、光の吸収を制御する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平10-186647号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、染料樹脂を導入することに伴う解像力の低下といったリソグラフィー特性の劣化が生じるという問題があった。また、レジスト膜形成時のベーク処理時に、レジスト膜中の染料が昇華し、ベークプレートを汚染させるという問題もあった。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、支持体の反射率が高い場合であっても、良好なリソグラフィー特性を有するレジストパターン形成方法、及びレジスト組成物を提供することを課題とする。

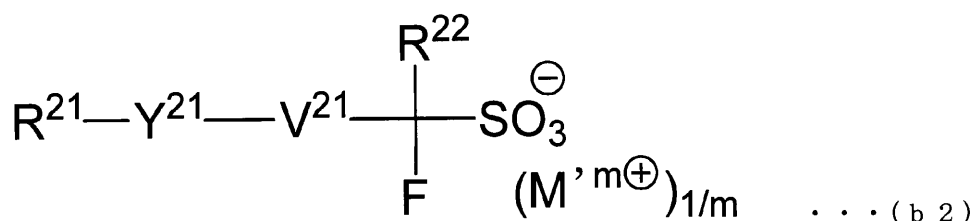
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第一の態様は、支持体上に、露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性に変化するレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法であって、前記レジスト組成物が酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物（b1）と、下記一般式（b2）で表される化合物（b2）とを含有することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【0008】

【化 1】



[式中、 R^{21} は置換基を有していてもよい環式基である。

10

R^{22} 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^{21} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。

V^{21} 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。

$\text{M}'^{\text{m}\oplus}$ は m 価の有機カチオンである。]

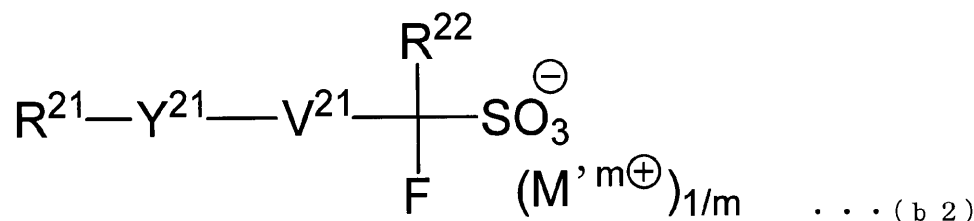
【0009】

本発明の第二の態様は、露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物 (b 1) と、下記一般式 (b 2) で表される化合物 (b 2) とを含有することを特徴とするレジスト組成物である。

【0010】

20

【化 2】



[式中、 R^{21} は置換基を有していてもよい環式基である。

30

R^{22} 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^{21} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。

V^{21} 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。

$\text{M}'^{\text{m}\oplus}$ は m 価の有機カチオンである。]

【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。

40

「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。

50

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

アクリル酸エステルは、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 α 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基 (R^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若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの α 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 α 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を有機基で置換したもの、 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。

10

20

30

40

50

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、支持体の反射率が高い場合であっても、良好なリソグラフィ特性を有するレジストパターン形成方法、及びレジスト組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

《レジストパターン形成方法》

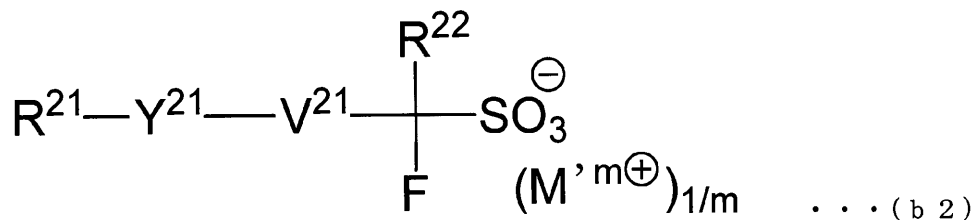
10

本発明の第一の態様は、支持体上に、露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、及び前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法であって、前記レジスト組成物が酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物（b 1）と、下記一般式（b 2）で表される化合物（b 2）とを含有することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【００１４】

【化 3】

20



〔式中、R²¹は置換基を有していてもよい環式基である。

R²²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。

Y²¹は単結合または酸素原子を含む２価の連結基である。

30

V²¹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。

M'^{m+}はm価の有機カチオンである。〕

【００１５】

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

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下のようにして行うことができる。

まず、支持体上に後述する本発明のレジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、ベーク（ポストアプライベーク（PAB））処理を、たとえば８０～１５０℃の温度条件にて４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施してレジスト膜を形成する。

40

次に、該レジスト膜に対し、例えばKrF露光装置、ArF露光装置、電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、所定のパターンが形成されたマスク（マスクパターン）を介した露光またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等による選択的露光を行った後、ベーク（ポストエクスポージャーベーク（PEB））処理を、たとえば８０～１５０℃の温度条件にて４０～１２０秒間、好ましくは６０～９０秒間施す。

次に、前記レジスト膜を現像処理する。

現像処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、アルカリ現像液を用い、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）を用いて行う。

現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、アルカリ現像プロセスの場

50

合は、純水を用いた水リンスが好ましく、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

現像処理後またはリンス処理後、乾燥を行う。また、場合によっては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。このようにして、レジストパターンを得ることができる。

【0016】

本発明において、支持体は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができるが、露光光源の波長の光に対する反射率が1.0%以上である支持体を用いた場合に優れた効果を発揮する。本発明において、「支持体」とは、後述する基板上に、後述する反射防止膜を形成した、反射防止膜形成基板をいう。

従来より、基板又はレジスト膜表面で光が反射することにより発生する定在波の影響を抑制するため、反射防止膜等を形成する方法が採用されている。

しかしながら、所望のパターンを得る場合に、反射防止膜の形成材料を通常よりも少ない塗布量としたり、基板の種類によっては反射防止膜を形成しても、通常1.0%未満である反射率よりも高い反射率を有する支持体上にレジストパターンを形成することが望まれることがある。

本発明においては、このような種々の要望に応えるため、露光光源の波長の光に対する反射率が1.0%以上である支持体を用いた場合であっても、リソグラフィー特性に優れた良好なレジストパターンを形成することができる。

反射率は、支持体に露光波長の光を照射したときの、光屈折率（ n 値）と光吸収率（ k 値）を実測し、常法により算出すればよい。

たとえば、KrFエキシマレーザーを露光波長として用いる場合には、反射率は、支持体に波長248nmの光を照射したときの、光屈折率（ n 値）と光吸収率（ k 値）を実測し、常法により算出すればよい。

本発明においては、支持体の反射率が1.0%以上であるときに優れた効果が発揮され、反射率が3.0%以上である場合により顕著に、4.0%以上である場合に特に顕著に、反射率が5.0%以上である場合にいっそう顕著な効果が発揮される。

【0017】

基板としては、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、種々の段差基板も使用可能である。

反射防止膜としては、無機系および／または有機系の膜が挙げられる。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。

【0018】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子

10

20

30

40

50

線)、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。本発明においては、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用としての有用性が高く、中でもKrFエキシマレーザー用としての有用性が特に高い。

【0019】

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。

【0020】

アルカリ現像プロセスで現像処理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。

溶剤現像プロセスで現像処理に用いる有機系現像液が含有する有機溶剤としては、(A)成分(露光前の(A)成分)を溶解し得るものであればよく、公知の有機溶剤のなかから適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

有機系現像液には、必要に応じて公知の添加剤を配合できる。該添加剤としてはたとえば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、たとえばイオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、有機系現像液の全量に対して、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。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

以下、本発明のレジストパターン形成方法に用いるレジスト組成物について説明する。

本発明のレジストパターン形成方法に用いるレジスト組成物は、露光により酸を発生し、且つ酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、酸発生剤を含有し、前記酸発生剤が、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する化合物（b1）と、一般式（b2）で表される化合物（b2）とを含有することを特徴とする。

10

本発明において、レジスト組成物は、後述する、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂成分（以下「基材成分」又は「（A）成分」ということがある。）を含有していることが好ましい。

【0024】

かかるレジスト組成物を用いて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）成分の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部では（A）成分の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、該レジスト膜を現像すると、当該レジスト組成物がポジ型の場合は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、当該レジスト組成物がネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。

20

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

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

また、本発明において、レジスト組成物は、レジストパターン形成時の現像処理にアルカリ現像液を用いるアルカリ現像プロセス用であってもよく、該現像処理に有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いる溶剤現像プロセス用であってもよい。

30

【0025】

本発明において、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、本発明において、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。

40

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変化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変化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。

本発明において、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。

【0026】

50

10

20

【化 4】



M^{m+} は m 価の有機カチオンである。

本発明において（b 1）としては、エーテル基を含有するスルホニウムカチオンを有する塩化合物が挙げられる。エーテル基を含有するスルホニウムカチオンとしては、下記一般式（b 1-1-1）～（b 1-1-3）でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【化 5】



【0030】

$R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ 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。

$R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ 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。

$R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ 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。

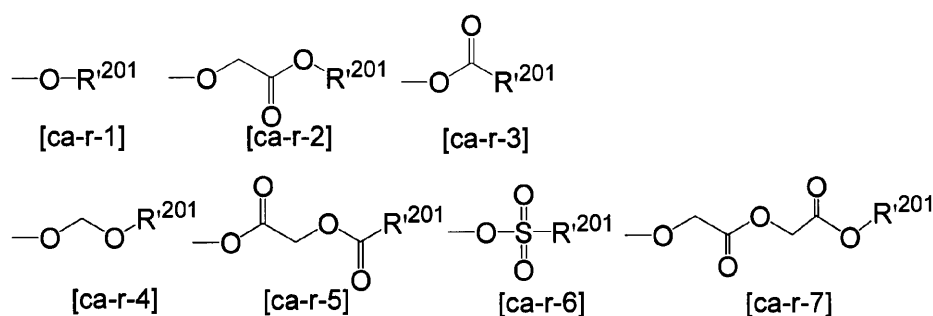
$R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ が有していてもよい置換基としては、 $R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ の少なくとも一つは、エーテル基を含有していればよく、その他には、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、アリールチオ基、下記式 (ca-r-1) ～ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

10

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^{11} 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。

【0031】

【化6】



20

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

【0032】

R^{201} の置換基を有していてもよい環式基は、後述の式 (b2) 中の R^{21} と同様のものが挙げられ、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、上記式 (b1-1-1) 中の R^{11} 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後述の式 (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。

30

【0033】

$R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子や、カルボニル基、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ または $-N(R_N)-$ (該 R_N は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。) 等の官能基を介して結合してもよい。形成される環としては、式中のイオウ原子をその環骨格に含む 1 つの環が、イオウ原子を含めて、3 ～ 10 員環であることが好ましく、5 ～ 7 員環であることが特に好ましい。形成される環の具体例としては、たとえばチオフエン環、チアゾール環、ベンゾチオフエン環、チアントレン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、9H-チオキサンテン環、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エニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

40

【0034】

$R^{16} \sim R^{17}$ 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。

50

【0035】

R^{19} 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^{19} 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^{19} 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^{19} 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^{19} 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、後述の一般式 (a2-1) 中の R^{a2-1} の「 $-SO_2-$ 含有環式基」と同様のものが挙げられ、後述の一般式 (a5-r-1) で表される基が好ましい。

10

【0036】

Y^{30} 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^{30} におけるアリーレン基は、後述する式 (b2) 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^{30} におけるアルキレン基、アルケニレン基は、後述の一般式 (a1-1) 中の V^{a1-1} 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。

【0037】

前記式 (b1-1-3) 中、 x は、1 または 2 である。

20

W^{30} は、($x+1$) 価、すなわち 2 価または 3 価の連結基である。

W^{30} 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、後述の一般式 (a2-1) における Y^{a2-1} と同様の炭化水素基が例示できる。 W^{30} 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^{30} における 3 価の連結基としては、前記 W^{30} 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^{30} 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。

30

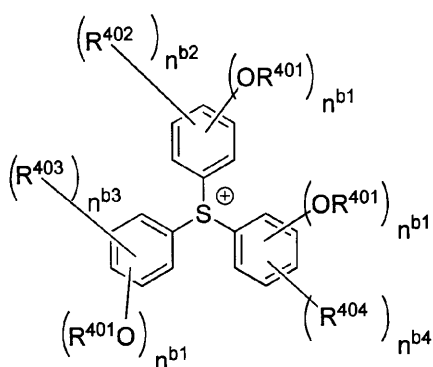
【0038】

本発明において、(b1) のカチオン部としては、上記一般式 (b1-1-1) で表されるカチオン部であることが好ましい。

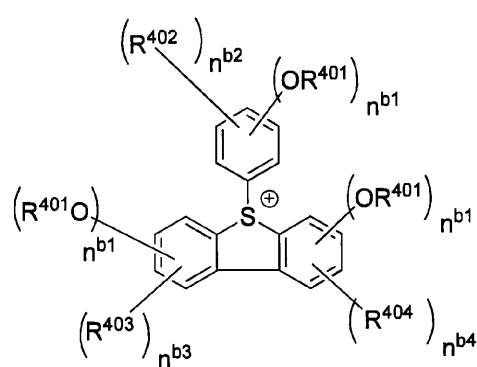
一般式 (b1-1-1) で表されるカチオンとしては、さらに以下に示す一般式 (b1-1-1-1) 又は (b1-1-1-2) であることが好ましい。

【0039】

【化 7】



(b 1-1-1-1)



(b 1-1-1-2)

10

20

30

40

50

[式中、 R^{401} は、置換基を有していてもよい炭化水素基、 $R^{402} \sim R^{404}$ は、水素原子、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。 n^{b1} は0～5の整数、但し少なくとも1つの n^{b1} は1である。 $n^{b2} \sim n^{b4}$ は0以上の整数である。]

【0040】

一般式(b 1-1-1-1)又は(b 1-1-1-2)中、 R^{401} は、置換基を有していてもよい炭化水素基、 $R^{402} \sim R^{404}$ は、水素原子、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、アリールチオ基である。 n^{b1} は0～5の整数、但し少なくとも1つの n^{b1} は1である。 $n^{b2} \sim n^{b4}$ は0以上の整数である。

一般式(b 1-1-1-1)又は(b 1-1-1-2)中、 R^{401} の置換基を有していてもよい炭化水素基としては、アルキル基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。該アルキル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～6であることが特に好ましい。

R^{401} としては、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{501}$ (R^{501} は、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は置換基を有していてもよい環式基である。)で表される基であってもよい。

R^{501} における直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基は、前記 R^{401} で説明した直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基と同様の基が挙げられる。

R^{501} における環式基は、後述の一般式(a 1-1)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。

【0041】

また、 R^{401} は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^{502}$ (R^{502} は環式基である。)であってもよい。 R^{502} の環式基としては、アダマンチル基やノルボルニル基が挙げられる。

一般式(b 1-1-1-1)又は(b 1-1-1-2)中、 $\text{R}^{402} \sim \text{R}^{404}$ は、アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基であることが好ましく、該アルキル基の炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。

一般式(b 1-1-1-1)又は(b 1-1-1-2)中、 $n^{b1} \sim n^{b2}$ は1～2であることが好ましく、 $n^{b3} \sim n^{b4}$ は0であることが好ましい。

【0042】

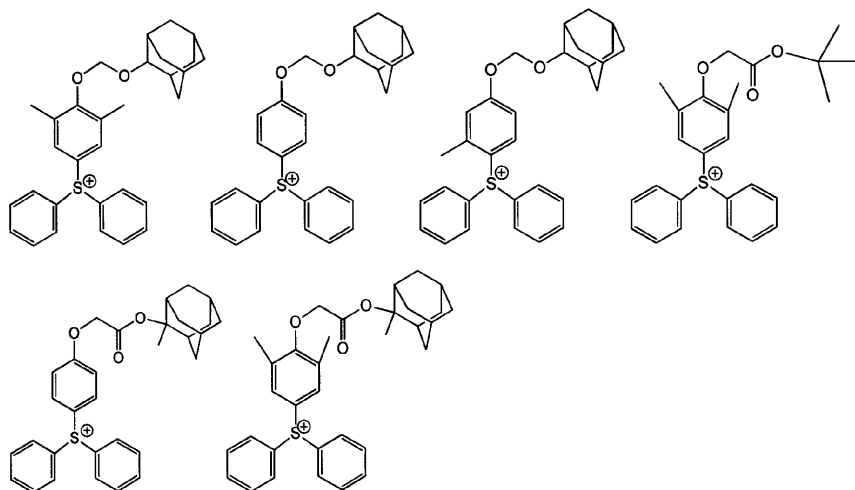
一般式(b 1-1-1-1)又は(b 1-1-1-2)中、複数の R^{401} は、同一であっても異なってもよく、 n^{b1} は0～5の整数であり、複数の n^{b1} のうち、少なくとも1つの n^{b1} は1である。

【 0 0 4 3 】

一般式（b 1－1－1）で表される好適なカチオンとして具体的には、下記のいずれかでそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

