

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6877932号
(P6877932)

(45) 発行日 令和3年5月26日 (2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年5月6日 (2021.5.6)

(51) Int. Cl.	F 1
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 5 1 1
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 6 0 1
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 6 0 1
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 5 2 1

請求項の数 8 (全 86 頁)

(21) 出願番号	特願2016-185624 (P2016-185624)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成28年9月23日 (2016.9.23)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-68254 (P2017-68254A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成29年4月6日 (2017.4.6)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	令和1年6月10日 (2019.6.10)		弁理士 棚井 澄雄
(31) 優先権主張番号	特願2015-189686 (P2015-189686)	(74) 代理人	100064908
(32) 優先日	平成27年9月28日 (2015.9.28)		弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(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

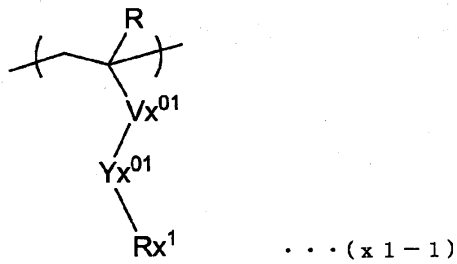
(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法及びシュリンク剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1のレジストパターンを厚肉化したパターンを形成する方法であって、
 支持体上に第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支持体上にシュリンク剤組成物を塗布して、
 シュリンク剤層を形成する工程Bと、
 前記工程Bで得られた、シュリンク剤組成物に被覆された前記第1のレジストパターン
 を50℃～80℃で加熱し、前記第1のレジストパターン表面に、現像液不溶性領域を形
 成する工程Cと、
 前記工程Cで形成された前記現像液可溶性領域を除去する工程Dと、
 を有し、
 前記工程Cで形成される前記現像液不溶性領域は前記シュリンク剤層の前記第1のレジ
 ストパターンとの接触部に形成されたものであり、
 前記シュリンク剤組成物が、高分子化合物(X)を含有し、前記高分子化合物(X)の
 ガラス転移温度が100℃以上であり、前記高分子化合物(X)が、下記一般式(x1-
 1)で表される構成単位(x1)又は下記一般式(x2-1)で表される構成単位(x2
)を有することを特徴とするレジストパターン形成方法(ただし、前記高分子化合物(X
)は、下記化学式(Ref-1)～(Ref-6)で表される化合物を除く)。

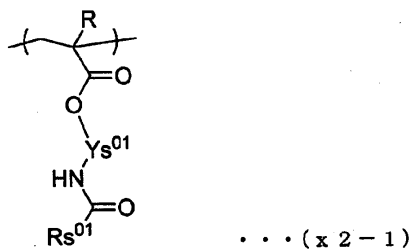
【化 1】



[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Vx⁰¹は、エーテル結合若しくはアミド結合を有する2価の炭化水素基、又は2価の芳香族炭化水素基、Yx⁰¹は単結合又は2価の連結基、Rx¹は窒素原子を有する置換基を示す。]

10

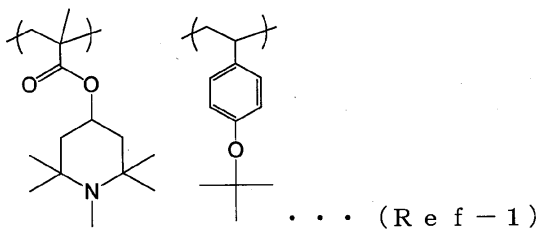
【化 2】



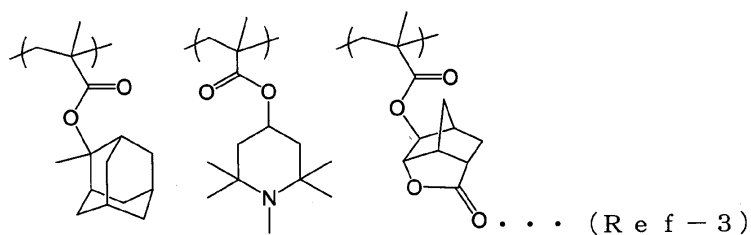
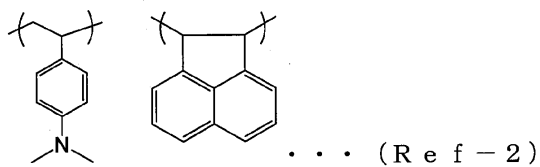
[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Ys⁰¹は単結合又は2価の連結基、Rs⁰¹はイソシアナート保護剤の残基を示す。]

20

【化 3】

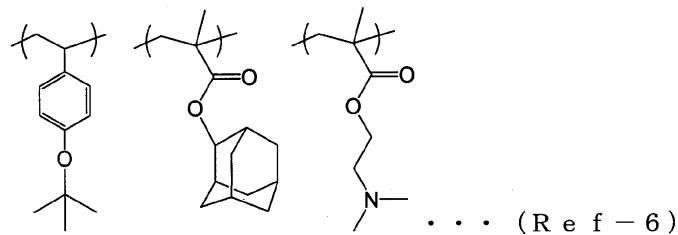
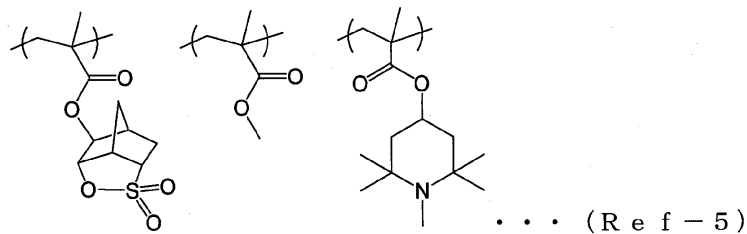
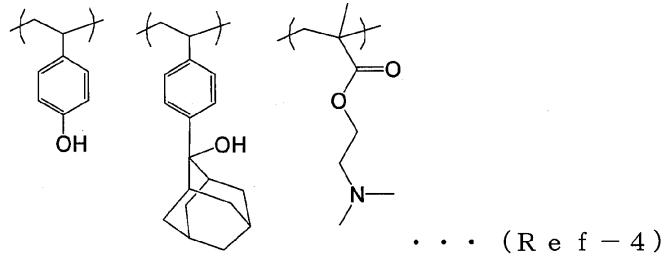


30



40

【化 4】



【請求項 2】

前記高分子化合物 (X) が、環式基を有する構成単位を含有する請求項 1 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 3】

前記高分子化合物 (X) が、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 (a 4) を含有する請求項 2 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 4】

前記シュリンク剤組成物が、有機溶剤を含有する請求項 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】

前記第 1 のレジストパターンが溶剤現像ネガ型レジストパターンである請求項 1 ～ 4 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 6】

支持体上に第 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支持体上にシュリンク剤組成物を塗布して、シュリンク剤層を形成する工程 B と、

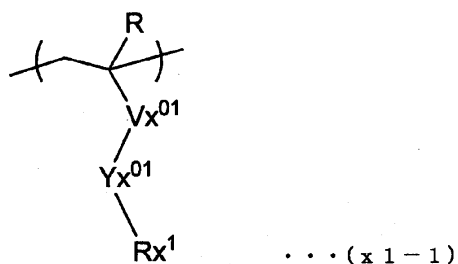
前記工程 B で得られた、シュリンク剤組成物に被覆された前記第 1 のレジストパターンを 50℃～80℃で加熱し、前記第 1 のレジストパターン表面に、現像液不溶性領域を形成する工程 C と、

前記工程 C で形成された前記現像液可溶性領域を除去する工程 D と、

を有するレジストパターン形成方法に用いられるシュリンク剤組成物であって、

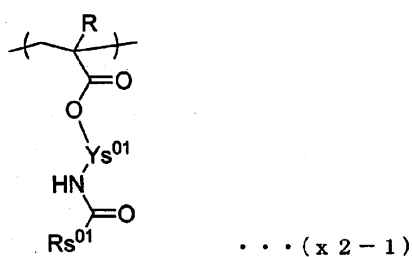
高分子化合物 (X) を含有し、前記高分子化合物 (X) のガラス転移温度が 100℃以上であり、前記高分子化合物 (X) が、下記一般式 (x 1-1) で表される構成単位 (x 1) 又は下記一般式 (x 2-1) で表される構成単位 (x 2) と、酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 4) とを有することを特徴とするシュリンク剤組成物 (ただし、前記高分子化合物 (X) は、下記化学式 (R e f - 1) ～ (R e f - 6) で表される化合物を除く)。

【化 5】



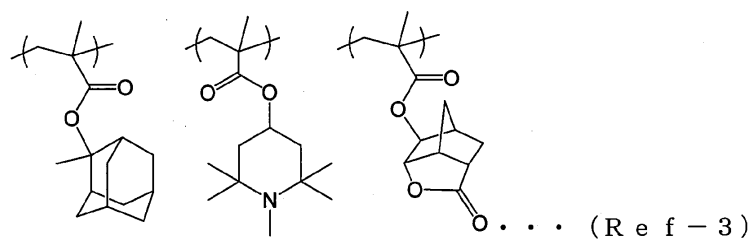
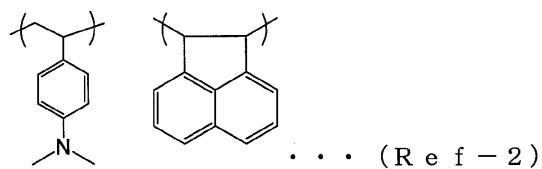
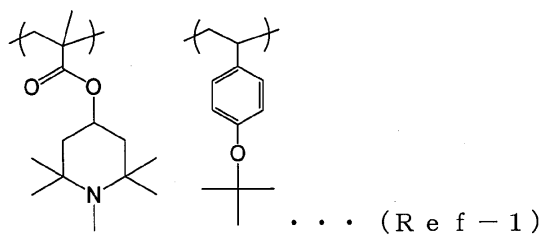
[式中、Rは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Vx^{0 1}は、エーテル結合若しくはアミド結合を有する2価の炭化水素基、又は2価の芳香族炭化水素基、Yx^{0 1}は単結合又は2価の連結基、Rx¹は窒素原子を有する置換基を示す。]

【化 6】

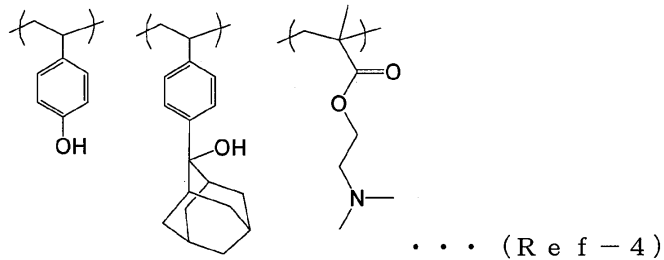


[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Y s^{0 1}は単結合又は2価の連結基、R s^{0 1}はイソシアナート保護剤の残基を示す。]

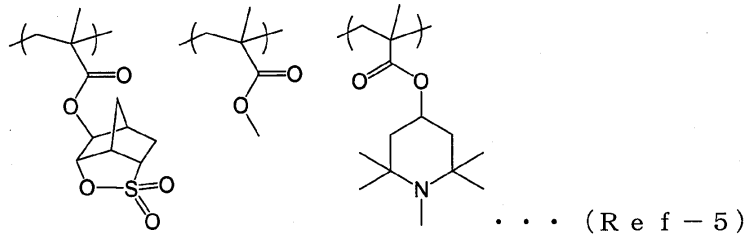
【化 7】



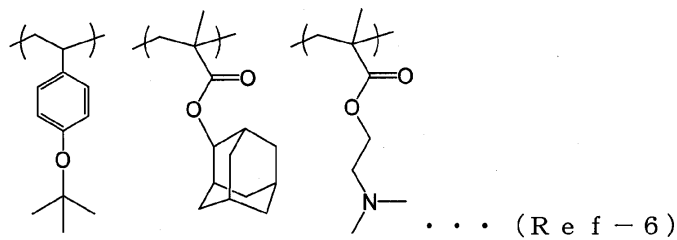
【化 8】



10



20



【請求項 7】

前記高分子化合物（X）が、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（a 4）を含有する請求項 6 に記載のシュリンク剤組成物。

【請求項 8】

さらに、有機溶剤を含有する請求項 6 又は 7 に記載のシュリンク剤組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明はレジストパターン形成方法及びシュリンク剤組成物に関する。

【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。

レジスト膜に対して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、レジスト膜に対して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。

40

【0003】

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。

50

【0004】

より微細なパターンを提供する方法としては、まず第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を縮小化（シュリンク）する方法がある。

この方法としては、例えば、第1のレジストパターンとして、ホール形状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を径方向に厚肉化することにより、ホールパターンをシュリンク（縮小）する方法が提案されている。

特許文献1には、レジストパターンを被覆し、パターンを厚肉化するための材料として、アリルアミンのポリマーを含有する組成物が記載されている。

また特許文献2には、アミン系のポリマーを用いてレジストパターンを厚肉化し、微細パターンを形成する方法が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2008-518260号公報

【特許文献2】特開2013-83818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、特許文献1～2に記載された発明等において、パターンを縮小化するに当たり、第1のレジストパターンのパターン形状を忠実に縮小化するためには、改良の余地があった。

20

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、パターンを忠実に縮小することにより、良好な微細パターンを得ることができるレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第1の態様は、第1のレジストパターンを厚肉化したパターンを形成する方法であって、支持体上に第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支持体上にシュリンク剤組成物を塗布して、シュリンク剤層を形成する工程Bと、前記工程Bで得られた、シュリンク剤組成物に被覆された前記第1のレジストパターン表面に、現像液不溶性領域を形成する工程Cと、前記工程Cで形成された前記現像液可溶性領域を除去する工程Dと、を有し、前記工程Cで形成される前記現像液不溶性領域は前記シュリンク剤層の前記第1のレジストパターンとの接触部に形成されたものであり、前記シュリンク剤組成物が、高分子化合物（X）を含有し、前記高分子化合物（X）のガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とするレジストパターン形成方法である。

30

本発明の第2の態様は、レジストパターンを厚肉化するために用いられるシュリンク剤組成物であって、高分子化合物（X）を含有し、前記高分子化合物（X）のガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とするシュリンク剤組成物である。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、パターンを忠実に縮小することにより、良好な微細パターンを得ることができるレジストパターン形成方法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概略工程の一例を示す図である。

【図2】従来のレジストパターン形成方法の概略工程の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

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（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ）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^a ）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。

10

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（-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。

【0012】

＜レジストパターン形成方法＞

20

本発明の第1の態様は、第1のレジストパターンを厚肉化したパターンを形成する方法であって、支持体上に第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支持体上にシュリンク剤組成物を塗布して、シュリンク剤層を形成する工程Bと、前記工程Bで得られた、シュリンク剤組成物に被覆された前記第1のレジストパターン表面に、現像液不溶性領域を形成する工程Cと、前記工程Cで形成された前記現像液可溶性領域を除去する工程Dと、を有し、前記工程Cで形成される前記現像液不溶性領域は前記シュリンク剤層の前記第1のレジストパターンとの接触部に形成されたものであり、前記シュリンク剤組成物が、高分子化合物（X）を含有し、前記高分子化合物（X）のガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とするレジストパターン形成方法である。

30

以下、本発明のレジストパターン形成方法の一態様について、図面を参照しながら説明する。

【0013】

図1に、本発明のレジストパターン形成方法の一の実施形態の概略工程を示す。本実施形態では、楕円形状のホールパターンの第1のレジストパターンを縮小して、微細なレジストパターンを形成する方法を一例として説明する。

図1（a）～（d）は、それぞれレジストパターンの斜視図を示している。

この実施形態では、ガラス転移温度が、100℃以上である高分子化合物（X）を含有するシュリンク剤組成物が用いられている。

第1実施形態によれば、図1に示したように、上記のシュリンク剤組成物を用いたことにより、第1のレジストパターンの楕円形状を忠実に縮小したレジストパターンを形成することができる。

40

なお、本発明において、レジストパターンのパターン形状は楕円に限定されず、例えばラインアンドスペースパターンであってもよく、真円に近いホール形状のコンタクトホールパターンであってもよい。

【0014】

本発明のレジストパターン形成方法は、まず、図1（a）に示すように、支持体1上にレジスト組成物を用いて、楕円形状のホールパターンの第1のレジストパターン2を形成する（工程A）。

次に、図1（b）に示すように、第1のレジストパターン2を被覆するように、前記シ

50

ュリンク剤組成物を塗布し、シュリンク剤組成物層3を形成する。(工程B)。

その後、図1(c)に示すように、前記工程Bで得られた、シュリンク剤組成物に被覆された前記第1のレジストパターン2のホール内壁表面の現像液に対する溶解性を変化させ、現像液不溶性領域2aを形成する(工程C)。

その後、現像を行い、図1(c)の余剰のシュリンク剤組成物は未反応のシュリンク剤組成物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のパターン内壁が厚肉化(シュリンク)されたシュリンクパターンが形成される(工程D)。

【0015】

[工程A]

工程Aは、支持体上に、レジスト組成物を塗布し、レジスト膜を形成し、前記レジスト膜を露光し、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で用いられるレジスト組成物については後述する。

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)))を施すことによりレジスト膜を形成できる。

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。

【0016】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを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。

【0017】

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

【0018】

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。

10

20

30

40

50

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。

10

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-ブチルー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。

20

【0019】

現像は、アルカリ現像プロセスでもよく、有機溶剤系現像プロセスであってもよい。

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。

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。

30

【0020】

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。

本発明においては、後の工程において用いるシュリンク剤組成物に含まれる高分子化合物(X)を好適に作用させる観点から、有機溶剤系現像プロセスであることが好ましい。

【0021】

40

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。

【0022】

[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、シュリンク剤組成物を塗布し、シュリンク剤組成物層3を形成する。

工程Bにおいて、シュリンク剤組成物層3は、図1(b)に示すように、第1のレジス

50

トパターンのホールパターン内壁表面に接するように形成される。これにより、シュリンク剤組成物層中の高分子化合物（X）と、第1のレジストパターンを反応させ、後の工程Cにおいて、第1のレジストパターンのホールパターン内壁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。

工程Bで用いられるシュリンク剤組成物については後述する。

また、シュリンク剤組成物を塗布して形成された層は、現像に用いられる有機溶剤に可溶性を示す。

シュリンク剤組成物の塗布膜厚は、特に限定されない。かかるシュリンク剤組成物の塗布膜厚は、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、0.1～2.0が好ましく、0.3～1.5がより好ましく、0.5～1.0が特に好ましい。

10

【0023】

[工程C]

工程Cは、前記のシュリンク剤組成物中の高分子化合物（X）の作用により前記工程Bで得られた、シュリンク剤組成物に被覆された前記第1のレジストパターンのホールパターン内壁表面に、現像液不溶性領域2aを形成する（図1（c）参照）。

工程Cでは、シュリンク剤組成物を塗布後、シュリンク剤組成物によって被覆されたレジストパターンを加熱する工程を有していてもよく、有していなくてもよいが、加熱する工程を有することが好ましい。加熱工程を有する場合には、不溶な残留溶剤を除去できる。

また、中和性の高分子化合物を含むシュリンク剤組成物を被覆した場合には、シュリンク剤組成物中の塩基と、レジストパターン表面のカルボン酸、水酸基、ラクトン、酸無水物及びエステル等（以下、「カルボン酸等」と記載する。）とが中和し、現像液不溶性領域が形成される。

20

工程Cにおいては、加熱することにより残溶剤の除去をすることができ、レジストパターンの表面での中和反応がより良好に進行すると推察される。

工程Cにおける、加熱の温度及び時間は、用いるレジスト材料の種類、シュリンク剤組成物の種類、及びレジストパターンの縮小量に応じて、適宜選択することができる。加熱の温度は、0℃～200℃が好ましく、より好ましくは、50℃～170℃である。加熱時間は30～300秒間が好ましく、50～120秒間がより好ましく、50～80秒間が特に好ましい。

30

【0024】

本発明においては、前記シュリンク剤組成物が含有する高分子化合物（X）のガラス転移温度（以下、「T_g」と記載することがある。）が100℃以上である。T_gが高い高分子化合物は、構造上自由度が低い構成単位が導入されているため剛直である。このため、シュリンク剤組成物中の高分子化合物（X）自身の分子鎖が絡まることなく、第1のレジストパターン表面と反応するため、シュリンク量の向上に寄与できる。

さらに、T_gが高い高分子化合物は、シュリンク剤組成物層を形成した後の加熱工程において、シュリンク剤組成物層のフローが抑制できる。このため、第1のレジストパターンのパターン形状を忠実に縮小することができる。

【0025】

上記の条件で加熱することにより、シュリンク剤組成物中の高分子化合物（X）が前記第1のレジストパターンのホールパターン内壁表面と反応する。高分子化合物（X）としては中和性の高分子化合物又は架橋性の高分子化合物が挙げられる。

40

【0026】

上記工程Aにおいて、有機溶剤系現像プロセスで第1のレジストパターンを形成した場合、第1のレジストパターン表面には、カルボン酸、水酸基、ラクトン、酸無水物及びエステル等（以下、「カルボン酸等」と記載することがある。）が存在する。

このため、中和性の高分子化合物を含むシュリンク剤組成物を被覆した場合には、レジストパターン表面のカルボン酸等と、中和性の高分子化合物中の塩基との間で中和反応が進行する。これにより、現像液不溶性領域が形成される。

50

また、架橋性の高分子化合物を含むシュリンク剤組成物を被覆した場合には、レジストパターン表面で架橋反応が進行し、架橋構造が形成されるため、レジストパターンのパターン内壁表面を厚肉化することができる。

【0027】

図1(c)において、現像液不溶性領域2aの厚さは、用いるレジスト組成物の各組成(基材成分(A)、酸発生剤成分等)、シュリンク剤組成物の組成、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。

【0028】

[工程D]

工程Dは、前記加熱後、被覆された第1のレジストパターンを現像する工程である。工程Dにより、前記工程Bにおける余剰のシュリンク剤組成物や、未反応であったシュリンク剤組成物を除去する。

工程Dにおいて現像処理を行うことにより、図1(d)に示すように径方向に厚肉化されたレジストパターン(図1(d)に示す、レジストパターン2が現像液不溶性領域2aによって厚肉化されたパターン)が残り、厚肉化されたことによってホールが径方向に縮小(シュリンク)されたパターンが形成される。