【化 8】

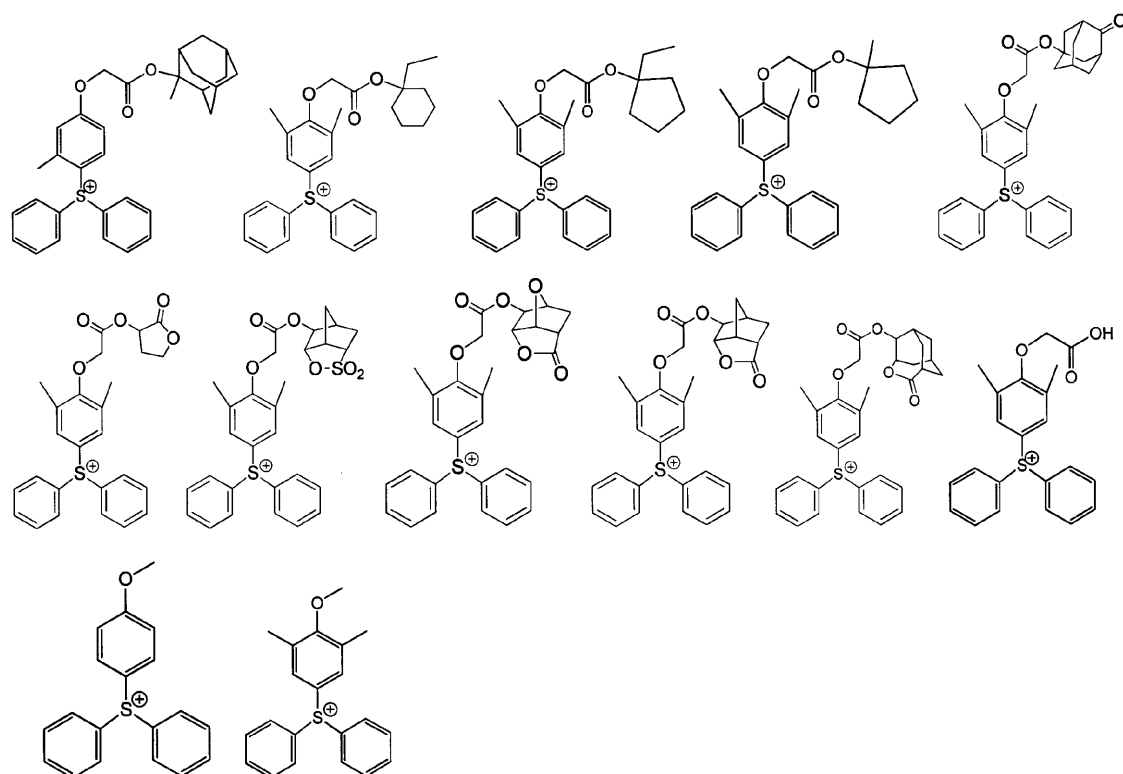


10

20

【 0 0 4 5 】

【化 9】

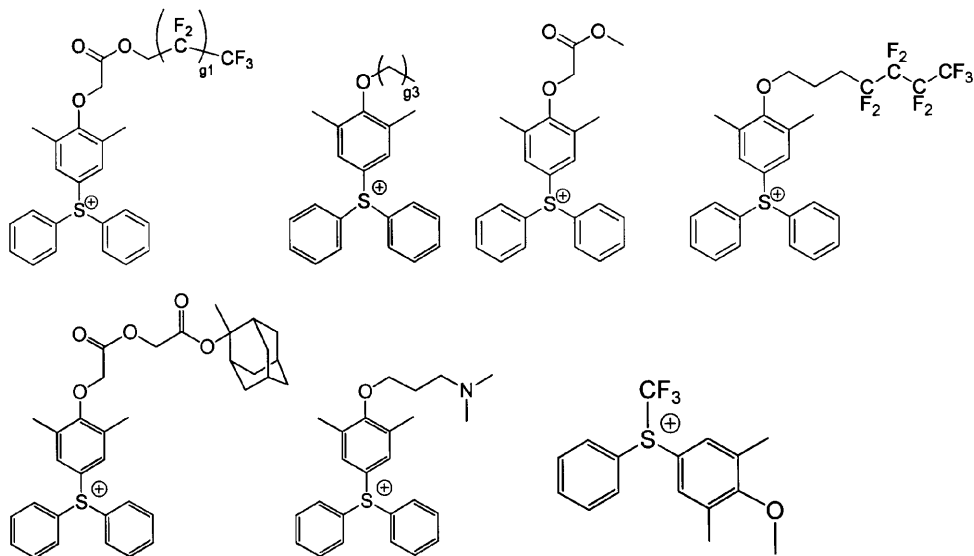


30

40

【 0 0 4 6 】

【化 1 0】



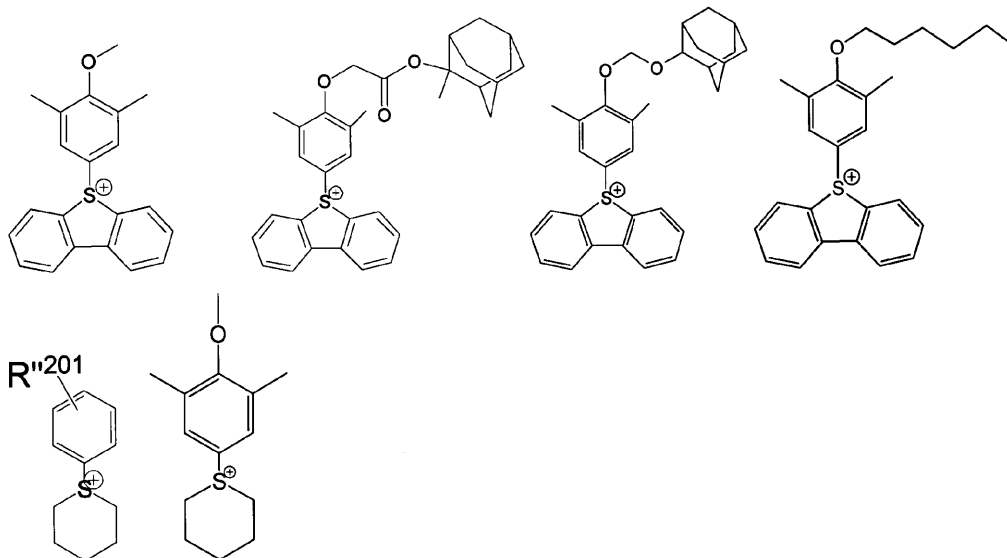
10

[式中、 g_1 、 g_2 、 g_3 は繰返し数を示し、 g_1 は1～5の整数であり、 g_2 は0～20の整数であり、 g_3 は0～20の整数である。]

20

【0047】

【化 1 1】



30

[式中、 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 $R^{11} \sim R^{15}$ 、および $R^{20} \sim R^{21}$ 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。]

40

【0048】

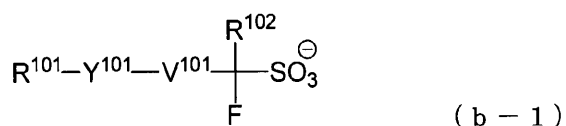
[化合物 (b 1)]

<アニオン部>

(b 1) のアニオン部は、特に限定されないが、例えば下記一般式 (b-1) で表されるアニオン部が好ましい。

【0049】

【化 1 2】



〔式中、 R^{101} は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^{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} 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。〕

10

【0050】

式 (b-1) 中、 R^{101} は、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。

【0051】

(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。

20

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。

30

【0052】

(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。

【0053】

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。

40

【0054】

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。

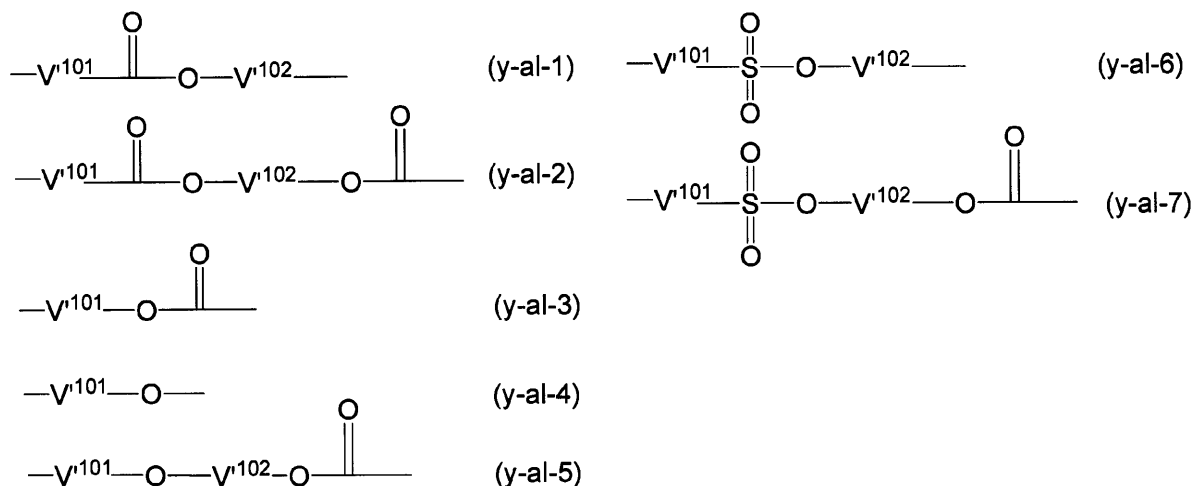
酸素原子を含む 2 価の連結基としては、たとえば、酸素原子 (エーテル結合: $-\text{O}-$)、エステル結合 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、オキシカルボニル基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、アミド結合 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、カルボニル基 ($-\text{C}(=\text{O})-$)、カーボネート

50

結合（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ）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（ $-\text{SO}_2-$ ）が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記式（ $y-\text{al}-1$ ）～（ $y-\text{al}-7$ ）でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

【0055】

【化13】



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

【0056】

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。

【0057】

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〔 $-\text{CH}_2-$ 〕； $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基〔 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 〕； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 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）〔 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 〕； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基〔 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 〕； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基〔 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 〕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、後述の式（ $a1-r-1$ ）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。

【0058】

Y^{101} としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、上記式（ $y-\text{al}-1$ ）～（ $y-\text{al}-5$ ）でそれぞれ表される連結基が好ましい。

【0059】

10

20

30

40

50

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

【0060】

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。

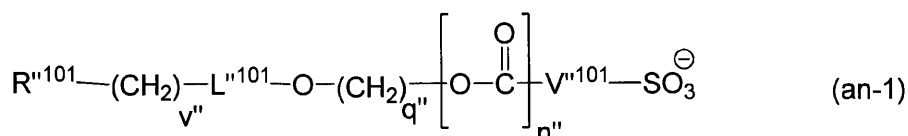
10

【0061】

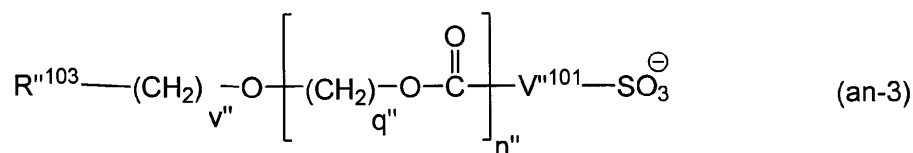
(b-1) 成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、 Y^{101} が単結合となる場合、トリフルオロメタンスルホネートアニオンやパーフルオロブタンスルホネートアニオン等のフッ素化アルキルスルホネートアニオンが挙げられ； Y^{101} が酸素原子を含む 2 価の連結基である場合、下記式 (an-1) 又は (an-3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

【0062】

【化 14】



20



[式中、 R^{101} 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^{103} 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。]

30

【0063】

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、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ である。

40

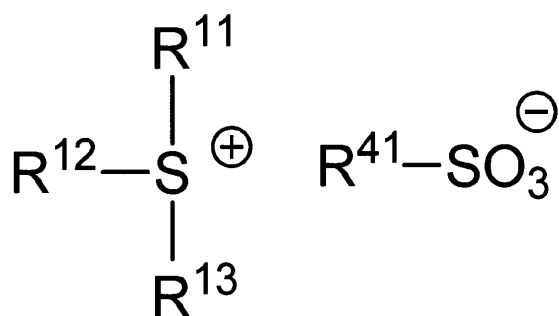
【0064】

本発明において、化合物 (b1) のアニオン部及びカチオン部は上記に示したものをそれぞれ任意に組み合わせることができる。

本発明において、化合物 (b1) が、下記一般式 (b1-1) で表される化合物であることが好ましい。

【0065】

【化 1 5】



・・・(b 1-1)

10

〔式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 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す。ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ の少なくとも一つは、エーテル基を含有する。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 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^{41} は鎖状のフッ素化アルキル基である。〕

【0066】

一般式 (b 1-1) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ についての説明は前記同様である。 R^{41} は鎖状のフッ素化アルキル基であり、炭素数 1～10 のフッ素化アルキル基であることが好ましく、炭素数 1～5 のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

20

【0067】

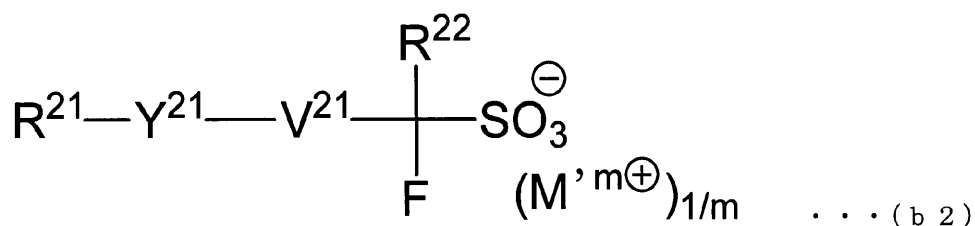
〔化合物 (b 2)〕

本発明において、レジスト組成物が含有する酸発生剤は、下記一般式 (b 2) で表される化合物 (b 2) を含有する。

【0068】

【化 1 6】

30



〔式中、 R^{21} は置換基を有していてもよい環式基である。〕

R^{22} 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^{21} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。

V^{21} 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。

$\text{M}'^{\text{m}\oplus}$ は m 価の有機カチオンである。〕

40

【0069】

〔化合物 (b 2)〕

<アニオン部>

一般式 (b 2) 中、 R^{21} は、置換基を有していてもよい環式基である。

【0070】

(R^{21} 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。

50

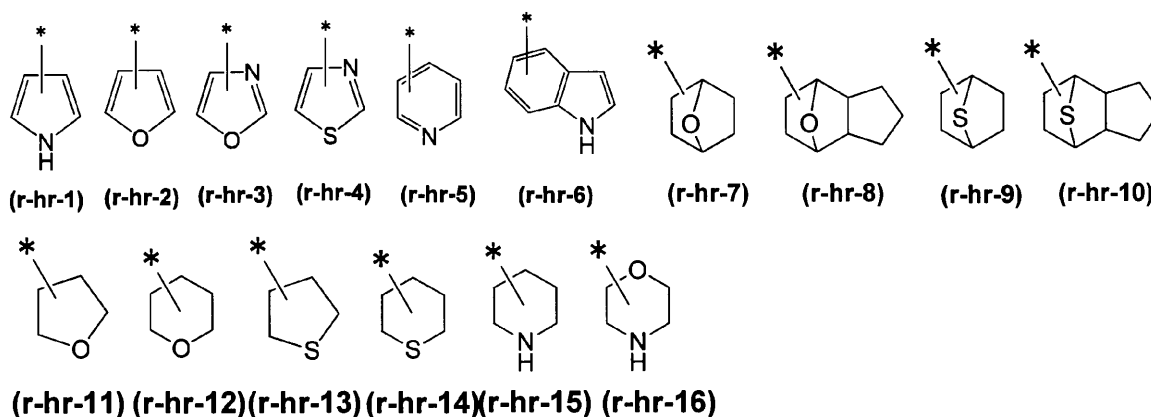
R^{21} における芳香族炭化水素基は、後述の一般式(a1-1)の Va^1 における2価の芳香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または2以上の芳香環を含む芳香族化合物から水素原子を1つ除いたアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R^{21} における環状の脂肪族炭化水素基は、後述の一般式(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^{21} 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、具体的には後述の一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、後述の一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基、その他以下(r-hr-1)～(r-hr-16)に挙げる複素環式基が挙げられる。

【0071】

【化17】



【0072】

R^{21} 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。

【0073】

R^{21} は、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、後述の一般式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、後述の一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基などが好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

一般式 (b 2) 中、 Y^{21} は、単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。 Y^{21} についての説明は、前記式 (b-1) 中の、 Y^{101} における単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基の説明と同様である。