【0029】

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。

本発明において現像処理は、アルカリ現像プロセスであっても溶剤現像プロセスであってもよいが、シュリンク剤組成物の除去効率の観点から溶剤現像プロセスであることが好ましい。

【0030】

[有機溶剤]

溶剤現像プロセスに用いる有機溶剤としては、シュリンク剤組成物層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。

【0031】

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。

【0032】

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

10

20

30

40

50

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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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つける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

【0036】

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

10

20

30

40

50

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。

10

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。

20

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。

【0037】

図2に、本発明のレジストパターン形成方法以外の方法によりパターンを縮小した場合の概略工程図を示す。

30

本発明のレジストパターン形成方法以外の方法としては、まず、図2（a）に示すように、支持体1上にレジスト組成物を用いて、楕円形状のホールパターンの第1のレジストパターン2を形成する。

次に、図2（b）に示すように、第1のレジストパターン2を被覆するように、本発明で用いるシュリンク剤以外のシュリンク剤組成物を塗布し、シュリンク剤組成物層3を形成する。

その後、前記工程Bで得られた、本発明で用いるシュリンク剤以外のシュリンク剤組成物に被覆された前記第1のレジストパターンを加熱し、図2（c）に示すように、第1のレジストパターン2のホール内壁表面の現像液に対する溶解性を変化させ、現像液不溶性領域2aを形成する。

40

その後、現像を行い、図2（c）の余剰のシュリンク剤組成物は未反応のシュリンク剤組成物を除去すると、図2（d）に示すように、縮小後のホールは真円に近い円形になってしまう。

このように、本発明のレジストパターン形成方法以外の方法によりパターンを縮小した場合、第1のレジストパターンのパターン形状を忠実に縮小することは困難である。

【0038】

これに対し、本発明のレジストパターン形成方法は、第1のレジストパターンのパターン形状を忠実に縮小したレジストパターンを形成することができる。

【0039】

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。

50

【0040】

<レジスト組成物>

以下、レジストパターンを形成するためのレジスト組成物について説明する。

本発明においてレジスト組成物は、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ることが好ましい。

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

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。

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が、溶剤現像プロセス用であることが好ましい。

【0041】

レジストパターンを形成するために用いるレジスト組成物は、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。

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。

【0042】

<（A）成分>

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、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、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するものである。

また、本発明において（A）成分は、露光により酸を発生するものであってもよい。

【0043】

本発明において、（A）成分は、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。）及び $-SO_2-$ 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。）、を有する高分子化合物（A1）を含んでいることが好ましい。

【0044】

（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（ $-SO_3H$ ）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。

【0045】

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。

【0046】

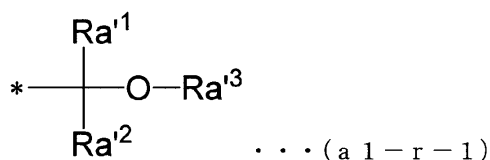
10

20

30

40

【化 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。]

10

【0047】

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。

【0048】

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。

20

【0049】

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、テトラシクロデカン等が挙げられる。

30

【0050】

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。

40

【0051】

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。

【0052】

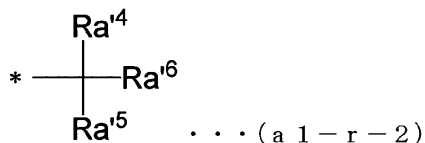
上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般

50

式 (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基が挙げられる (下記式 (a 1 - 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)。

【0053】

【化 2】



10

[一般式 (a 1 - r - 2) 中、 $\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 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。]

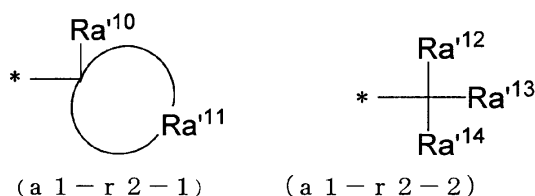
【0054】

$\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 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 (a 1 - r 2 - 1) で表される基が挙げられる。

一方、 $\text{Ra}'^4 \sim \text{Ra}'^6$ 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 (a 1 - r 2 - 2) で表される基が挙げられる。

【0055】

【化 3】



20

[一般式 (a 1 - r 2 - 1) 又は (a 1 - r 2 - 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、 $\text{Ra}'^{12} \sim \text{Ra}'^{14}$ 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。]

30

【0056】

一般式 (a 1 - r 2 - 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 (a 1 - 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 (a 1 - r 2 - 1) 中、 Ra'^{11} が構成する脂肪族環式基は、一般式 (a 1 - 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。

【0057】

一般式 (a 1 - r 2 - 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 (a 1 - 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。

40

一般式 (a 1 - r 2 - 2) 中、 Ra'^{13} は、一般式 (a 1 - 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。

【0058】

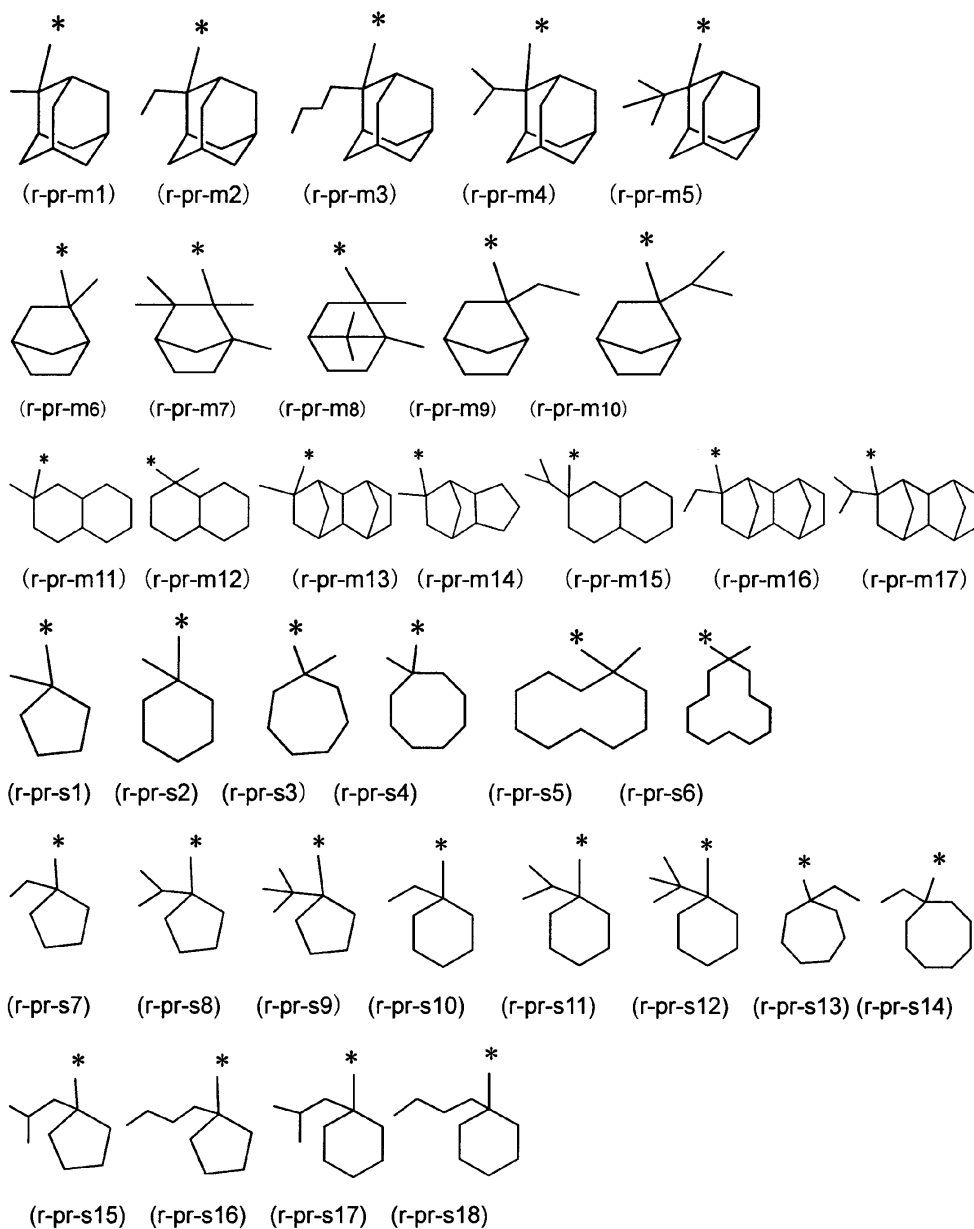
前記一般式 (a 1 - r 2 - 1) で表される基の具体例を以下に挙げる。以下の式中、「

50

*」は結合手を示す。

【 0 0 5 9 】

【 化 4 】



10

20

30

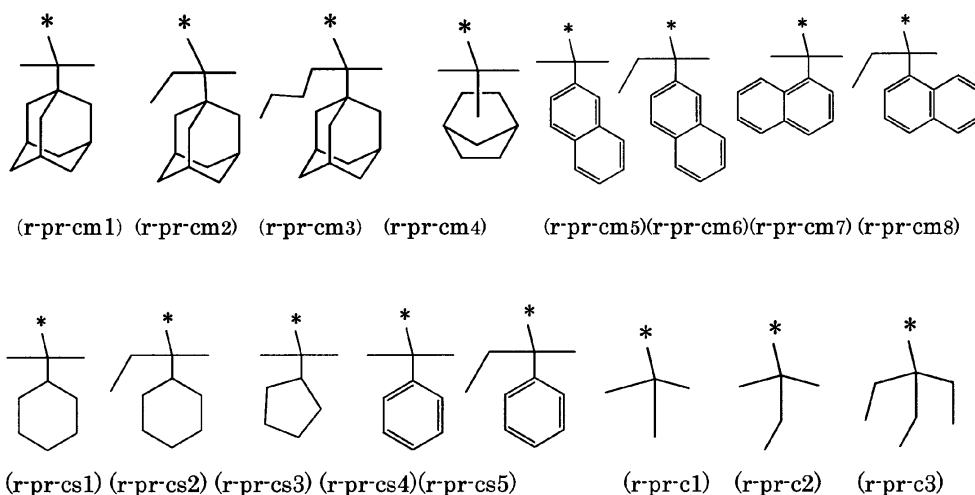
【 0 0 6 0 】

前記一般式 (a 1 - r 2 - 2) で表される基の具体例を以下に挙げる。

【 0 0 6 1 】

40

【化 5】



10

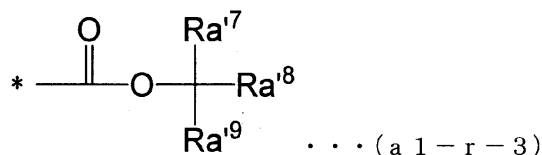
【0062】

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

【0063】

【化 6】



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

30

【0064】

一般式 (a1-r-3) 中、 $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$ 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。

【0065】

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一 $\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 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。

40

【0066】

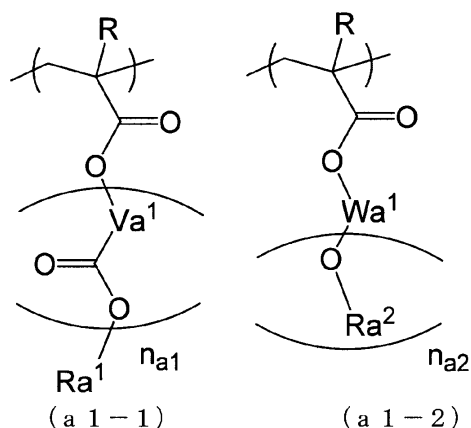
構成単位 (a1) としては、上記のなかでも、 α 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

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。

【0067】

50

【化 7】



10

〔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。Va¹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0～2であり、Ra¹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。Wa¹はn_{a2}+1価の炭化水素基であり、n_{a2}は1～3であり、Ra²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。〕

20

【0068】

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。

30

Va¹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。Va¹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Va¹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。

【0069】

40

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 $[-\text{CH}_2-]$ 、エチレン基 $[-(\text{CH}_2)_2-]$ 、トリメチレン基 $[-(\text{CH}_2)_3-]$ 、テトラメチレン基 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 、ペンタメチレン基 $[-(\text{CH}_2)_5-]$ 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、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}$

50

(CH_3)—、— $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ —、— $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2$ —、— $\text{C}(\text{H}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ —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。

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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。

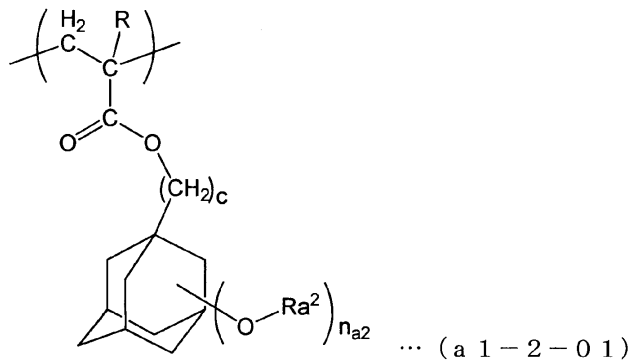
前記 $n_{a2} + 1$ 価は、2～4価が好ましく、2又は3価がより好ましい。

【0073】

前記一般式（a 1－2）で表される構成単位としては、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 0 7 4】

【化 8】



10

【0 0 7 5】

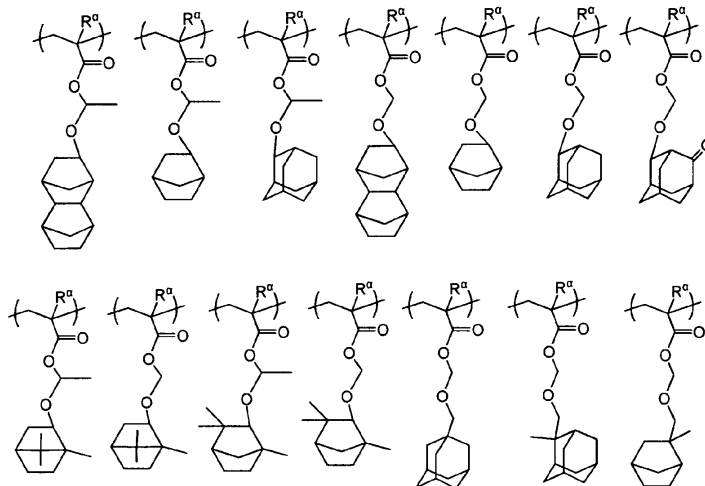
一般式（a 1－2－0 1）中、 Ra^2 は上記一般式（a 1－r－1）または（a 1－r－3）で表される酸解離性基である。 n_{a2} は 1～3 の整数であり、1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。 c は 0～3 の整数であり、0 又は 1 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。 R は前記と同じである。

20

以下に上記一般式（a 1－1）又は（a 1－2）で表される構成単位的具体例を示す。以下の各式中、 R^a は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0 0 7 6】

【化 9】

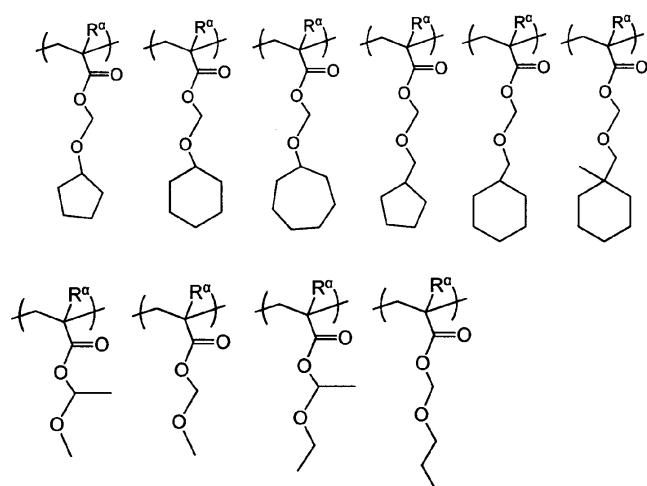


30

【0 0 7 7】

40

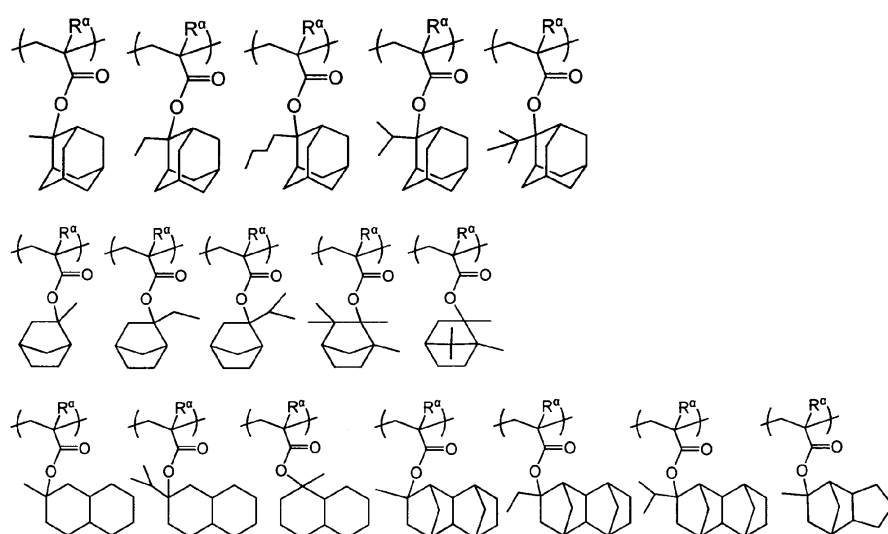
【化 1 0】



10

【 0 0 7 8】

【化 1 1】

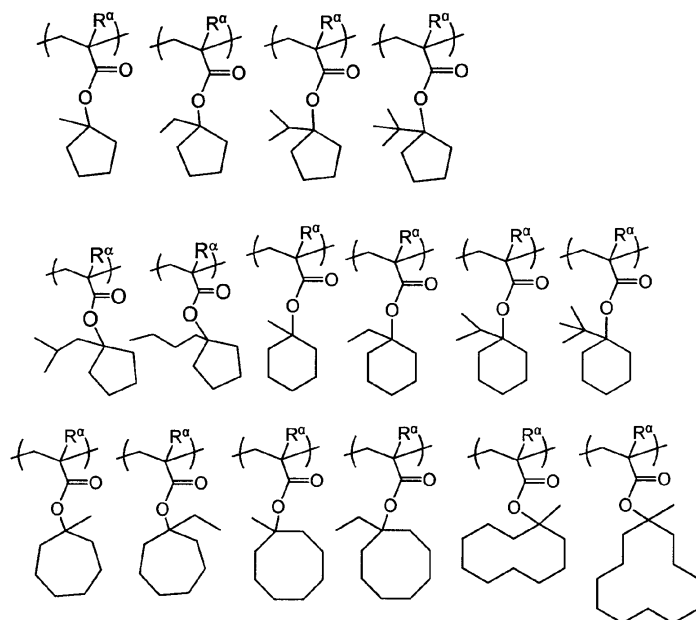


20

30

【 0 0 7 9】

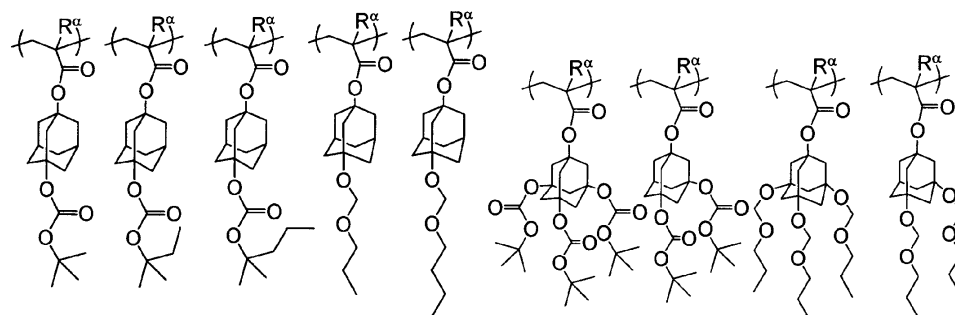
【化 1 2】



10

【0080】

【化 1 3】



20

30

【0081】

(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。

【0082】

(構成単位 (a 2))

構成単位 (a 2) は、 $-\text{SO}_2-$ 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。

40

構成単位 (a 2) の $-\text{SO}_2-$ 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 (a 1) がその構造中に $-\text{SO}_2-$ 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 (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。

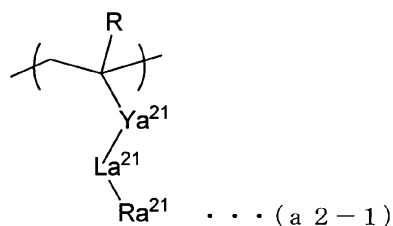
【0083】

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。

50

【0084】

【化14】



〔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、 $\text{Y}^{\text{a}^{21}}$ は単結合または2価の連結基であり、 $\text{L}^{\text{a}^{21}}$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}')$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONHCO}-$ 又は $-\text{CONHCS}-$ であり、 R' は水素原子またはメチル基を示す。ただし $\text{L}^{\text{a}^{21}}$ が $-\text{O}-$ の場合、 $\text{Y}^{\text{a}^{21}}$ は $-\text{CO}-$ にはならない。 $\text{R}^{\text{a}^{21}}$ は $-\text{SO}_2-$ 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。〕

【0085】

$\text{Y}^{\text{a}^{21}}$ 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。

【0086】

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 V^{a^1} で例示した基が挙げられる。

【0087】

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。

【0088】

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 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。

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、*i*s*o*-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。

【0089】

10

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。

20

【0090】

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。

【0091】

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。

30

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。

40

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、

50

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 $-[Y^{2\ 1}-C(=O)-O]_m-Y^{2\ 2}-$ 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 $-[Y^{2\ 1}-C(=O)-O]_m-Y^{2\ 2}-$ で表される基としては、式 $-Y^{2\ 1}-C(=O)-O-Y^{2\ 2}-$ 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。

10

【0092】

本実施形態において、 $Y^{a\ 2\ 1}$ 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。

【0093】

前記一般式(a2-1)中、 $R^{a\ 2\ 1}$ 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。