【0075】

一般式 (b 2) 中、 V^{21} は、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。

V^{21} についての説明は、前記一般式 (b-1) 中の、 V^{101} における説明と同様である。

【0076】

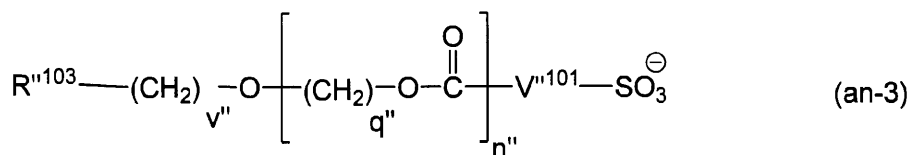
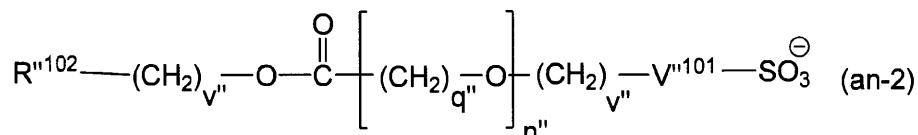
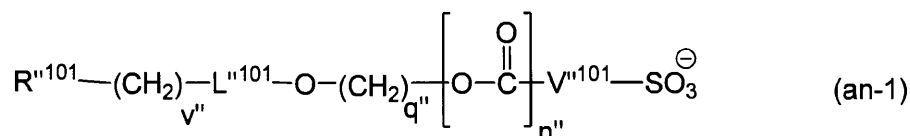
一般式 (b 2) 中、 R^{22} は、フッ素原子または炭素数 1～5 のフッ素化アルキル基である。 R^{22} は、フッ素原子または炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0077】

(b 2) 成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、 Y^{21} 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^{21} が酸素原子を含む 2 価の連結基である場合、下記式 (an-1)～(an-3) のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。

【0078】

【化 18】



[式中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (r-hr-1)～(r-hr-6) でそれぞれ表される基； R^{102} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、後述の一般式 (a2-r-1)～(a2-r-7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は後述の一般式 (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。]

【0079】

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。

【0080】

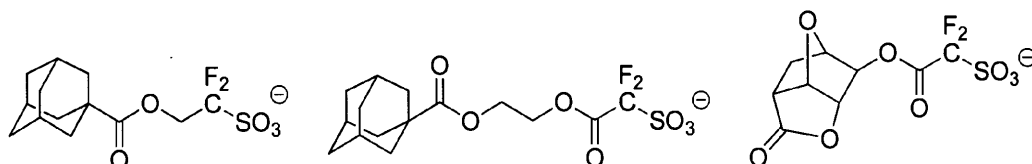
R^{103} における置換基を有していてもよい芳香族環式基は、前記 R^{21} における環状の炭化水素基における芳香族炭化水素基として例示した基であることが好ましい。前記置換基としては、 R^{21} における該芳香族炭化水素基を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0081】

化合物(b2)のアニオン部の具体例を以下に示す。

【0082】

【化19】



10

【0083】

[化合物(b2)]

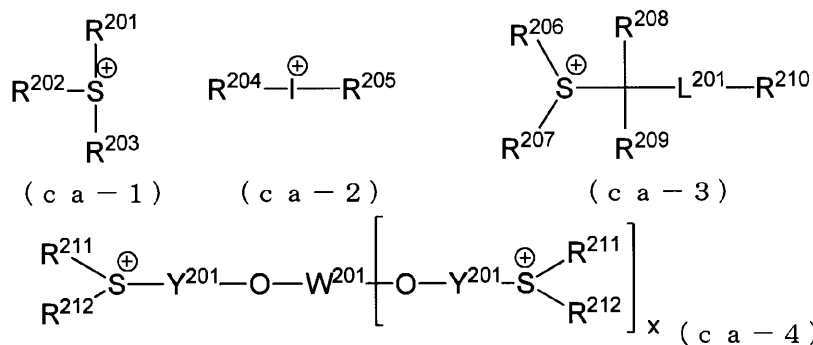
<カチオン部>

式(b2)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。

20

【0084】

【化20】



30

[式中、 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ 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、 $R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $R^{208} \sim R^{209}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 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。]

40

【0085】

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ 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。

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ 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。

50

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ 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。

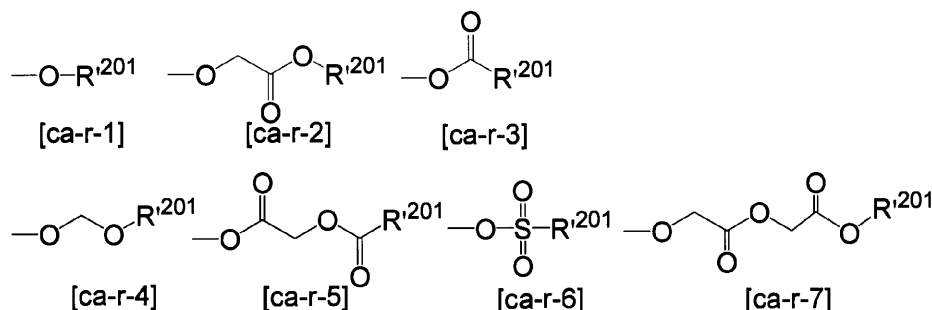
$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、アリールチオ基、下記式 (ca-r-1)～(ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

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。

【0086】

【化21】

10



20

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

【0087】

R'^{201} の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} と同様のものが挙げられる他、置換基を有していてもよい環式基又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基として後述の一般式 (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。

【0088】

30

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

40

【0089】

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

【0090】

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。

50

$R^{2\ 1\ 0}$ 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。

$R^{2\ 1\ 0}$ 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。

$R^{2\ 1\ 0}$ 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、後述の一般式(a2-1)中の $Ra^{2\ 1}$ の「 $-SO_2-$ 含有環式基」と同様のものが挙げられ、後述の一般式(a5-r-1)で表される基が好ましい。

【0091】

$Y^{2\ 0\ 1}$ 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。

$Y^{2\ 0\ 1}$ におけるアリーレン基は、上記式(b-1)中の $R^{1\ 0\ 1}$ 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。

$Y^{2\ 0\ 1}$ におけるアルキレン基、アルケニレン基は、後述の一般式(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。

【0092】

前記式(ca-4)中、xは、1または2である。

$W^{2\ 0\ 1}$ は、(x+1)価、すなわち2価または3価の連結基である。

$W^{2\ 0\ 1}$ 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、後述の一般式(a2-1)における $Ya^{2\ 1}$ と同様の炭化水素基が例示できる。 $W^{2\ 0\ 1}$ 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。

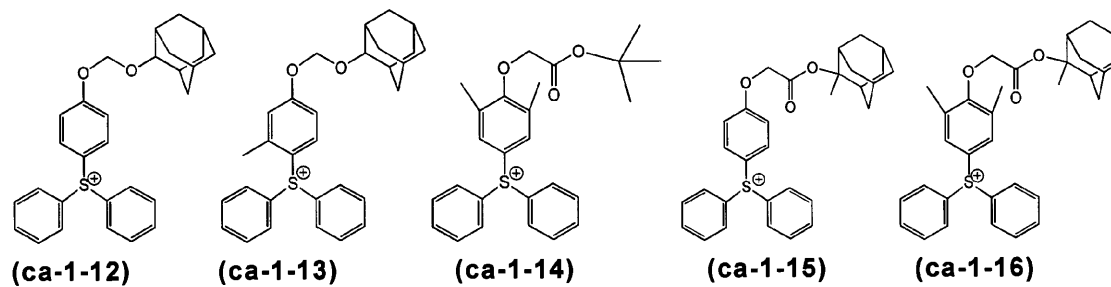
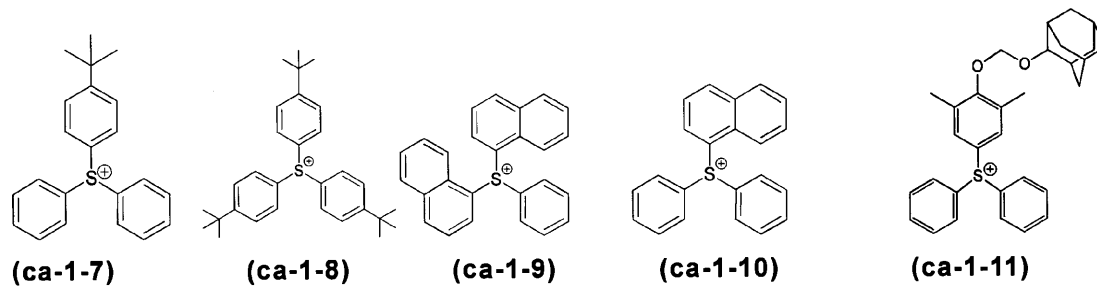
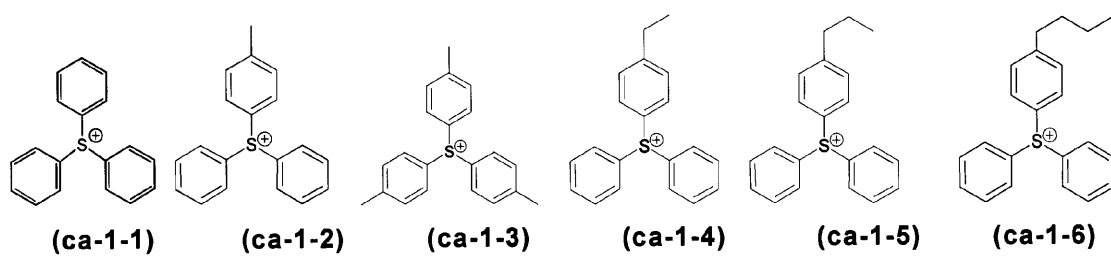
$W^{2\ 0\ 1}$ における3価の連結基としては、前記 $W^{2\ 0\ 1}$ における2価の連結基から水素原子を1個除いた基、前記2価の連結基にさらに前記2価の連結基が結合した基などが挙げられる。 $W^{2\ 0\ 1}$ における3価の連結基としては、アリーレン基に2個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