【0094】

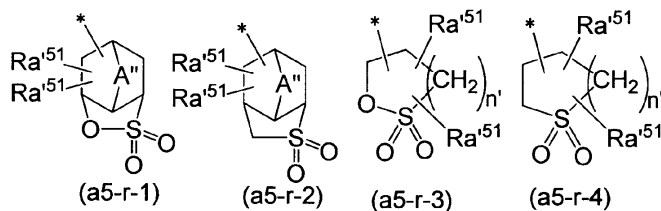
「 $-SO_2-$ 含有環式基」とは、その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 $-SO_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に $-SO_2-$ を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 $-SO_2-$ 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

$-SO_2-$ 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。

30

【0095】

【化15】



40

[式中、 $R^{a\ 5\ 1}$ 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、 n' は0～2の整数である。]

【0096】

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。 $R^{a\ 5\ 1}$ 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

50

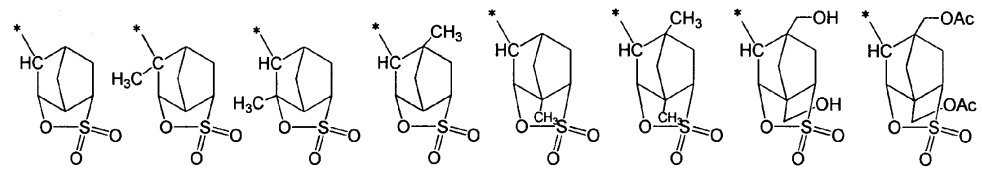
の $R a^{21}$ と同様である。

【0097】

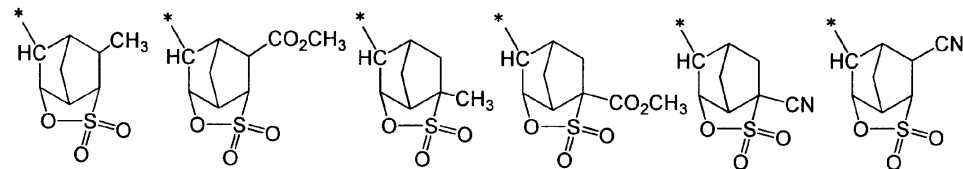
下記に一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

【0098】

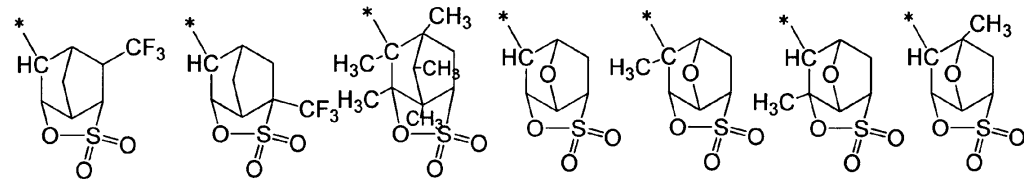
【化16】



(r-sl-1-1) (r-sl-1-2) (r-sl-1-3) (r-sl-1-4) (r-sl-1-5) (r-sl-1-6) (r-sl-1-7) (r-sl-1-8)



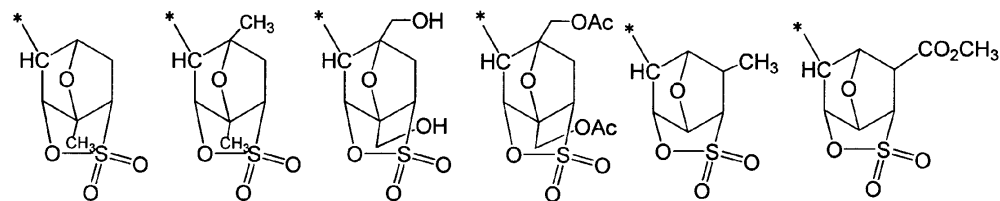
(r-sl-1-9) (r-sl-1-10) (r-sl-1-11) (r-sl-1-12) (r-sl-1-13) (r-sl-1-14)



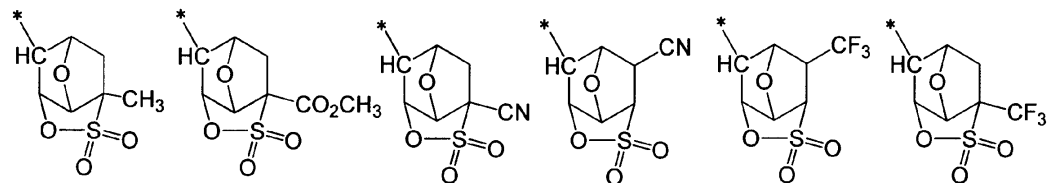
(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

【0099】

【化17】



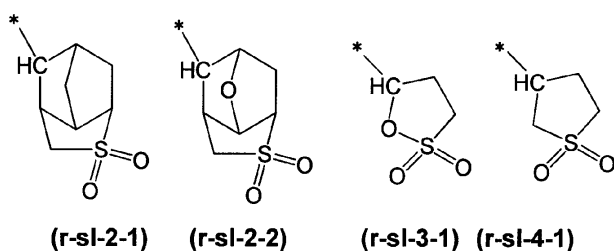
(r-sl-1-22) (r-sl-1-23) (r-sl-1-24) (r-sl-1-25) (r-sl-1-26) (r-sl-1-27)



(r-sl-1-28) (r-sl-1-29) (r-sl-1-30) (r-sl-1-31) (r-sl-1-32) (r-sl-1-33)

【0100】

【化 1 8】



10

【0101】

本実施形態において、構成単位 (a 2) が $-\text{SO}_2-$ 含有環式基を含む場合、上記の中でも、前記一般式 (a 5-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。

【0102】

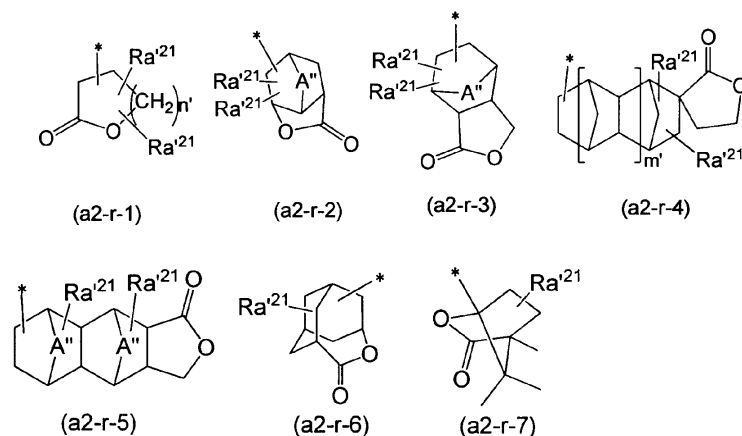
「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ を含む環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

20

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 (a 2-r-1) ~ (a 2-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。

【0103】

【化 1 9】



30

[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、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、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 の整数であり、 m' は 0 または 1 である。]

【0104】

前記一般式 (a 2-r-1) ~ (a 2-r-7) 中、 A'' は、酸素原子 ($-\text{O}-$) もしくは硫黄原子 ($-\text{S}-$) 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

40

50

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。R^{a'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。

R^{a'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。

R^{a'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。

10

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。

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。

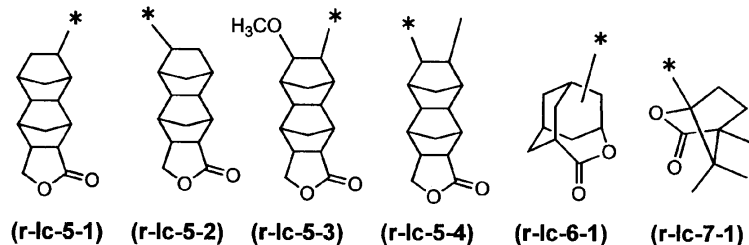
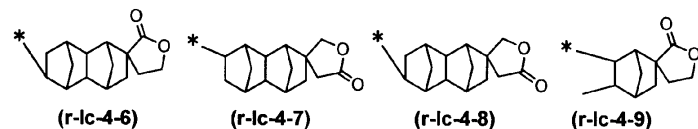
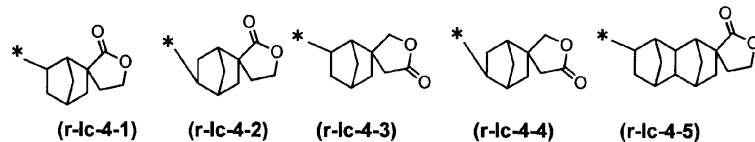
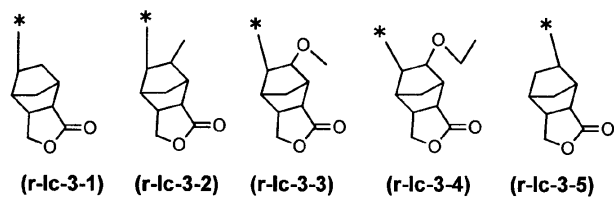
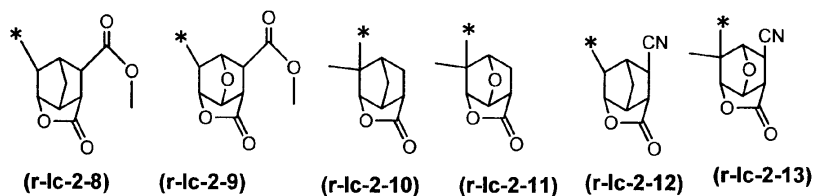
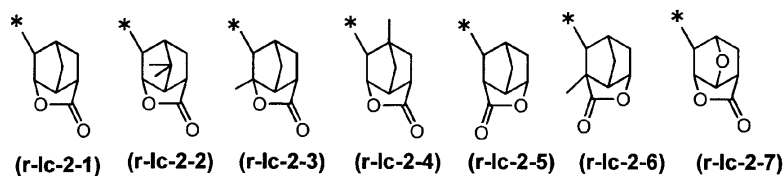
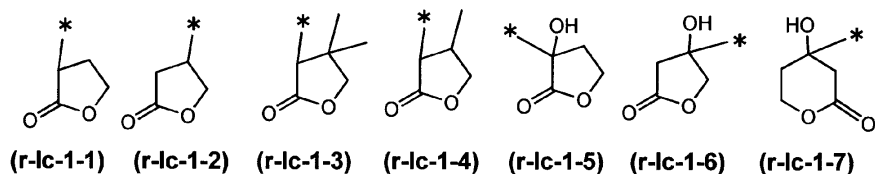
20

【0105】

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。

【0106】

【化 20】



【0107】

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。

【0108】

「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

10

20

30

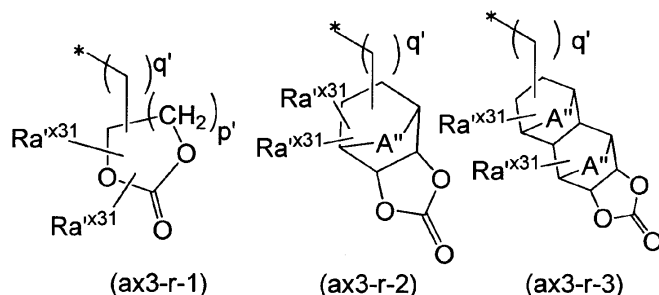
40

50

れる基が挙げられる。

【0109】

【化21】



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。 p' は、0～3の整数である。]

【0110】

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。

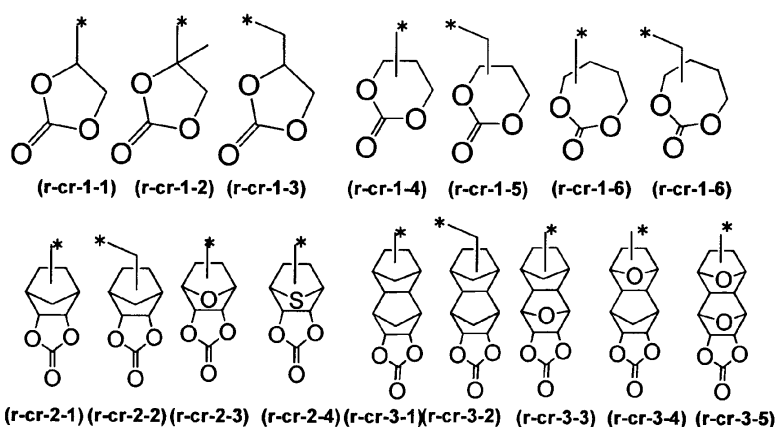
【0111】

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。

【0112】

【化22】

30



40

【0113】

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個以上除いた基が好適なものとして挙げられる。

50

【0114】

(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。

【0115】

(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。

10

【0116】

(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。

20

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

30

【0117】

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。

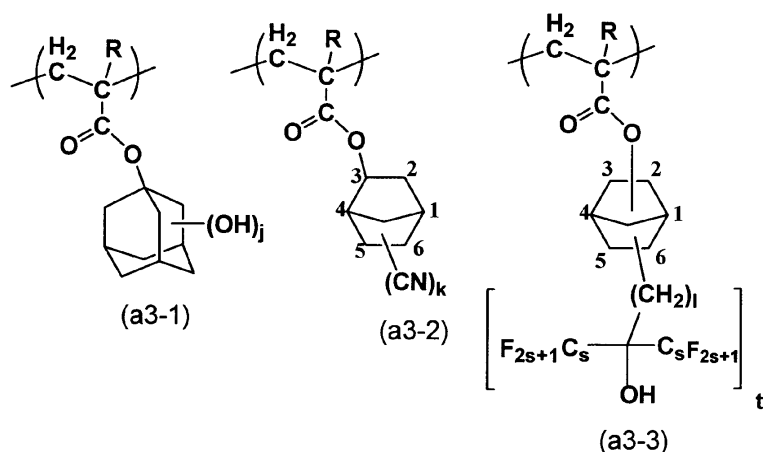
構成単位(a3)としては、α位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

40

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。

【0118】

【化 2 3】



10

〔一般式 (a 3-1) ~ (a 3-3) 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。〕

【0119】

20

一般式 (a 3-1) ~ (a 3-3) 中、R に関する説明は前記同様である。

一般式 (a 3-1) 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。

【0120】

一般式 (a 3-2) 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。

30

一般式 (a 3-3) 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。

【0121】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 3) は 1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。

(A 1) 成分中、構成単位 (a 3) の割合は、当該樹脂成分 (A 1) 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。

40

構成単位 (a 3) の割合を下限値以上とすることにより、構成単位 (a 3) 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。

【0122】

(構成単位 (a 4))

構成単位 (a 4) は、酸非解離性環式基を含む構成単位である。(A 1) 成分が構成単位 (a 4) 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、(A 1) 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 (a 4) 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

50

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。

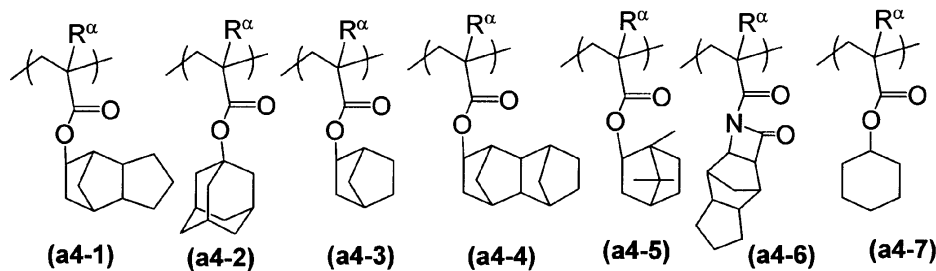
構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r F エキシマレーザー用、K r F エキシマレーザー用（好ましくはA r F エキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデシル基、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 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4-1) ～ (a 4-7) 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。

【0123】

【化24】



[式 (a 4-1) ～ (a 4-7) 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。]

【0124】

(A 1) 成分が含有する構成単位 (a 4) 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 (a 4) を (A 1) 成分に含有させる際、構成単位 (a 4) の割合は、(A 1) 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。

【0125】

(A 1) 成分は、(a 1) 及び (a 2) を有する共重合体であることが好ましい。

【0126】

(A 1) 成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、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、(A 1) 成分には、上記重合の際に、たとえば $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ のような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入してもよい。このように、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基が導入された共重合体は、現像欠陥の低減やLER (ラインエッジラフネス：ライン側壁の不均一な凹凸) の低減に有効である。

【0127】

本実施形態において、(A 1) 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。

【0128】

(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、リソグラフィ特性がより向上する。

【0129】

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。

【0130】

<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。

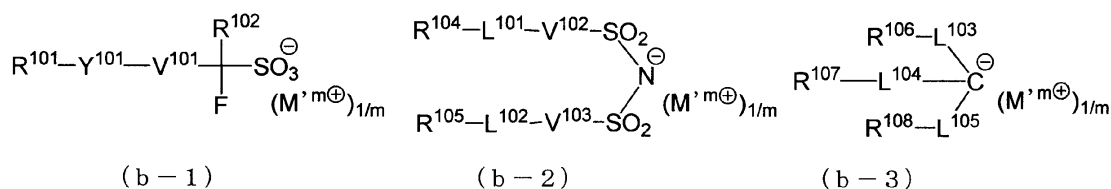
このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。なかでも、オニウム塩系酸発生剤を用いるのが好ましい。

【0131】

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。

【0132】

【化25】



[一般式(b-1)～(b-3)中、 R^{101} 、 $R^{104} \sim R^{108}$ 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。 $R^{106} \sim R^{107}$ 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。 $V^{101} \sim V^{103}$ 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。 $L^{101} \sim L^{102}$ はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。 $L^{103} \sim L^{105}$ 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。]

【0133】

{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。

【0134】

(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。

10

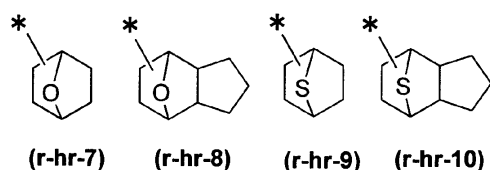
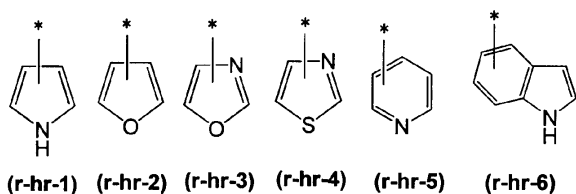
R^{101} における環状の脂肪族炭化水素基は、前記一般式 (a1-1) の Va^1 における2価の脂肪族炭化水素基で挙げたモノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基が挙げられ、アダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。

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-SO₂-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。

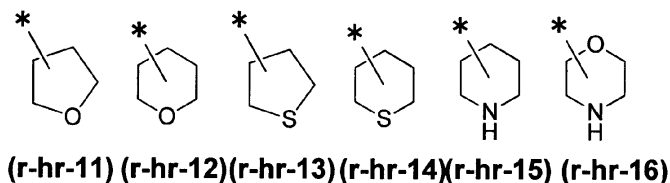
20

【0135】

【化26】



30



40

【0136】

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。

50

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。

【0137】

(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。

10

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。

20

【0138】

(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。

【0139】

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。

30

【0140】

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-SO₂-含有環式基などが好ましい。

40

【0141】

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。

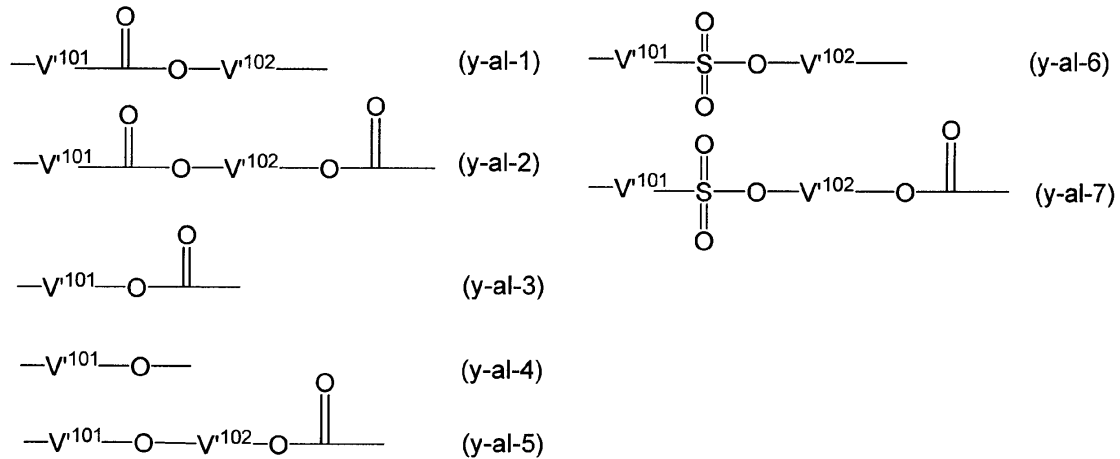
酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子(エーテル結合: -O-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、オキシカルボニル基(-O-C(=O)-)、アミド結合(-C(=O)-NH-)、カルボニル基(-C(=O)-)、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基; 該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせ

50

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。

【0142】

【化27】



[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。]

【0143】

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。

【0144】

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、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。

【0145】

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。

【0146】

一般式 (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

10

20

30

40

50

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。

【0147】

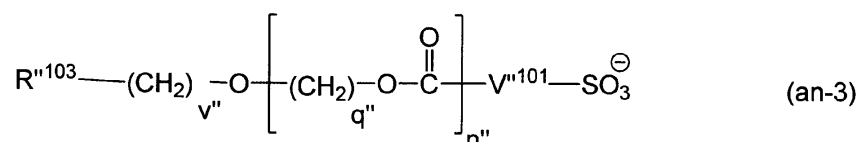
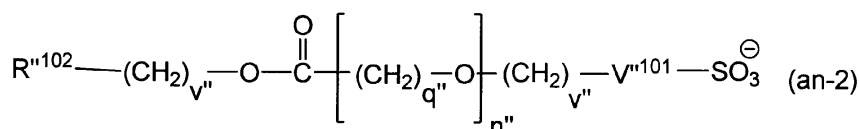
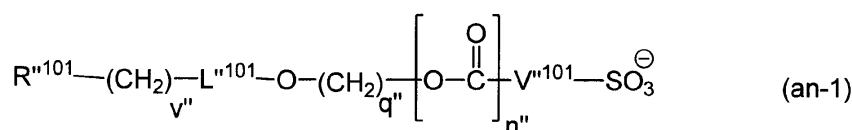
一般式(b-1)中、R¹⁰²は、フッ素原子または炭素数1～5のフッ素化アルキル基である。R¹⁰²は、フッ素原子または炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