【0093】

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。

【0094】

【化 2 2】

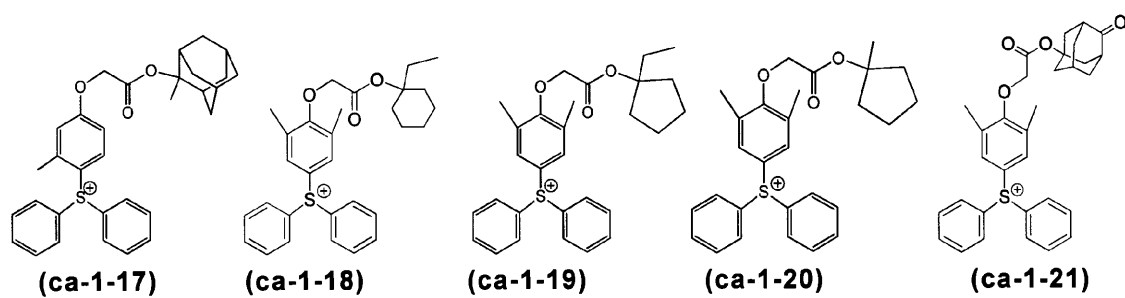


10

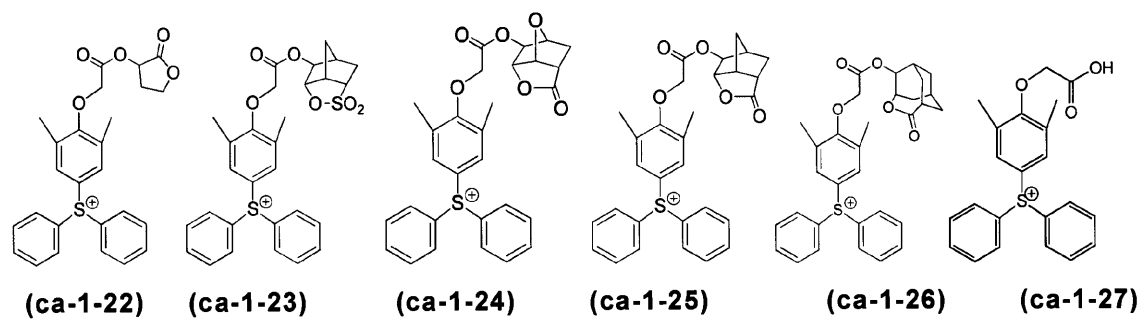
20

【 0 0 9 5 】

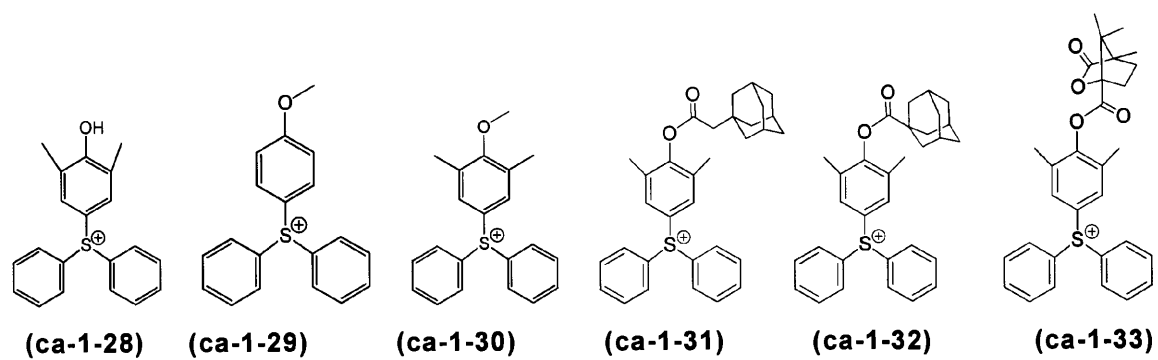
【化 2 3】



10



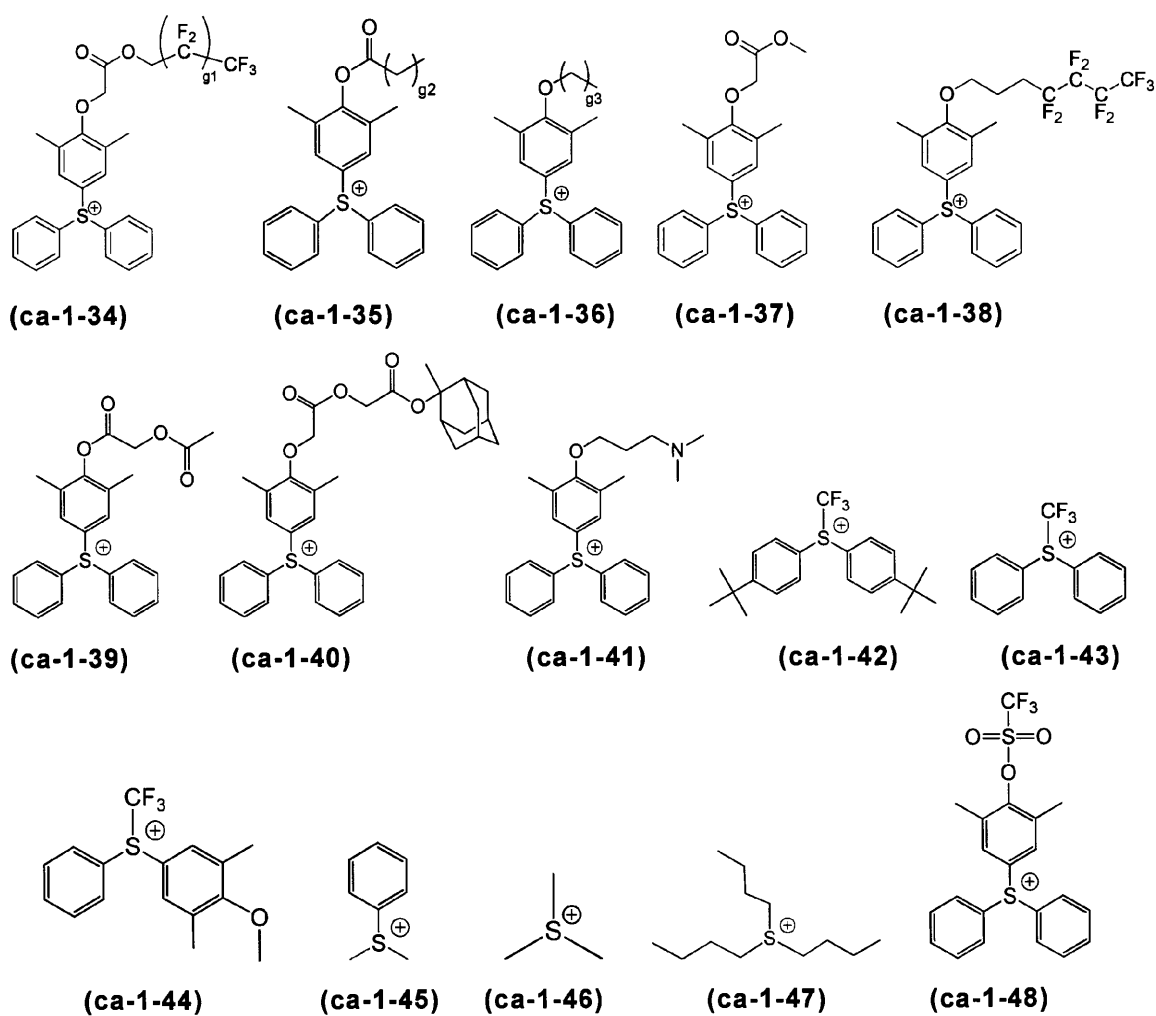
20



30

【 0 0 9 6 】

【化 2 4】



10

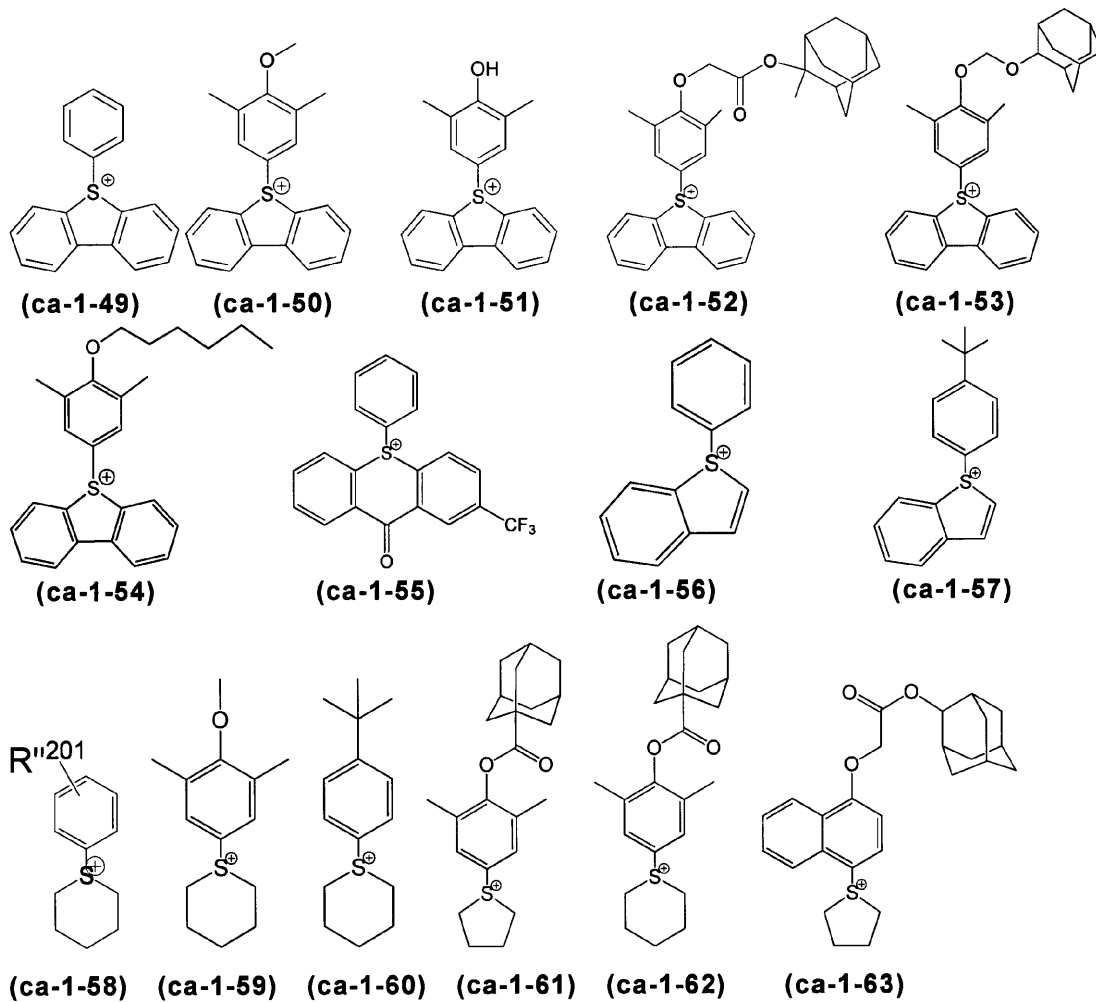
20

30

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

【0097】

【化 2 5】



10

20

30

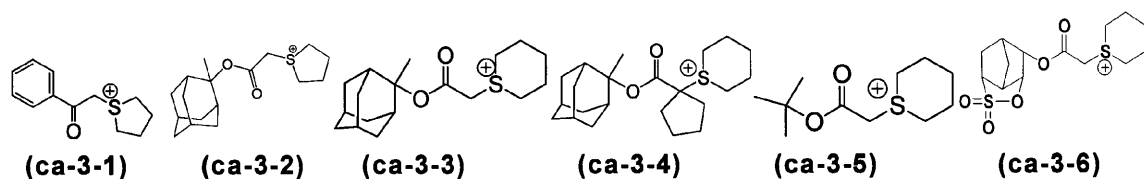
〔式中、 R^{201} は水素原子又は置換基であって、置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有してもよい置換基として挙げたものと同様である。〕

【0098】

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

【0099】

【化 2 6】



40

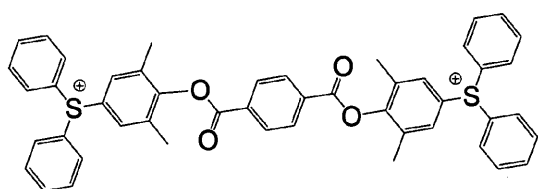
【0100】

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

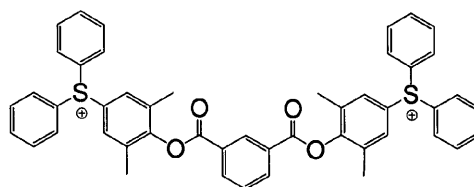
【0101】

50

【化 2 7】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

10

【0102】

[化合物 (b 3)]

本発明において、(B)成分は、ジアゾメチレンジスルホニル骨格を有する化合物 (b 3) を含有していることが好ましい。化合物 (b 3) としては、ジアゾメチレンジスルホニルジシクロヘキサンが挙げられる。

【0103】

(B)成分において、化合物 (b 1) と化合物 (b 2) の配合比は、化合物 (b 1) 1 質量部に対して、化合物 (b 2) を 1.0 ~ 2.0 質量部とすることが好ましく、1.2 ~ 1.7 質量部とすることがより好ましく、1.2 ~ 1.5 質量部とすることが特に好ましい。

20

上記配合比とすることにより、レジストパターン形状を良好なものとすることができる。

本発明においてレジスト組成物は、(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。

【0104】

<樹脂成分：(A)成分>

本発明において、レジスト組成物は、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、及びアクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含有することが好ましい。

30

【0105】

[ノボラック樹脂]

ノボラック樹脂としては、特に制限されるものでなく、従来、レジスト組成物において通常用いられ得るものとして提案されているものの中から任意に選ぶことができ、好ましくは、芳香族ヒドロキシ化合物と、アルデヒド類および／またはケトン類とを縮合反応させて得られるノボラック樹脂を挙げることができる。

【0106】

ノボラック樹脂の合成に用いられる芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えばフェノール；m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類；2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール等のキシレノール類；m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール等のアルキルフェノール類；p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-プロポキシフェノール等のアルコキシフェノール類；o-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2-メチル-4-イソプロペニルフェノール、2-エチ

40

50

ル-4-イソプロペニルフェノール等のイソプロペニルフェノール類；フェニルフェノール等のアリールフェノール類；4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール等のポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0107】

ノボラック樹脂の合成に用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、ケイ皮酸アルデヒド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアルデヒド類の中では、入手のしやすさからホルムアルデヒドを用いることが好ましい。特に、耐熱性が良好であることから、ホルムアルデヒドと、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド等のヒドロキシベンズアルデヒド類とを組み合わせ用いるのが好ましい。

【0108】

ノボラック樹脂の合成に用いられるケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらにまた、上記アルデヒド類とケトン類とを適宜組み合わせ用いてもよい。ノボラック樹脂は、前記芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類および／またはケトン類とを、酸性触媒の存在下、公知の方法で縮合反応させることにより製造することができる。その際の酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等を使用することができる。

【0109】

ノボラック樹脂の質量平均分子量（Mw）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算）、すなわち酸解離性溶解抑制基で保護される前の（A）成分のMwは、2000～50000の範囲内であることが好ましく、3000～20000がより好ましく、4000～15000がさらに好ましい。該Mwが2000以上であると、ネガ型レジスト組成物を有機溶剤に溶解して基板上に塗布する際の塗布性が良好であり、50000以下であると、解像性が良好である。

【0110】

本発明において、ノボラック樹脂は、低分子量体を分別除去する処理が施されたものであることが好ましい。これにより、耐熱性がさらに向上する。

ここで、本明細書における低分子量体には、例えばノボラック樹脂の合成に用いた芳香族ヒドロキシ化合物、アルデヒド類、ケトン類等のモノマーのうち、反応せずに残った残留モノマー、該モノマーが2分子結合したダイマー、3分子結合したトリマー等（モノマーおよび2～3核体等）が含まれる。

【0111】

低分子量体の分別処理方法としては、特に限定はなく、例えば、イオン交換樹脂を用いて精製する方法や、当該樹脂の良溶媒（アルコールなど）と貧溶媒（水など）とを用いた公知の分別操作を用いることができる。前者の方法によれば低分子量体とともに、酸成分やメタル成分を除去することも可能である。

かかる低分子量体の分別除去処理における収率は50～95質量%の範囲が望ましい。50質量%以上であると、露光部と未露光部との間における溶解速度の差が大きくなり、

10

20

30

40

50

解像性が良好である。また、95質量%以下であると、分別除去を行うことによる効果が十分に得られる。

また、Mwが500以下の低分子量体の含有量は、GPCチャート上15%以下、好ましくは12%以下であることが好ましい。15%以下とすることにより、レジストパターンの耐熱性向上効果が奏されるのと同時に、加熱処理時の昇華物の発生量を抑制する効果が奏される。

【0112】

〔ポリヒドロキシスチレン樹脂〕

ポリヒドロキシスチレン樹脂としては、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を有する樹脂（以下、ポリヒドロキシスチレン（PHS）系樹脂ということがある。）も好ましく用いられる。かかる樹脂を用いることにより、高解像性のパターンが形成できる。また、厚膜とした場合でも微細加工ができるため、高アスペクト比のパターンを形成でき、結果、ドライエッチング等に対する耐性が向上する。

【0113】

ここで、「ヒドロキシスチレン」とは、ヒドロキシスチレン、およびヒドロキシスチレンの α 位の炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子、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、ならびにそれらの誘導体（好適には、ベンゼン環に上述のような置換基が結合したもの等）を含む概念とする。ヒドロキシスチレンのベンゼン環に結合した水酸基の数は、1～3の整数であることが好ましく、1であることがより好ましい。なお、ヒドロキシスチレンの 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である。

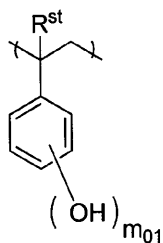
「ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

PHS系樹脂中、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位の割合は、当該PHS系樹脂を構成する全構成単位の合計に対し、50～100モル%が好ましく、80～100モル%がより好ましい。PHS系樹脂として、具体的には、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンスチレン共重合体等が挙げられる。

ヒドロキシスチレンスチレン共重合体としては、下記一般式（I）で表される構成単位（ps1）と下記一般式（II）で表される構成単位（ps2）とを有する共重合体等が挙げられる。

【0114】

【化28】



... (I)

（式中、R^{s t}は水素原子またはメチル基を表し、m_{0 1}は1～3の整数を表す。）

【0115】

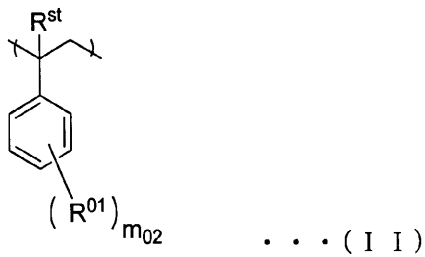
10

20

30

40

【化 29】



10

(式中、 R^{st} 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。)

【0116】

上記一般式 (I) で表される構成単位 (ps1) 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 ー位、m ー位、p ー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 ー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。

【0117】

20

上記一般式 (I I) で表される構成単位 (ps2) 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 ーブチル基、イソブチル基、tert ーブチル基、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。

【0118】

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、R1 の置換位置は o ー位、m ー位、p ー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。

30

また、PHS 系樹脂として、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の 3～40 モル％がアルカリ不溶性基で置換され、これによってアルカリ可溶性が低減されているものを用いてもよい。

【0119】

また、PHS 系樹脂として、前記構成単位 (ps1) と構成単位 (ps2) とを有する共重合体における構成単位 (ps1) の水酸基の水素原子の 5～30 モル％がアルカリ不溶性基で置換され、アルカリ可溶性が低減されているものを用いてもよい。

ここで、「アルカリ不溶性基」とは、未置換のアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を低下させる置換基であり、例えば、tert ーブトキシカルボニル基、tert ーアミルオキシカルボニル基などの第三級アルコキシカルボニル基、メチル基、エチル基、n ープロピル基、イソプロピル基、n ーブチル基、イソブチル基などの低級アルキル基がある。

40

PHS 系樹脂の質量平均分子量は 1000～10000 が好ましく、特にミックスアンドマッチに少なくとも KrF エキシマレーザーおよび／または電子線を用いる場合には、2000～4000 がより好ましい。

【0120】

[アクリル樹脂]

アクリル樹脂としては、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 (a1)、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基を含む

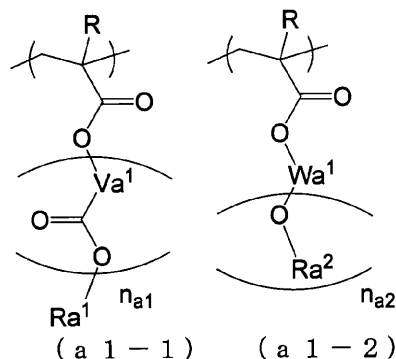
50

構成単位 (a 2) (ただし、上述した構成単位 (a 1) に該当するものを除く)、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (a 3) (ただし、上述した構成単位 (a 1)、(a 2) に該当するものを除く)、酸非解離性環式基を含む構成単位 (a 4) 等を有することが好ましい。

構成単位 (a 1) としては、下記一般式 (a 1-1) ~ (a 1-2) で表される構成単位を含む樹脂を使用することができる。

【0121】

【化30】



10

[式中、Rは水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のハロゲン化アルキル基である。V a¹はエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を有していてもよい2価の炭化水素基であり、n_{a1}はそれぞれ独立に0~2であり、R a¹は下記式(a 1-r-1)~(a 1-r-2)で表される酸解離性基である。W a¹はn_{a2}+1価の炭化水素基であり、n_{a2}は1~3であり、R a²は下記式(a 1-r-1)または(a 1-r-3)で表される酸解離性基である。]

20

【0122】

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

30

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。

V a¹の2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。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。V a¹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。

40

前記脂肪族炭化水素基として、より具体的には、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る。

また、V a¹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。

【0123】

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[−CH₂−]、エチレン基[−(CH₂)₂−]、トリメチレン基[−(CH₂)₃−]、テトラメチレン基[−(CH₂)₄−]、ペンタメチレン基[−(CH₂)₅−]、ヘキサメチレン基[−(CH₂)₆−]、ヘプタメチレン基[−(CH₂)₇−]、オクタメチレン基[−(CH₂)₈−]、ノナメチレン基[−(CH₂)₉−]、デカメチレン基[−(CH₂)₁₀−]等が挙げられる。

50

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

10

【0124】

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

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

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

20

【0125】

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Va¹における2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～10が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

30

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

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）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

40

【0126】

前記式(a1-2)中、Wa¹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

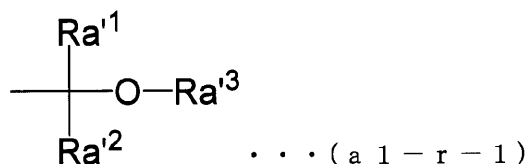
50

和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせた基が挙げられ、具体的には、上述の式 (a 1 - 1) の $V a^1$ と同じ基が挙げられる。

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。

【0127】

【化31】



10

[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。一般式 (a 1 - r - 1) で表される酸解離性基 (以下、便宜上「アセタール型酸解離性基」ということがある)。]

【0128】

式 (a 1 - 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。

20

【0129】

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。

30

【0130】

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。

【0131】

40

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

50

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。

【0132】

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。

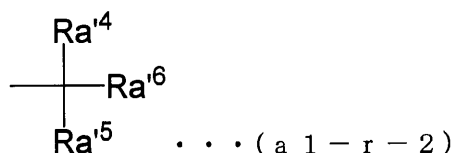
【0133】

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)。

10

【0134】

【化32】



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

20

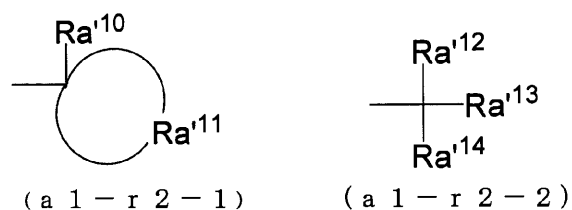
【0135】

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

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

【0136】

【化33】



30

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

40

【0137】

式(a1-r2-1)中、 Ra'^{10} の炭素数1～10のアルキル基のアルキル基は、式(a1-r-1)における Ra'^3 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基が好ましい。式(a1-r2-1)中、 Ra'^{11} が構成する脂肪族環式基は、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。

【0138】

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、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

50

特に好ましい。

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

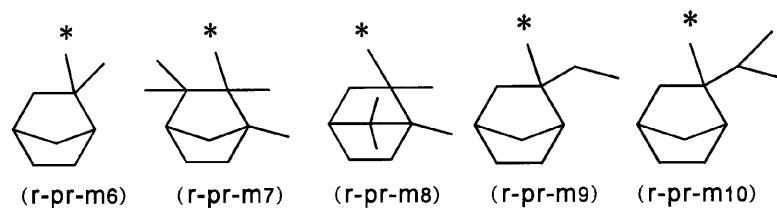
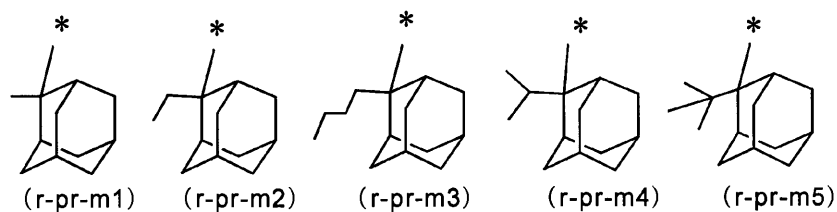
【0139】

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

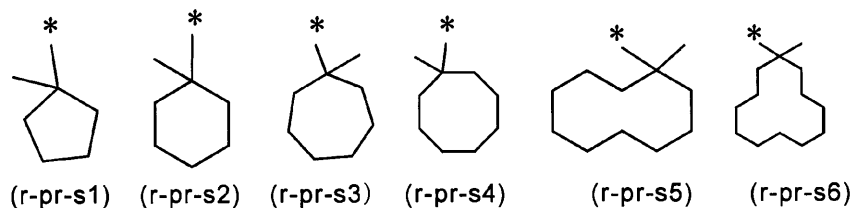
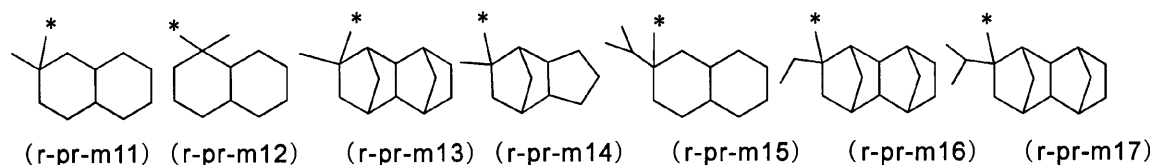
【0140】

【化34】

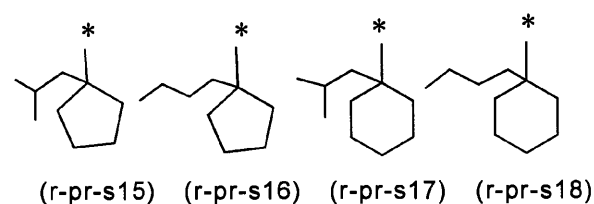
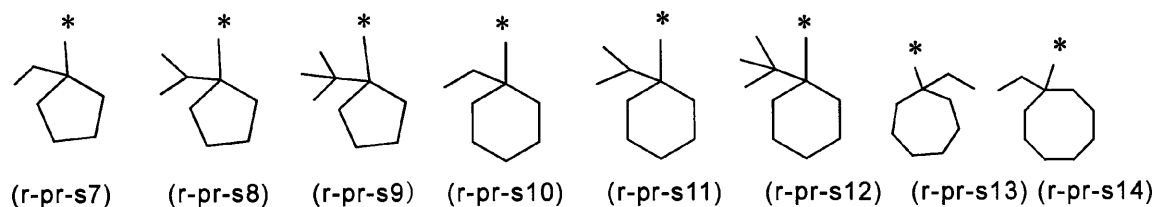
10



20



30



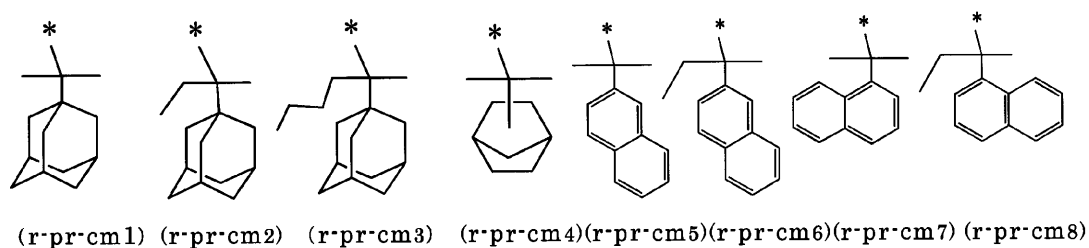
40

【0141】

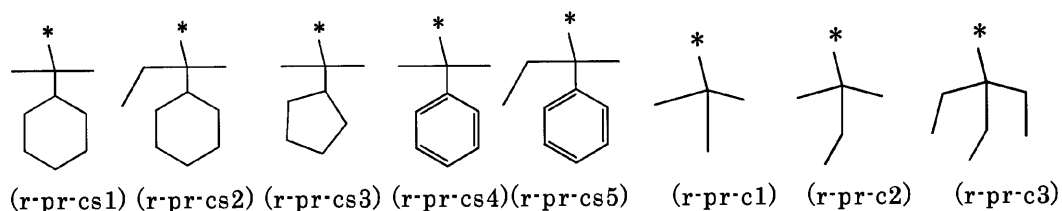
前記式 (a 1 - r 2 - 2) の具体例を以下に挙げる。

【0142】

【化 3 5】



10



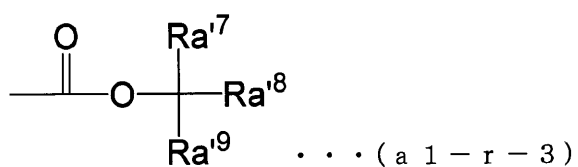
【 0 1 4 3 】

また、上記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式（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。

20

【 0 1 4 4 】

【化 3 6】



30

[式中、R a ' 7 ~ R a ' 9 はアルキル基を示す。]

【 0 1 4 5 】

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

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

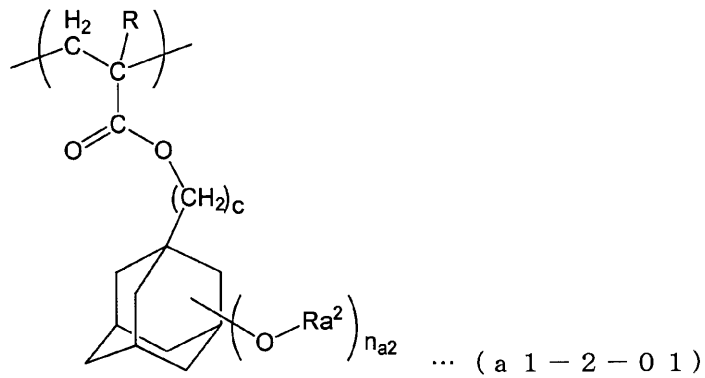
【 0 1 4 6 】

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

【 0 1 4 7 】

40

【化 3 7】



10

【 0 1 4 8 】

式 (a 1 - 2 - 0 1) 中、 $R a^2$ は上記式 (a 1 - r - 1) または (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基である。 n_{a2} 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。

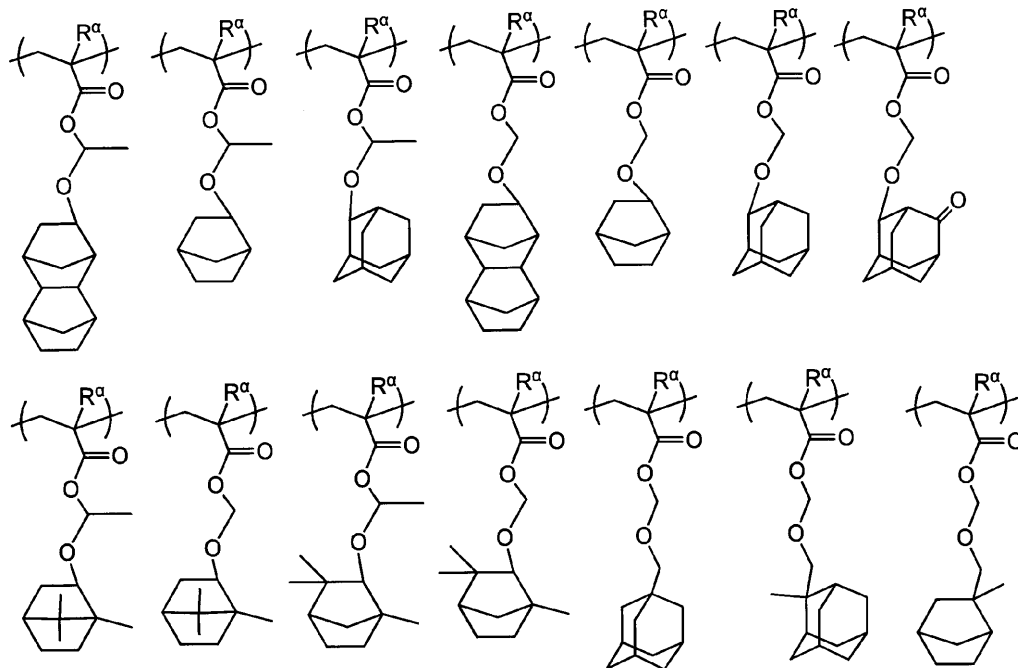
【 0 1 4 9 】

20

以下に前記式 (a 1 - 1) の具体例を示す。以下の各式中、 R^a は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【 0 1 5 0 】

【化 3 8】

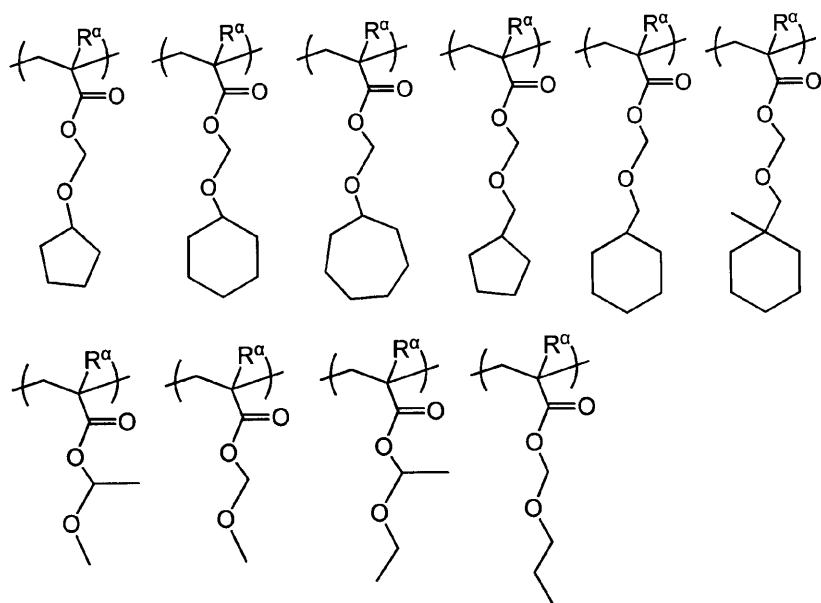


30

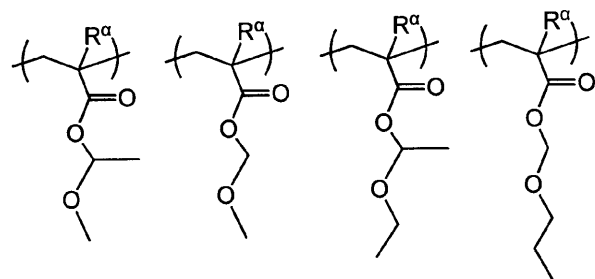
40

【 0 1 5 1 】

【化 3 9】



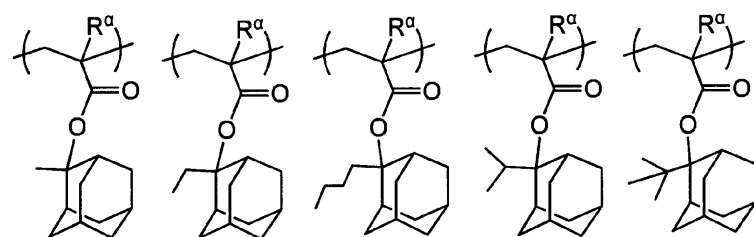
10



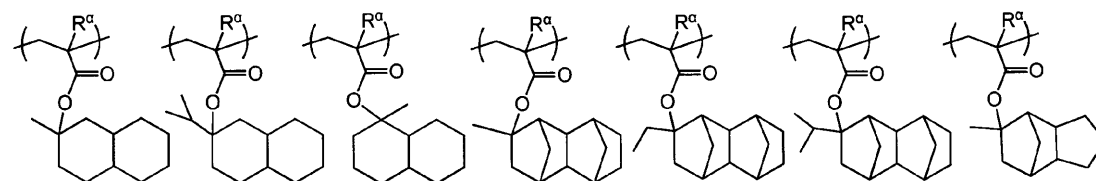
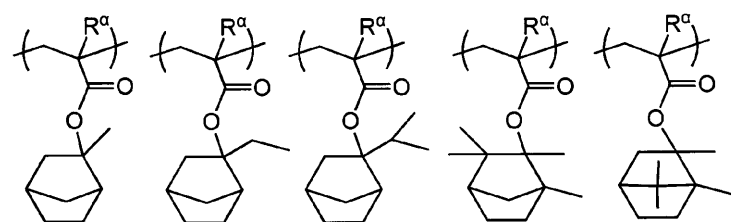
【 0 1 5 2】

20

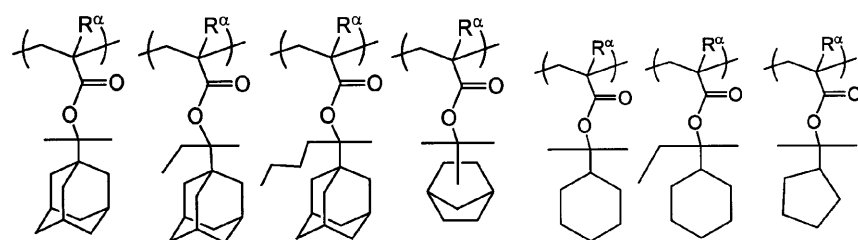
【化 4 0】



30



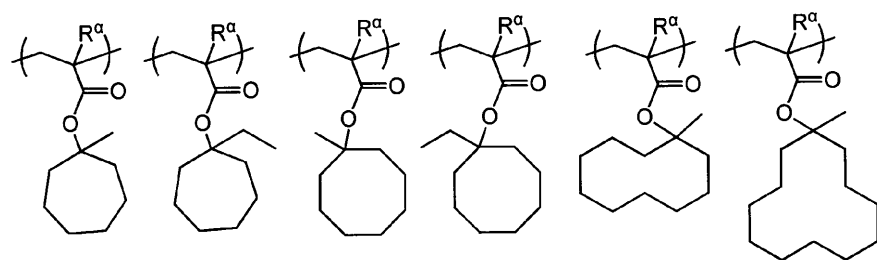
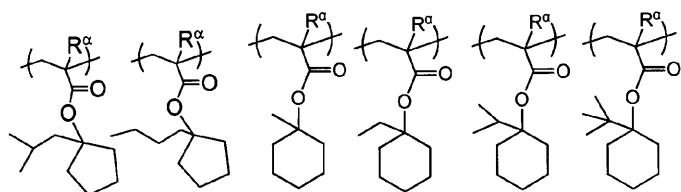
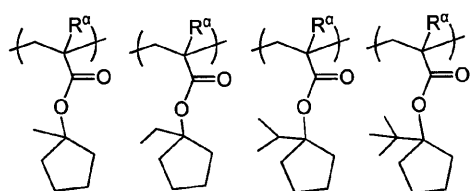
40