【0148】

一般(b-1)成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、Y¹⁰¹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；Y¹⁰¹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。

【0149】

【化28】



[式中、R¹⁰¹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；R¹⁰²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-SO₂-含有環式基であり；R¹⁰³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；V¹⁰¹は、フッ素化アルキレン基であり；L¹⁰¹は、-C(=O)-又は-SO₂-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。]

【0150】

R¹⁰¹、R¹⁰²およびR¹⁰³の置換基を有していてもよい脂肪族環式基は、前記R¹⁰¹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、R¹⁰¹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。

【0151】

R¹⁰³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R¹⁰¹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、R¹⁰¹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。

【0152】

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。

【0153】

・(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。

10

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きほど、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。

20

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、 $L^{101} \sim L^{102}$ は、それぞれ独立に単結合又は酸素原子である。

30

【0154】

・(b-3)成分のアニオン部

一般式(b-3)中、 $R^{106} \sim R^{108}$ 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。

$L^{103} \sim L^{105}$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。

【0155】

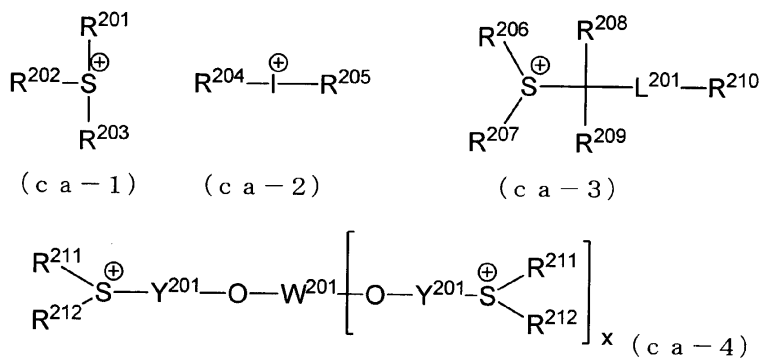
{カチオン部}

40

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。

【0156】

【化 2 9】



10

〔一般式 (ca-1) ~ (ca-4) 中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 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、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ 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。 $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ 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 $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり、 L^{201} は $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 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。〕

20

【0157】

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

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

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

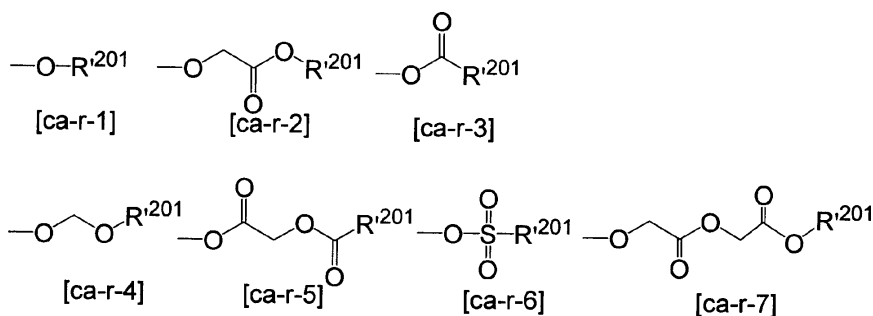
$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{210} \sim \text{R}^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリール基、アリールチオ基、下記一般式 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) でそれぞれ表される基が挙げられる。

30

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。

【0158】

【化 3 0】



40

〔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。〕

50

【0159】

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。

【0160】

$R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ 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。

【0161】

$R^{208} \sim R^{209}$ 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。

【0162】

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 R^{a21} 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。

【0163】

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。

【0164】

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

10

20

30

40

50

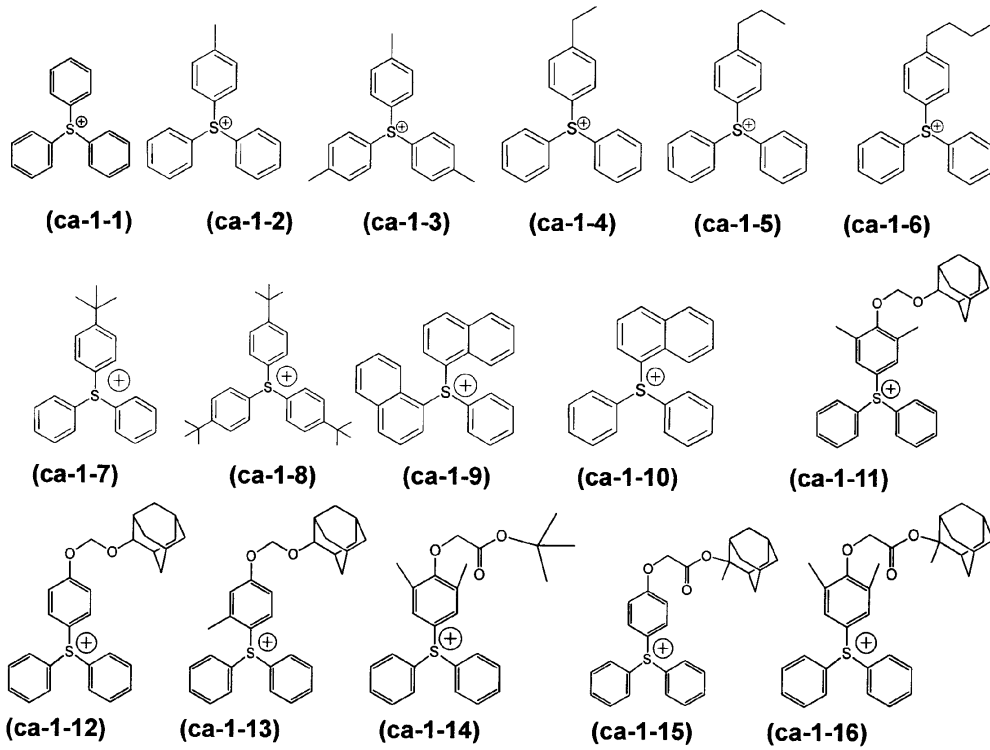
げられる。W²⁰¹における3価の連結基としては、アリーレン基に2個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