【 0 1 5 3】

50

【化 4 1】

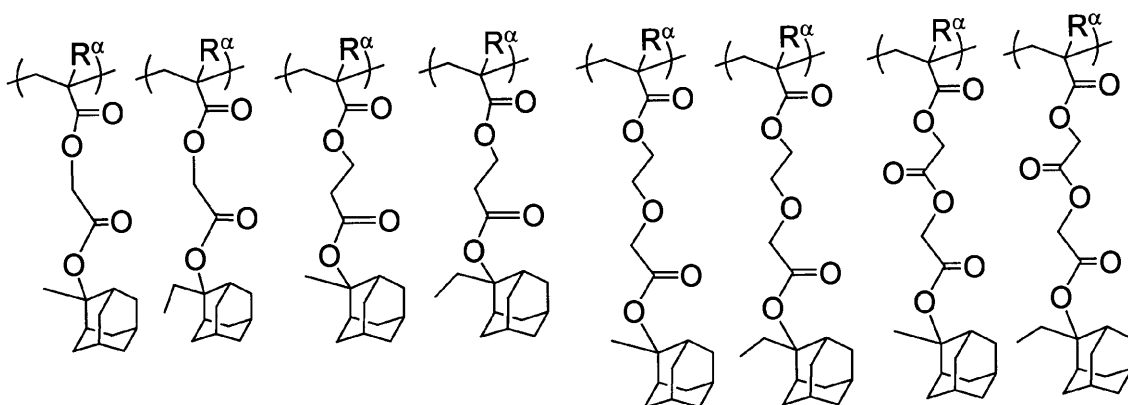


10

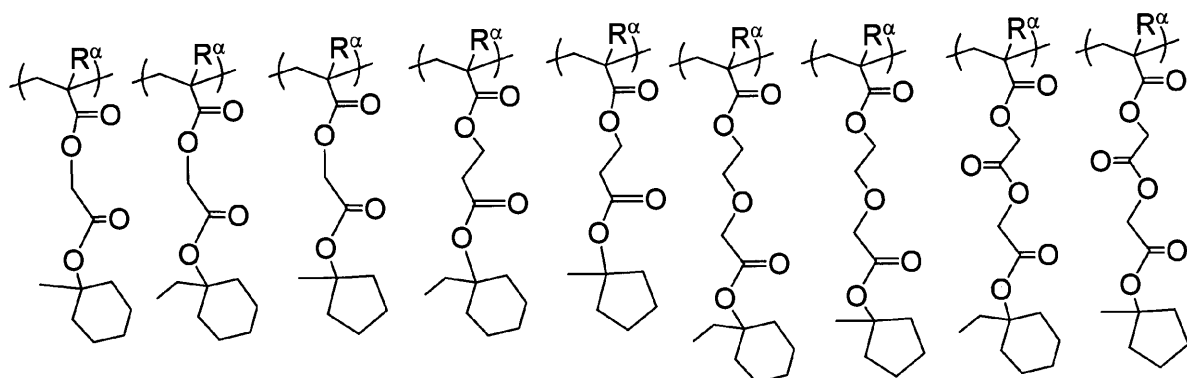
20

【 0 1 5 4】

【化 4 2】



30



40

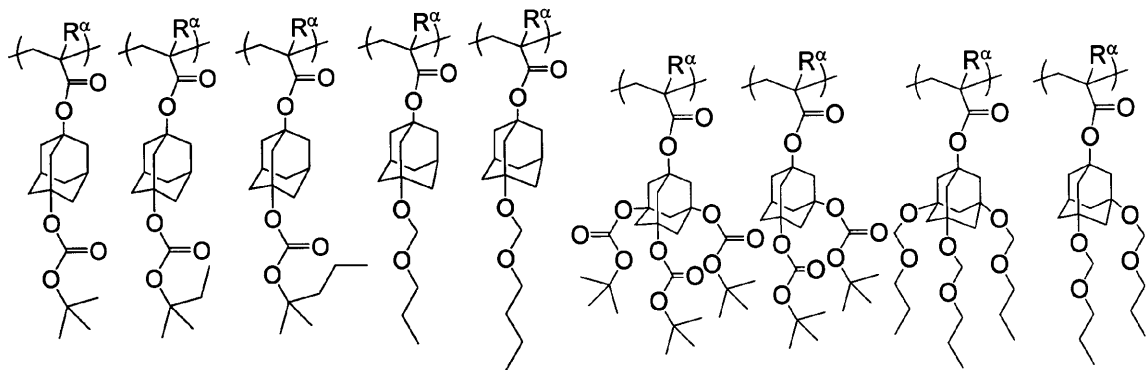
【 0 1 5 5】

以下に前記式 (a 1 - 2) の具体例を示す。

【 0 1 5 6】

50

【化 4 3】



10

【0157】

(A) 成分中の構成単位 (a 1) 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。

【0158】

20

(構成単位 (a 2))

構成単位 (a 2) は、 $-SO_2-$ 含有環式基、カーボネート含有環式基、又は $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位である。

構成単位 (a 2) の $-SO_2-$ 含有環式基は、(A 1) 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。

本発明において、(A 1) 成分は、構成単位 (a 2) を有していることが好ましい。

なお、前記構成単位 (a 1) がその構造中に $-SO_2-$ 含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位 (a 2) にも該当するが、このような構成単位は構成単位 (a 1) に該当し、構成単位 (a 2) には該当しないものとする。

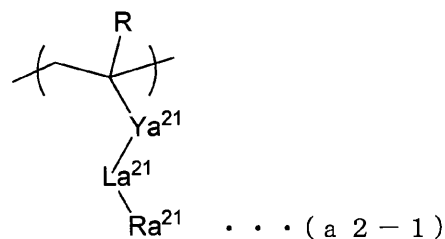
【0159】

30

構成単位 (a 2) は、下記一般式 (a 2-1) で表される構成単位であることが好ましい。

【0160】

【化 4 4】



40

[式中、R は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基又は炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基であり、 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 $-COO-$ 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又はカーボネート含有環式基である。]

【0161】

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

50

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。

【0162】

(置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基)

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

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

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

10

【0163】

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。

【0164】

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

20

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

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

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

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

30

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

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

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

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

40

【0165】

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

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

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

50

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。

【0166】

(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。

【0167】

Y^{a21} 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。

【0168】

本発明において、 Y^{a21} 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。

【0169】

前記式(a2-1)中、 R^{a21} は $-SO_2-$ 含有環式基である。

【0170】

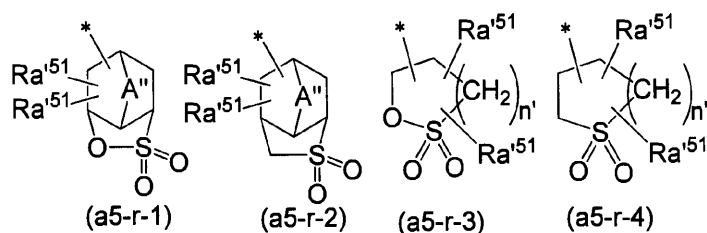
「 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-\text{SO}_2-$ における硫黄原子（S）が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-\text{SO}_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

R^1 における環状の炭化水素基としての $-\text{SO}_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-\text{O}-\text{SO}_2-$ を含む環式基、すなわち $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 中の $-\text{O}-\text{S}-$ 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。 $-\text{SO}_2-$ 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）で表される基が挙げられる。

10

【0171】

【化45】



20

[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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数である。]

【0172】

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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、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。

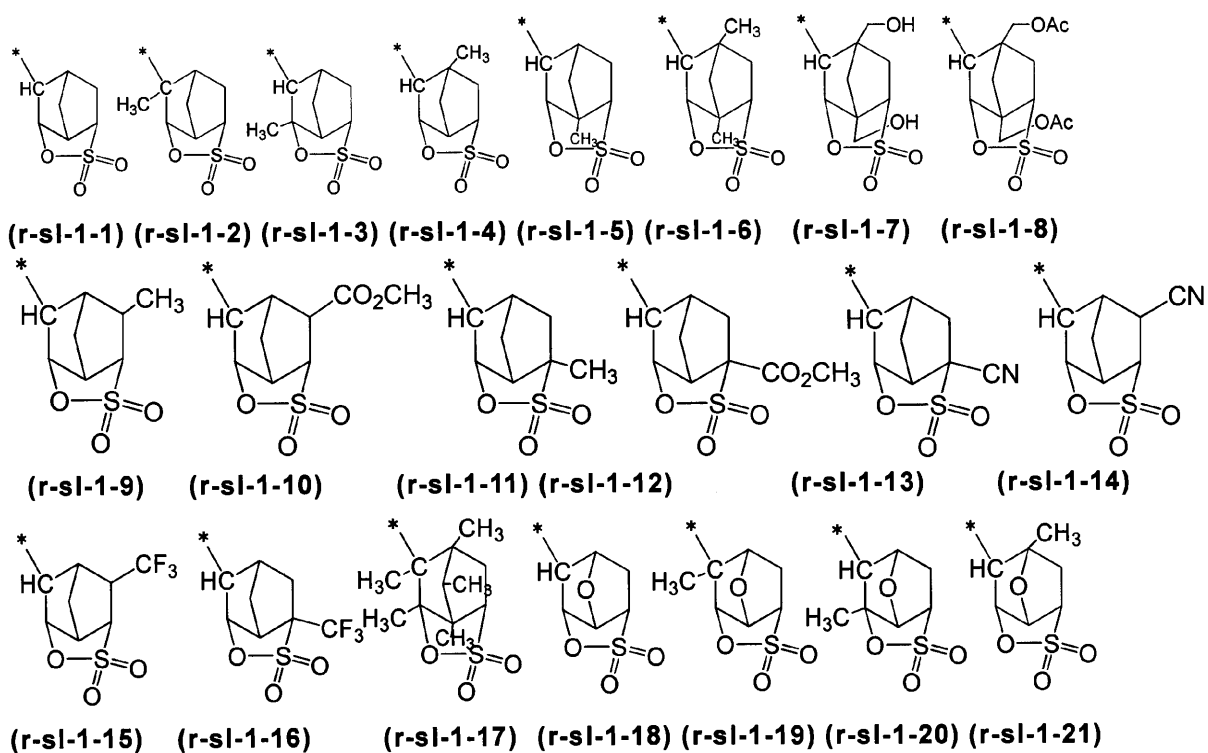
30

【0173】

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

【0174】

【化 4 6】

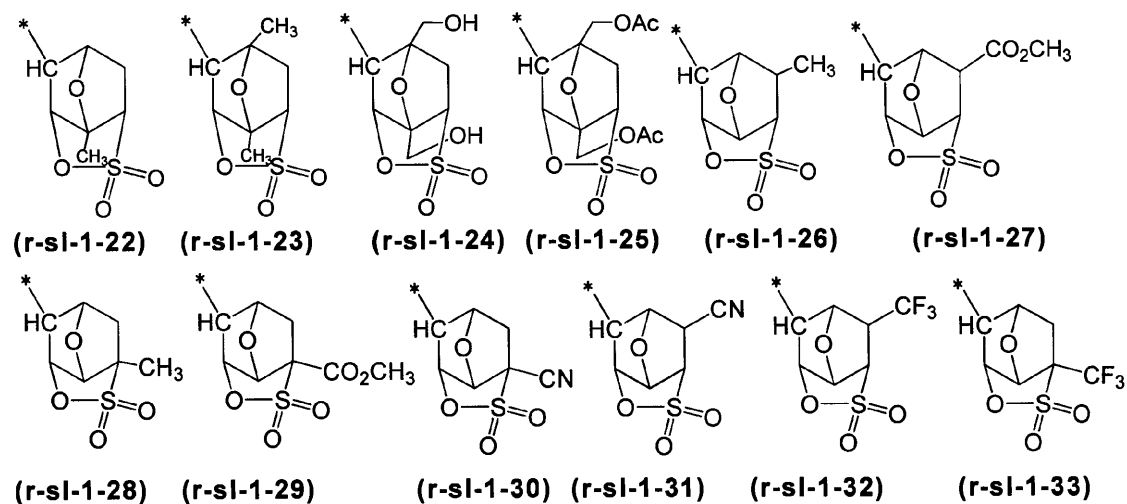


10

20

【 0 1 7 5】

【化 4 7】

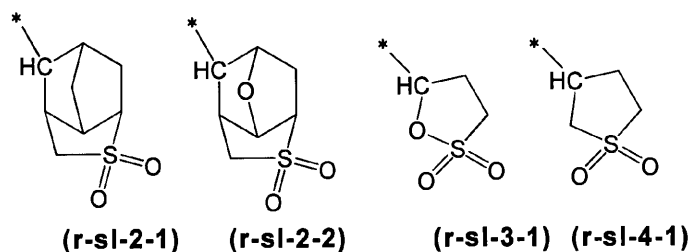


30

40

【 0 1 7 6】

【化 4 8】



50

【0177】

—SO₂—含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-s1-1-1)、(r-s1-1-18)、(r-s1-3-1)および(r-s1-4-1)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-s1-1-1)で表される基が最も好ましい。

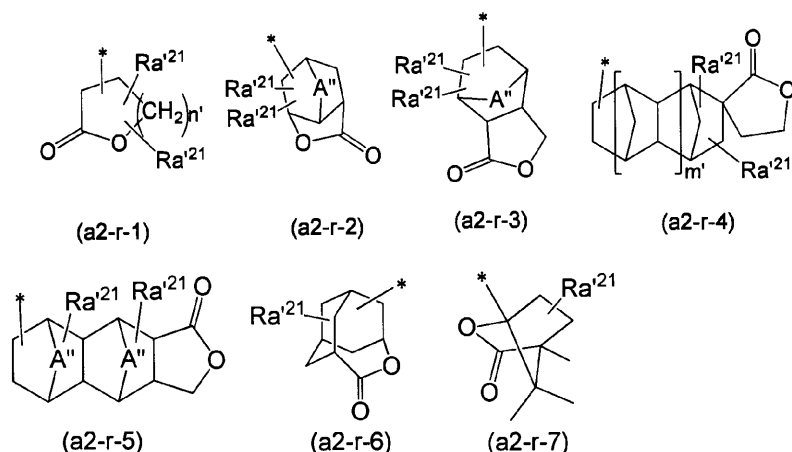
【0178】

「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。

R¹における環状の炭化水素基としての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)で表される基が挙げられる。以下、「*」は結合手を表す。

【0179】

【化49】



[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、—COOR²¹、—OC(=O)R²¹、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり；R²¹は水素原子またはアルキル基であり；A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、n'は0～2の整数であり、m'は0または1である。]

【0180】

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—CH₂—、—CH₂—O—CH₂—、—S—CH₂—、—CH₂—S—CH₂—等が挙げられる。A''としては、炭素数1～5のアルキレン基または—O—が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。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、—COOR²¹、—OC(=O)R²¹、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

$R a'^{21}$ 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。

$R a'^{21}$ 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。

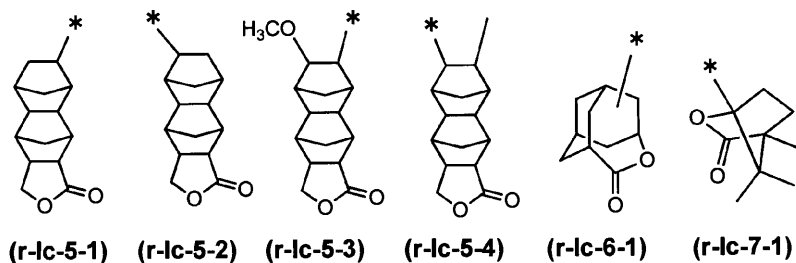
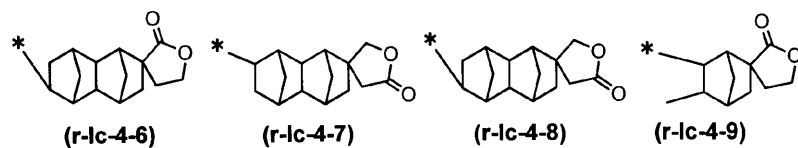
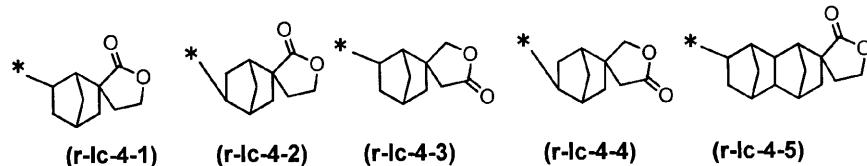
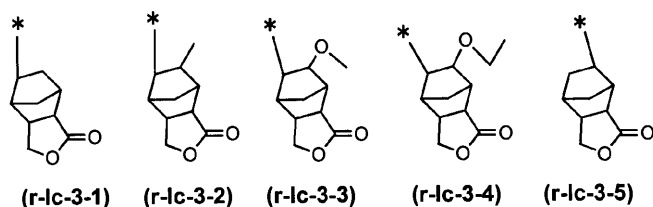
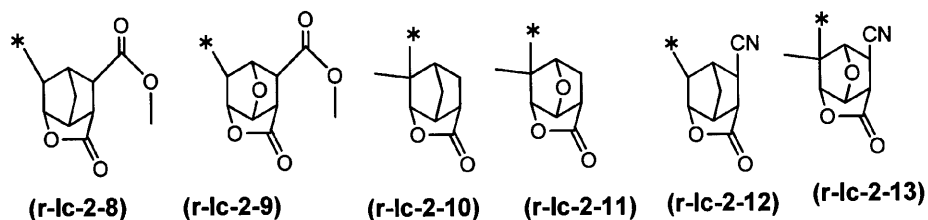
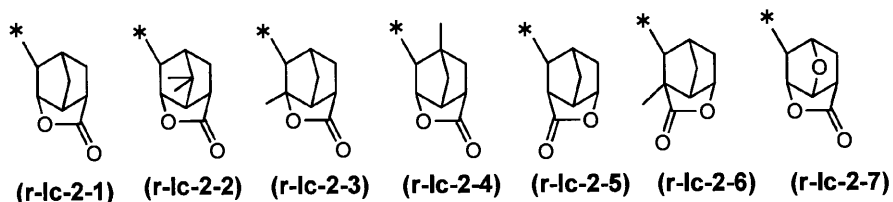
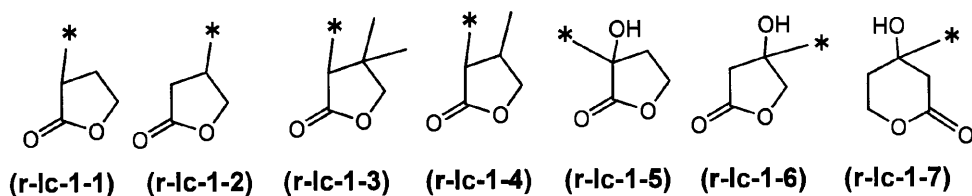
$R a'^{21}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 $R a'^{21}$ におけるアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としては、フッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

【0181】

下記に一般式 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ で表される基の具体例を挙げる。

【0182】

【化 5 0】



【 0 1 8 3 】

「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 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。

R^1 における環状の炭化水素基としてのカーボネート環含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式（ $a \times 3 - r - 1$

10

20

30

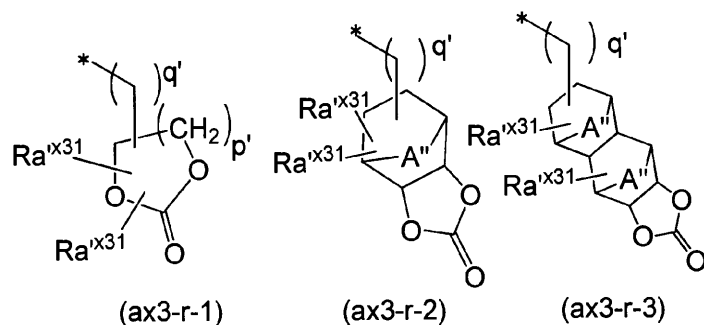
40

50

) ~ (ax3-r-3) で表される基が挙げられる。

【0184】

【化51】



10

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

【0185】

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

20

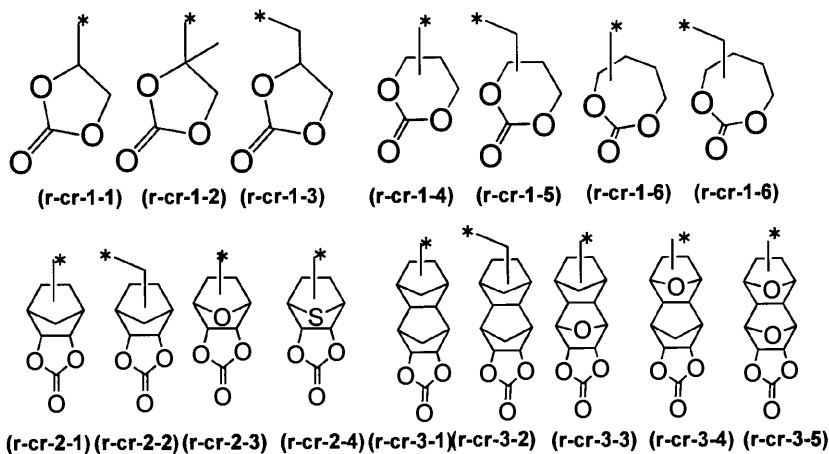
Ra'^{x31} におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、それぞれ前記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中の Ra'^{x21} の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0186】

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

【0187】

【化52】



30

40

【0188】

上記の中でも、ラクトン含有環式基としては、前記一般式(a2-r-1)または(a2-r-2)で表される基が好ましく、前記化学式(r-1c-1-1)の基がより好ましい。

【0189】

(A1)成分が有する構成単位(a2)は1種でも2種以上でもよい。

50

(A 1) 成分が構成単位 (a 2) を有する場合、構成単位 (a 2) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、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 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、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。

【0190】

(構成単位 (a 3))

構成単位 (a 3) は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位 (ただし、上述した構成単位 (a 1)、(a 2) に該当するものを除く) である。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、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 Ar F エキシマレーザ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。

【0191】

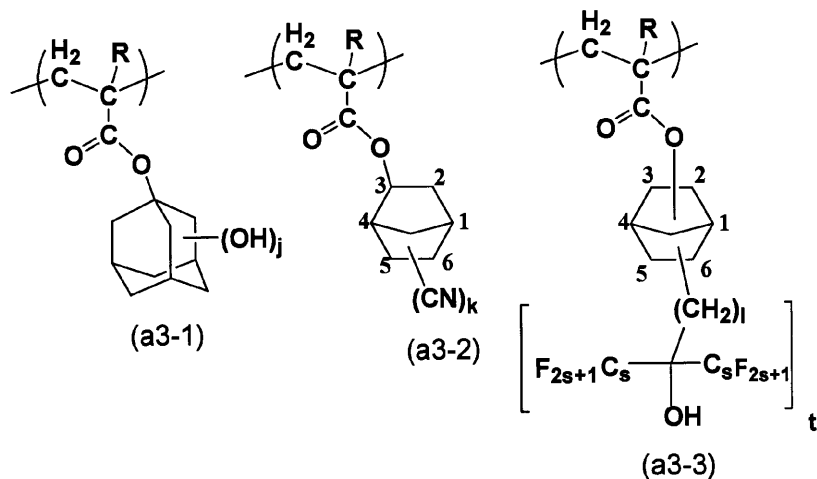
構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

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

【0192】

【化 5 3】



10

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

【0193】

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。

20

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

【0194】

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。

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

30

【0195】

(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十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【0196】

40

(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)

50

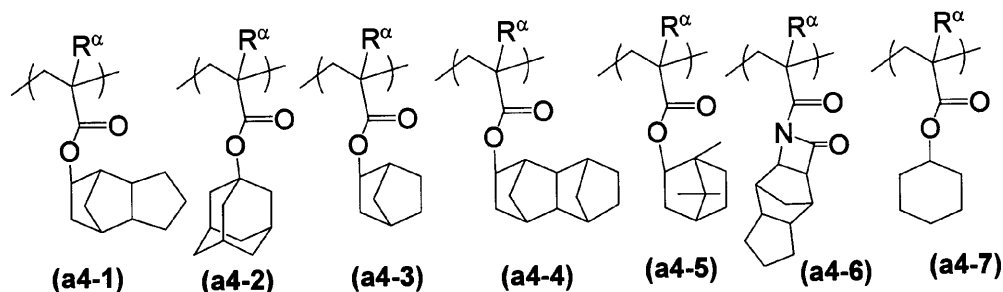
の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r Fエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

構成単位(a4)として、具体的には、下記一般式(a4-1)～(a4-7)の構造のものを例示することができる。

【0197】

【化54】



〔式中、R^αは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。〕

【0198】

(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。

【0199】

(A1)成分は、(a1)～(a4)を任意に組み合わせた共重合体であってよい。

【0200】

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

【0201】

本発明において、(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十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

【0202】

(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

10

20

30

40

50

する。

【0203】

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

【0204】

本発明のレジスト組成物における(A)成分の樹脂や含有量は、形成しようとするレジスト要求特性に応じて調整すればよいが、ポリヒドロキシスチレン樹脂を採用することが好ましい。

【0205】

<塩基性化合物成分；(D)成分>

10

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

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

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

【0206】

[(D1)成分]

20

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

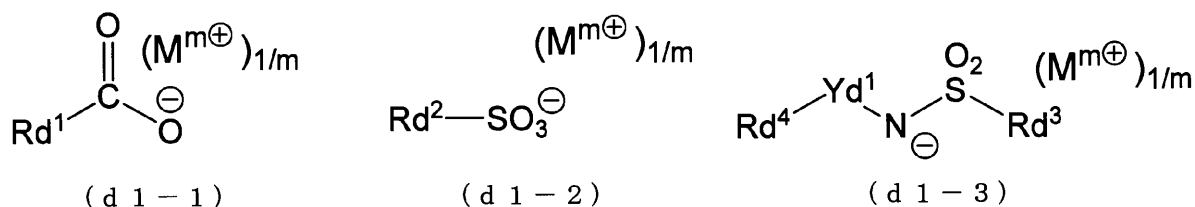
(D1)成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式(d1-1)で表される化合物(以下「(d1-1)成分」という。)、下記一般式(d1-2)で表される化合物(以下「(d1-2)成分」という。)及び下記一般式(d1-3)で表される化合物(以下「(d1-3)成分」という。)からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

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

30

【0207】

【化55】



40

[式中、 $\text{Rd}^1 \sim \text{Rd}^4$ 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。 $\text{M}^{\text{m}\oplus}$ はそれぞれ独立にm価の有機カチオンである。]

【0208】

{(d1-1)成分}

・アニオン部

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

50

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い。これらの基が有していてもよい置換基としては水酸基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としてはフェニル基もしくはナフチル基がより好ましい。

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

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

10

【0209】

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。

20

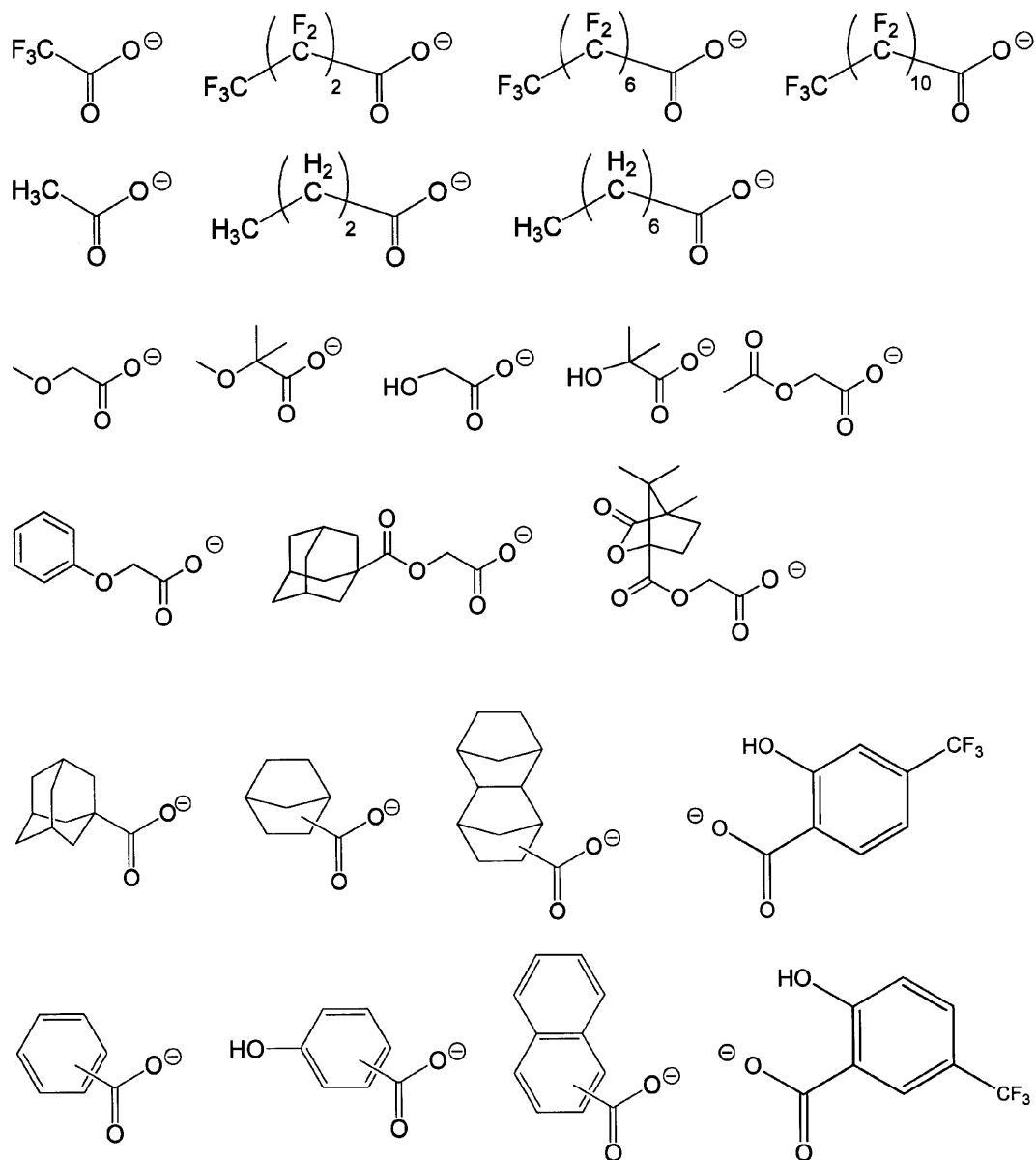
Rd^1 としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

【0210】

以下に ($d1-1$) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0211】

【化 5 6】



10

20

30

【0 2 1 2】

・カチオン部

式 (d 1-1) 中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。

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

40

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

【0 2 1 3】

{ (d 1-2) 成分 }

・アニオン部

式 (d 1-2) 中、 R^{d2} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{d1} と同様のものが挙げられる。

ただし、 R^{d2} における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない

50

(フッ素置換されていない)ものとする。これにより、(d 1-2)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。

R d²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。

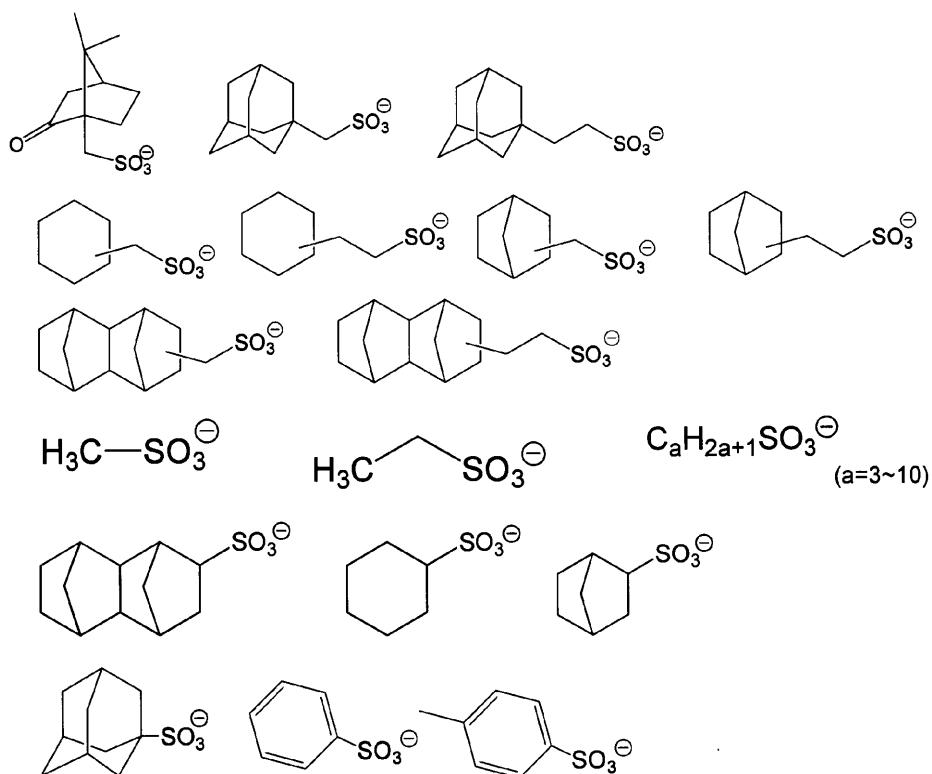
R d²の炭化水素基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式(d 1-1)のR d¹における炭化水素基(芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基)が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0214】

以下に(d 1-2)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0215】

【化57】



【0216】

・カチオン部

式(d 1-2)中、M^{m+}は、m価の有機カチオンであり、前記式(d 1-1)中のM^{m+}と同様である。

(d 1-2)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用いてもよい。

【0217】

{(d 1-3)成分}

・アニオン部

式(d 1-3)中、R d³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、R¹⁰¹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R d¹のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

【0218】

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

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

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

10

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

【0219】

$R d^4$ におけるアルケニル基は、上記 R^{101} と同様のものが挙げられ、ビニル基、プロペニル基 (アリル基)、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基が好ましい。これらの基はさらに置換基として、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基を有していても良い。

【0220】

20

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

【0221】

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

$Y d^1$ における 2 価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基 (脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、前記式 (a 2 - 1) における $Y a^{21}$ の 2 価の連結基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

30

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

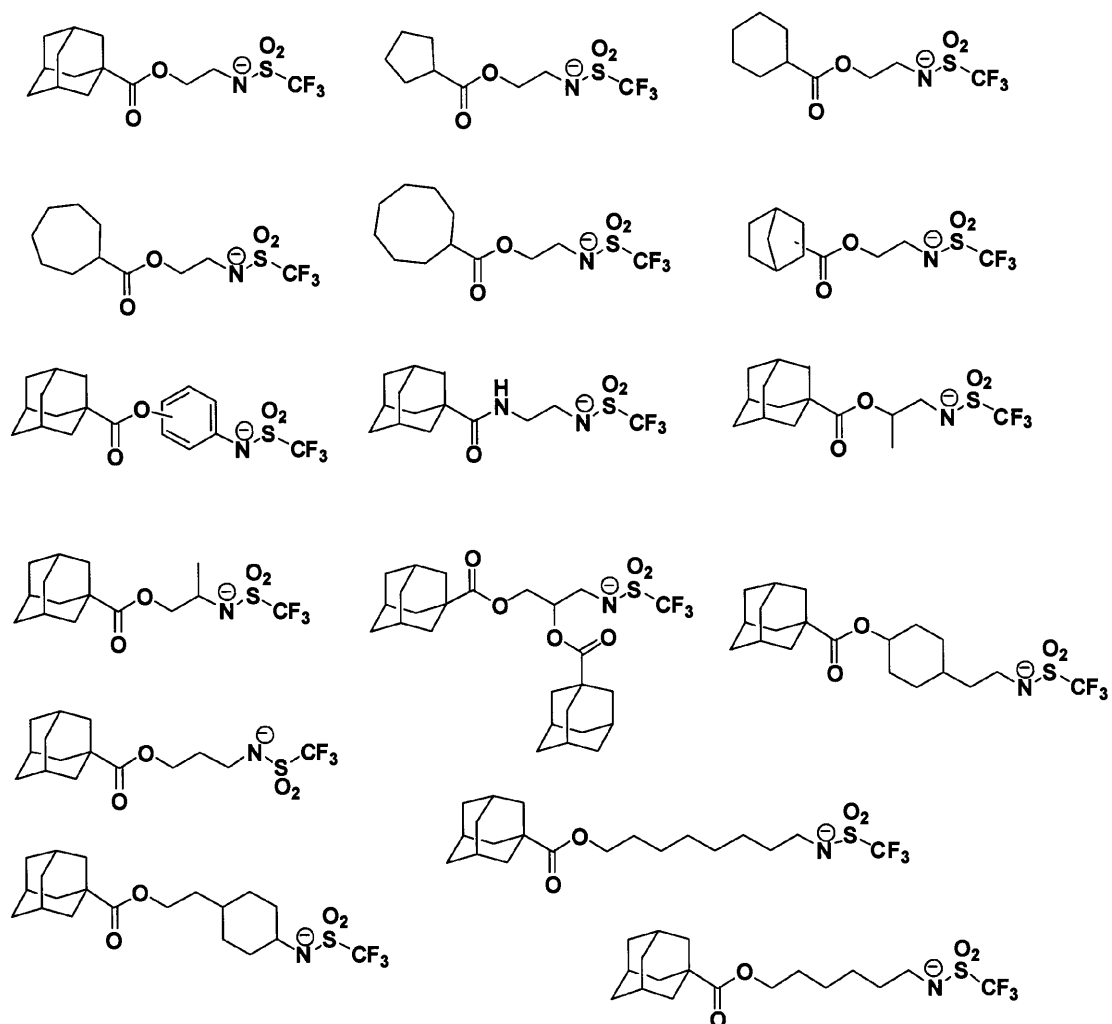
【0222】

以下に (d 1 - 3) 成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0223】

40

【化 5 8】



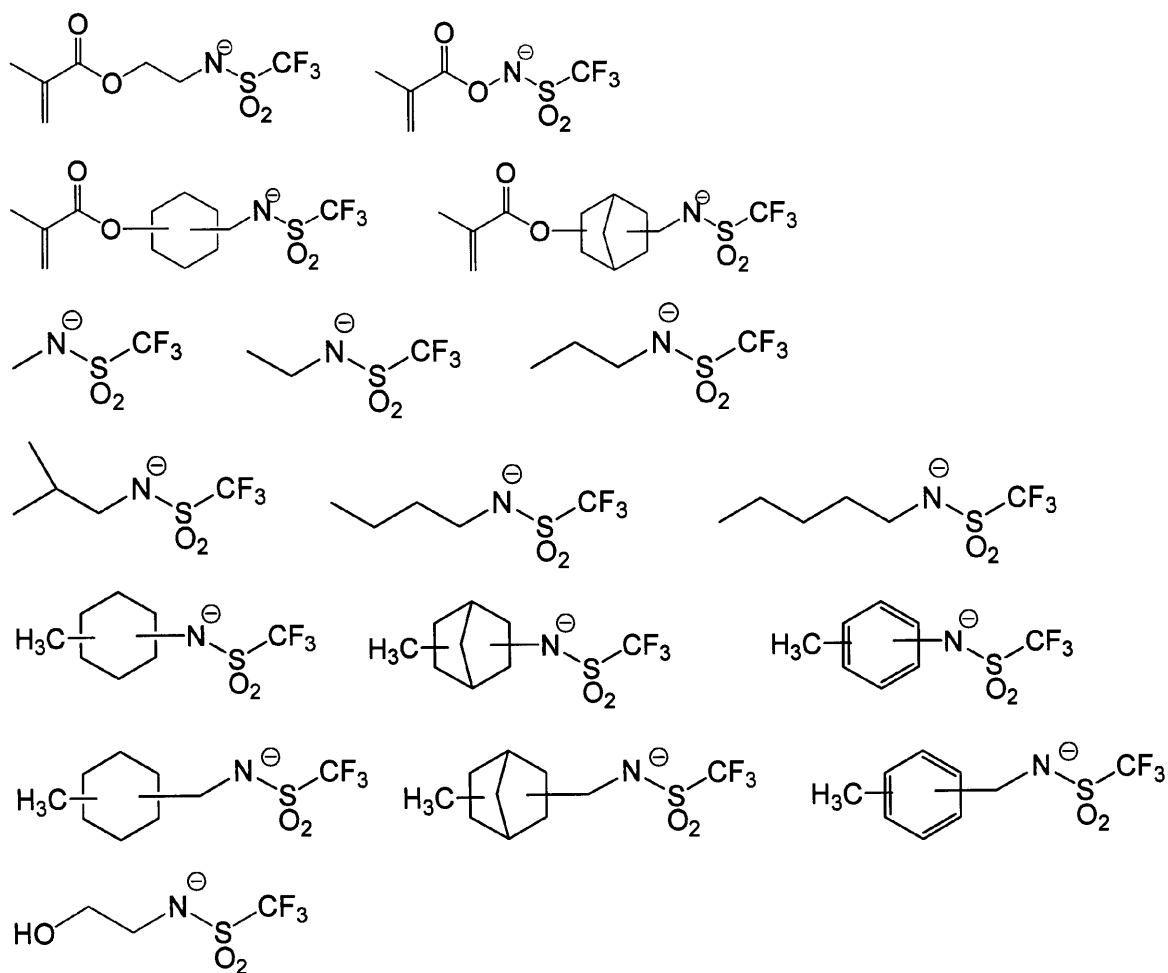
10

20

30

【 0 2 2 4】

【化 5 9】



10

20

【0 2 2 5】

・カチオン部

30

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

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

【0 2 2 6】

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

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

40

(D 1) 成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及びレジストパターン形状が得られる。一方、上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0 2 2 7】

前記の (d 1 - 1) 成分、(d 1 - 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。

【0 2 2 8】

(D 1) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 10.0 質量部であることが好ましく、0.5 ~ 8.0 質量部であることがより好ましく、1.0 ~ 8.0 質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソ

50

グラフィー特性及びレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0229】

((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り、且つ (D1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

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

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

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

【0230】

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体的には、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等が挙げられる。

【0231】

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

【0232】

また、(D2) 成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

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

【0233】

(D2)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

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

【0234】

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

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

【0235】

<任意成分>

[(E)成分]

本発明において、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。

【0236】

[(F)成分]

本発明において、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。

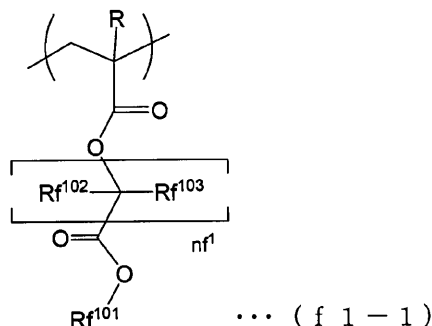
(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報、に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

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

構成単位 (f 1) と共重合される前記構成単位 (a 1) としては、1-エチル-1-シクロオクチル(メタ)アクリレートまたは前記式 (a 1-2-0 1) で表される構成単位が好ましい。

【0237】

【化60】



10

[式中、Rは前記同様であり、 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。]

20

【0238】

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

式 (f 1-1) 中、 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。

30

式 (f 1-1) 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。

【0239】

式 (f 1-1) 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。

40

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。

【0240】

50

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

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

【0241】

(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。

【0242】

本発明において、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。

【0243】

[(S)成分]

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

10

20

30

40

50

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。

【0244】

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

【0245】

本発明のレジストパターン形成方法及びレジスト組成物によれば、例えば段差基板等の反射率が高い支持体を採用する場合であっても、良好なリソグラフィ特性を有するレジストパターンを形成することができる。その理由は以下のように推察される。

本発明において、化合物(b1)は、カチオン部にエーテル基(即ち酸素原子)を含有しているため、極性が高くなり、レジスト膜内に均一に分布すると考えられる。そのため、フォーカスが増変した時のトップの形状が維持されると推測される。さらに、(b1)のアニオン部が小さく、酸の拡散長が長拡散化傾向にあると考えられる。その結果、露光部で発生した酸が拡散し、側壁のラフネスが低減されると推測される。

また、(b2)は、アニオン部が立体的に嵩高いバルキーな構造となっている。そのため、当該アニオン部(酸)の拡散が化学的にも物理的にも抑制されると推察される。

本発明においては、(b1)と(b2)とが相乗的に作用することにより、支持体の反射率が高い場合であっても、良好なリソグラフィ特性を有するレジストパターンを形成することができる。と推察される。

【実施例】

【0246】

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。

【0247】

<レジスト組成物の調製>

表1に示す各成分を混合して溶解し、レジスト組成物を調製した。

【0248】

【表1】

	(A)成分	(B)成分			(D)成分	(E)成分	(S)成分
		(B-1)成分	(B-2)成分	(B-3)成分			
実施例1	(A)-1 [100]	(B-1) [1.58]	(B-2) [2.14]	(B-3) [5]	(D)-1 [0.78]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [1500]
実施例2	(A)-1 [100]	(B-1) [1.58]	(B-21) [2.35]	(B-3) [5]	(D)-1 [0.78]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [1500]
実施例3	(A)-1 [100]	(B-1) [1.58]	(B-22) [2.10]	(B-3) [5]	(D)-1 [0.78]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [1500]
比較例1	(A)-1 [100]	-	(B-2) [4.29]	(B-3) [5]	(D)-1 [0.78]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [1500]
比較例2	(A)-1 [100]	(B-1) [3.16]	-	(B-3) [5]	(D)-1 [0.78]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [1500]
比較例3	(A)-1 [100]	(B-11) [3.04]	-	(B-3) [5]	(D)-1 [0.78]	(E)-1 [0.3]	(S)-1 [1500]

【0249】

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

(A) - 1 : 下記高分子化合物 (A) - 1。

(B - 1) ~ (B - 2)、(B - 1 1)、(B - 2 1) ~ (B - 2 2)、(B - 3)

:

下記化合物 (B - 1) ~ (B - 2)、(B - 1 1)、(B - 2 1) ~ (B - 2 2)、(B - 3)。

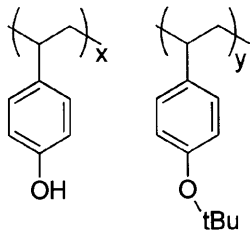
(D) - 1 : トリオクチルアミン。

(E) - 1 : サリチル酸。

(S) - 1 : P G M E A / P G M E / 乳酸エチル（質量比 5 0 / 2 5 / 2 5）の混合溶媒。 10

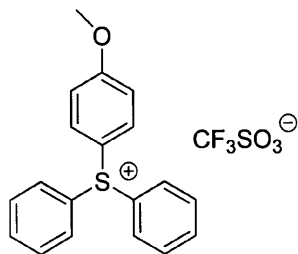
【 0 2 5 0 】

【 化 6 1 】

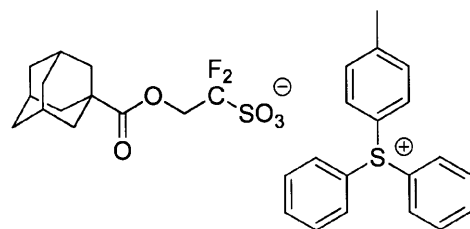


... (A) - 1 [x : y = 6 5 : 3 5]

20

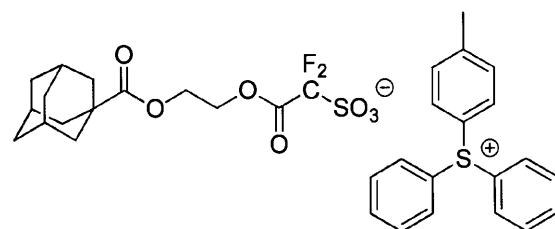


... (B - 1)



... (B - 2)

30

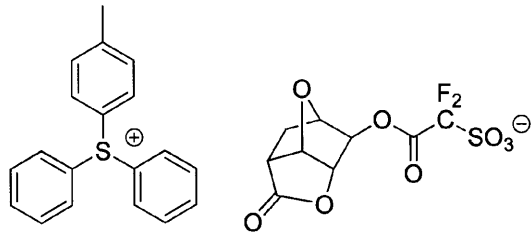


... (B - 2 1)

40

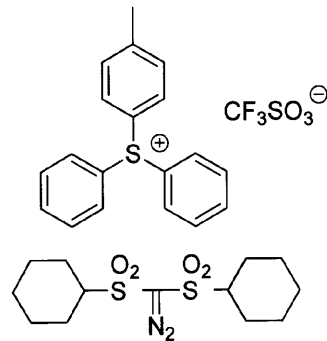
【 0 2 5 1 】

【化 6 2】



・・・(B-22)

10



・・・(B-11)

・・・(B-3)

20

【0252】

<レジストパターンの形成>

8インチのシリコンウェーハ上に、公知の有機系反射防止膜組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚120nmの有機系反射防止膜を形成し、有機反射防止膜塗布基板を作製した。

該有機反射防止膜塗布基板に、波長248nmの光を照射したときの、n値（光屈折率）及びk値（光吸収率）を実測し、そこから反射率を算出したところ、有機反射防止膜塗布基板の反射率は6.6%であった。

【0253】

次いで、該有機反射防止膜塗布基板上に、実施例1～3及び比較例1～3のレジスト組成物をそれぞれスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、温度120℃で90秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚277nm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-S205C（ニコン社製 NA=0.75 1/2 annular）により、KrFエキシマレーザー（248nm）を、各マスクパターン（バイナリマスク）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、60秒間のアルカリ現像を行った。

その後、120℃（PEB（℃））で90秒間の露光後加熱処理を行った。

その結果、以下のパターンをそれぞれ形成した。

パターン1：スペース幅120nm、ピッチ幅260nmのラインアンドスペースパターン

パターン2：スペース幅120nm、ピッチ幅1650nmのラインアンドスペースパターン

パターン3：ライン幅120nm、ピッチ幅1760nmのラインアンドスペースパターン

【0254】

[最適露光量（Eop）の評価]

前記のレジストパターンの形成方法によってターゲットサイズのLSパターンが形成さ

30

40

50

れる最適露光量 E_{op} (mJ/cm^2) を求めた。その結果を「感度 (mJ/cm^2)」としてレジストパターン形成 1 及び 2 のそれぞれについて、表 2 に示した。

〔形状の評価〕

上記レジストパターン形成における、LS パターンを、測長 SEM (走査型電子顕微鏡、加速電圧 800 V、商品名：S-9220、日立製作所社製) により、LS パターンを観察した。その結果を「パターン側壁の形状」又は「パターントップの形状」として、表 2 に示す。

下記表 2 中、「パターン側壁の形状」は、パターン側壁が滑らかで、矩形性にすぐれていたものを◎、パターン側壁が荒れていたものを×として評価した。

下記表 2 中、「パターントップの形状」は、トップの形状崩れがみられたものを×、トップの形状が崩れていないものを◎とした。

〔焦点深度幅 (DOF) の評価〕

上記レジストパターンの形成における焦点深度幅 (DOF) を評価した。

上記 E_{op} において、焦点を適宜上下にずらして、実施例 1～3、比較例 1～3 におけるレジストパターン形成と同様にしてレジストパターンを形成し、ラインアンドスペースパターンの形状が得られる範囲の焦点深度の幅 (nm) を求めた。その結果を表 2 に示す。

【0255】

〔表 2〕

	感度 (mJ/cm^2)	DOF			パターン 側壁の 形状	パターン トップの 形状
		パターン 1	パターン 2	パターン 3		
実施例 1	36.0	675	300	300	◎	◎
実施例 2	37.5	600	300	225	◎	◎
実施例 3	42.0	375	300	300	◎	◎
比較例 1	37	525	300	225	×	×
比較例 2	39	750	225	225	◎	×
比較例 3	31.5	525	225	262	◎	×

【0256】

上記結果に示したとおり、実施例 1～3 のレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成した場合、比較例 1～3 のレジスト組成物を用いて形成したレジストパターンに比べて、パターン形状が良好であり、かつ DOF も良好なパターンが形成された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<i>C 0 7 C</i> 309/17	(2006.01)	C 0 7 C 309/17	
<i>C 0 9 K</i> 3/00	(2006.01)	C 0 9 K 3/00	K
<i>C 0 7 D</i> 493/18	(2006.01)	C 0 7 D 493/18	
<i>H 0 1 L</i> 21/027	(2006.01)	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(72)発明者 野村 架奈
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 優一
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

F ターム (参考) 2H125 AF18P AF35P AF38P AF55P AF70P AH12 AJ04X AJ48X AN02P AN21P
AN38P AN39P AN57P AN63P BA02P BA26P CA12 CB08 CC03 CC15
CD21N CD40 DA31
4C071 AA03 AA07 BB02 BB05 CC12 EE05 FF15 HH05 LL07
4H006 AA03 AB81 TN30 TN60

【要約の続き】

【選択図】 なし