【0165】

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

【0166】

【化31】



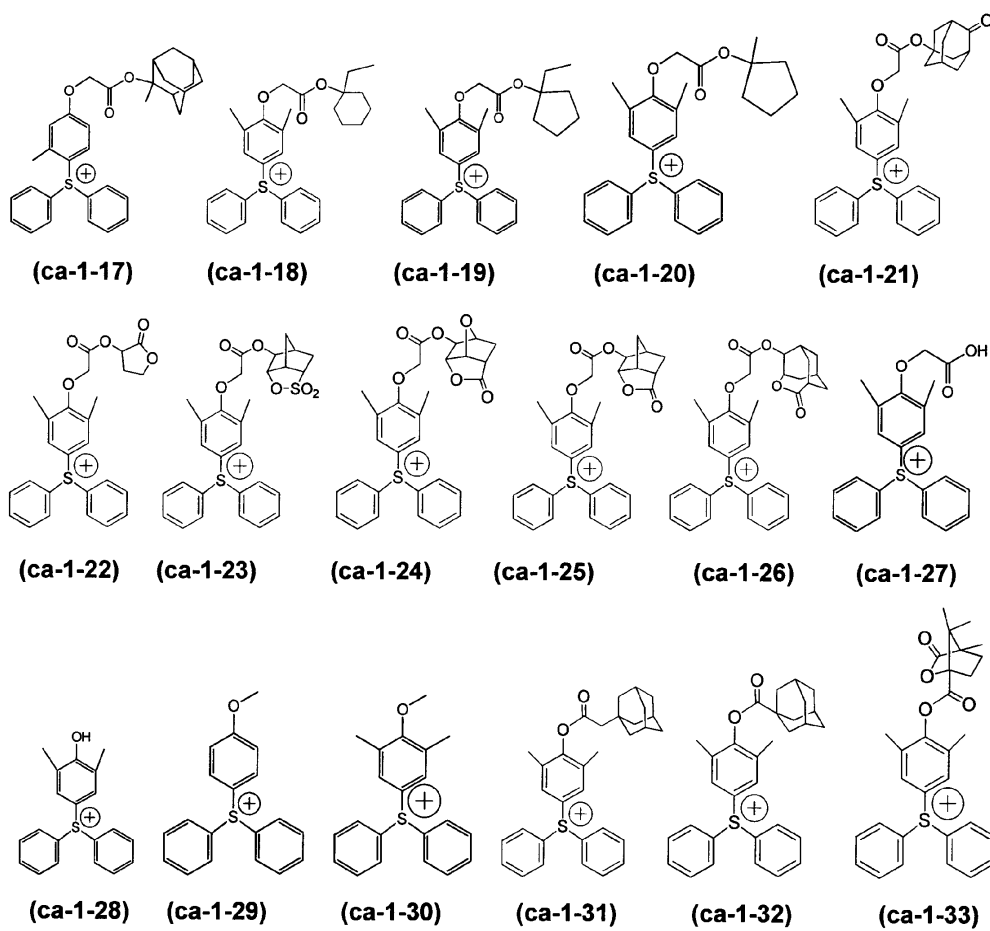
【0167】

10

20

30

【化 3 2】

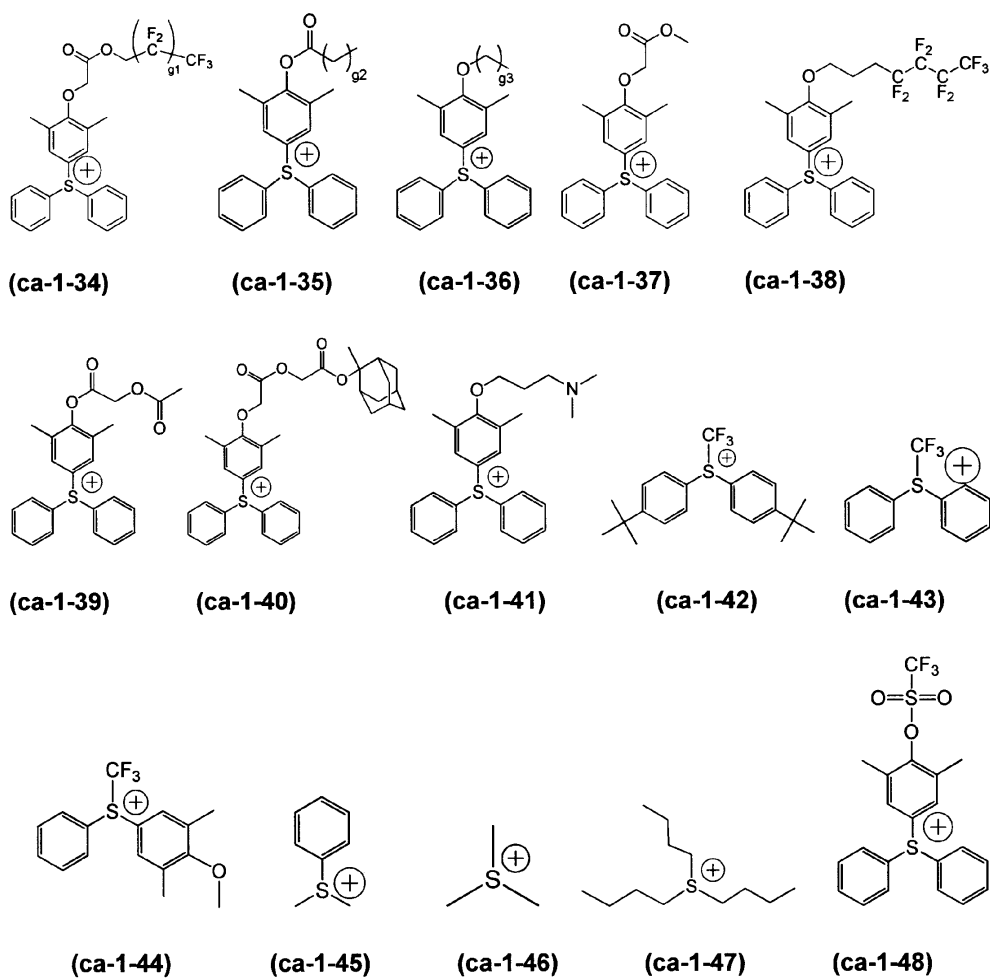


10

20

【 0 1 6 8 】

【化 3 3】



〔式 (ca-1-34) ~ (ca-1-36) 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。〕

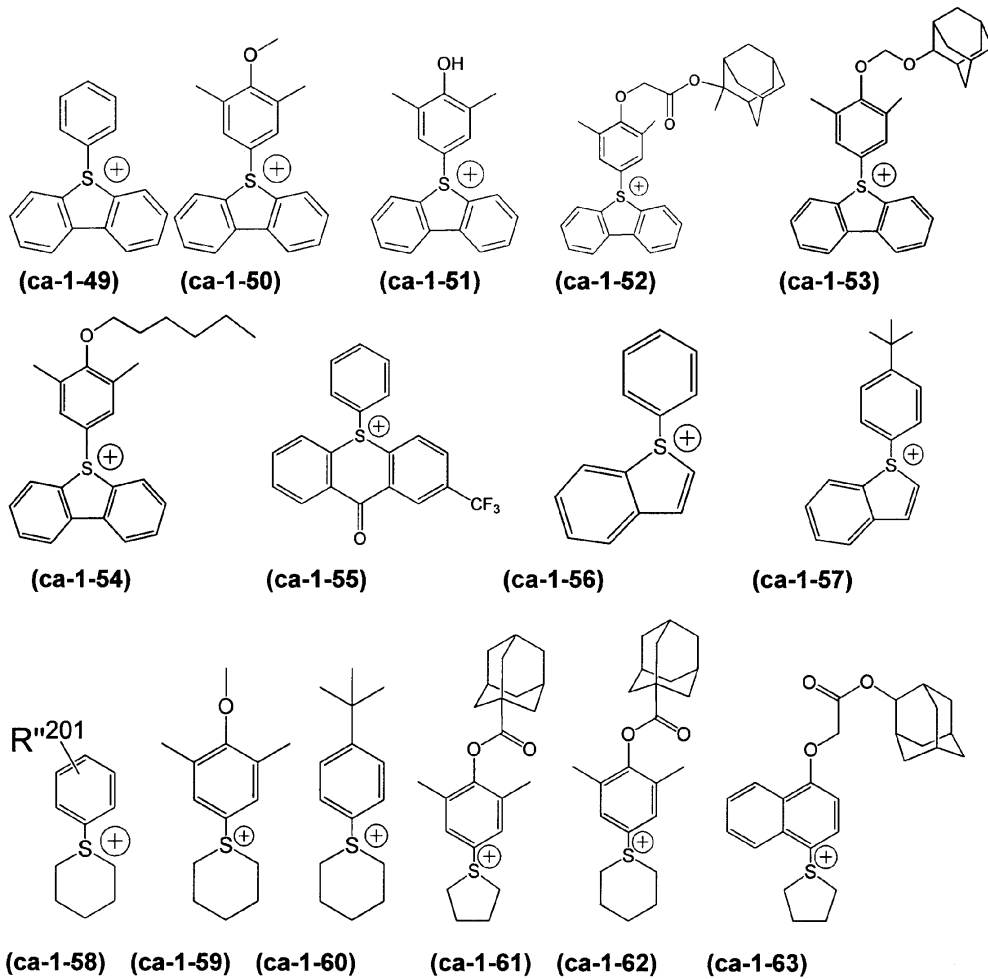
【0169】

10

20

30

【化 3 4】



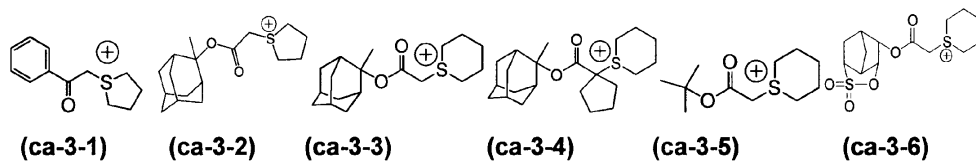
〔式 (ca-1-58) 中、 R^{201} は水素原子又は置換基であって、置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。〕

【0170】

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。

【0171】

【化 3 5】

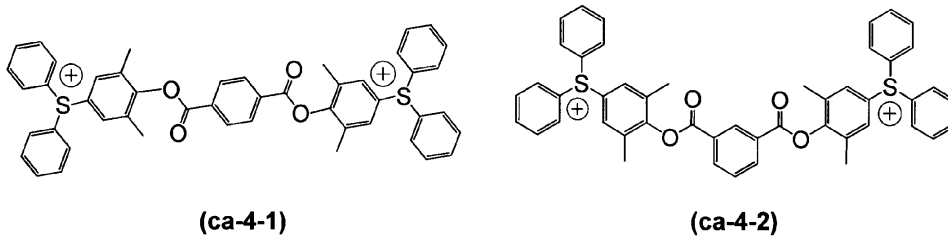


【0172】

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。

【0173】

【化 3 6】



10

【0174】

(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。

【0175】

<塩基性化合物成分；(D) 成分>

20

本発明においてレジスト組成物は、(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。

【0176】

[(D1) 成分]

30

(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。

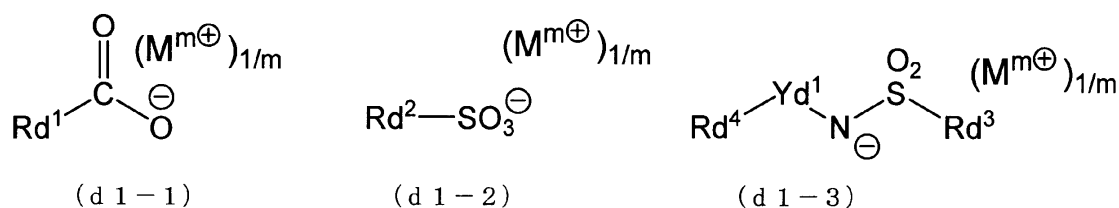
(D1) 成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式 (d1-1) で表される化合物（以下「(d1-1) 成分」という。）、下記一般式 (d1-2) で表される化合物（以下「(d1-2) 成分」という。）及び下記一般式 (d1-3) で表される化合物（以下「(d1-3) 成分」という。）からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物が好ましい。

(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。

40

【0177】

【化 3 7】



10

[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(d 1-2)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。 $\text{M}^{\text{m}+}$ はそれぞれ独立にm価の有機カチオンである。]

【0178】

{(d 1-1)成分}

・アニオン部

式(d 1-1)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。

20

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。

30

【0179】

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。

40

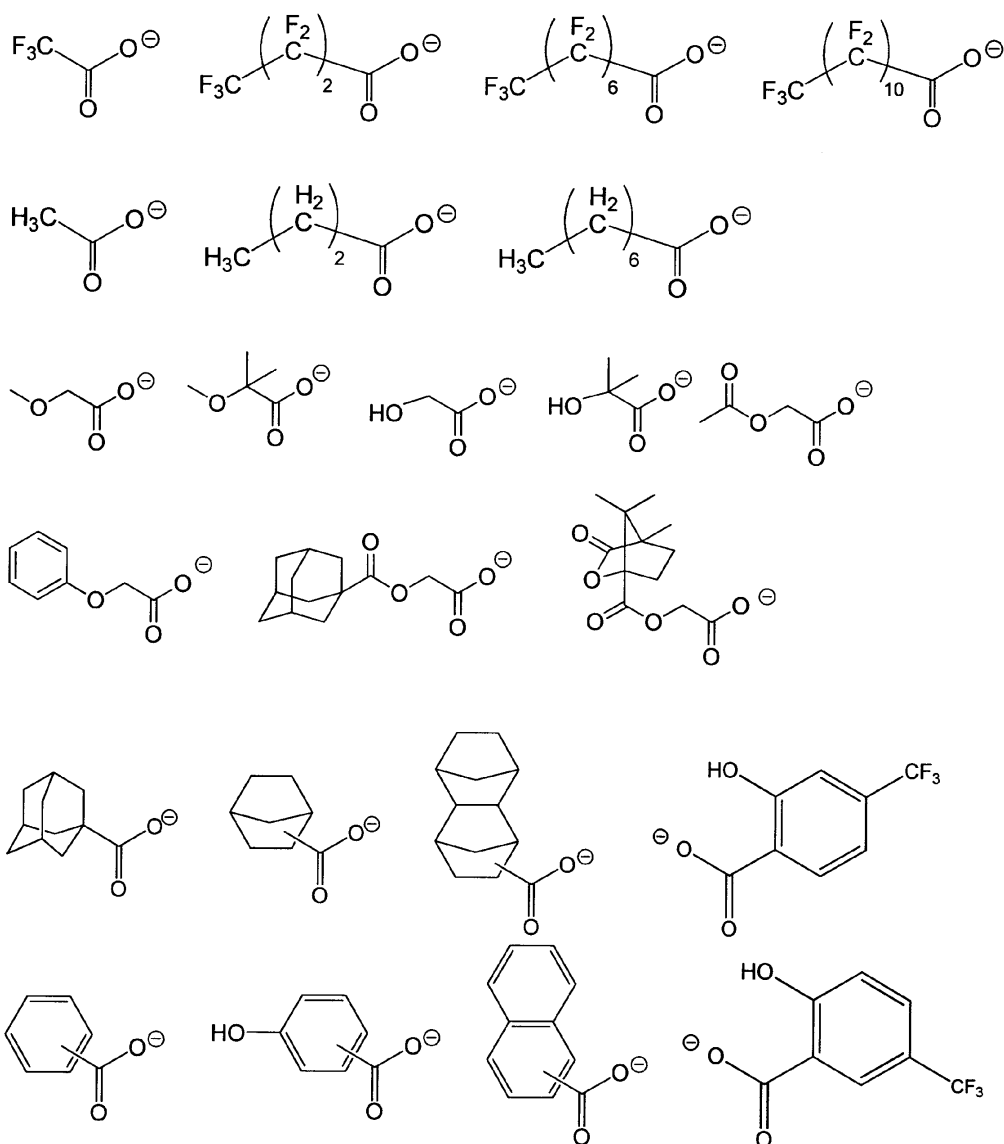
Rd^1 としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基（直鎖状のパーフルオロアルキル基）であることが好ましい。

【0180】

以下に(d 1-1)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0181】

【化 3 8】



10

20

30

【0182】

・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。

(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。

40

【0183】

{ (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^{101} 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 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、(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。

50

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。

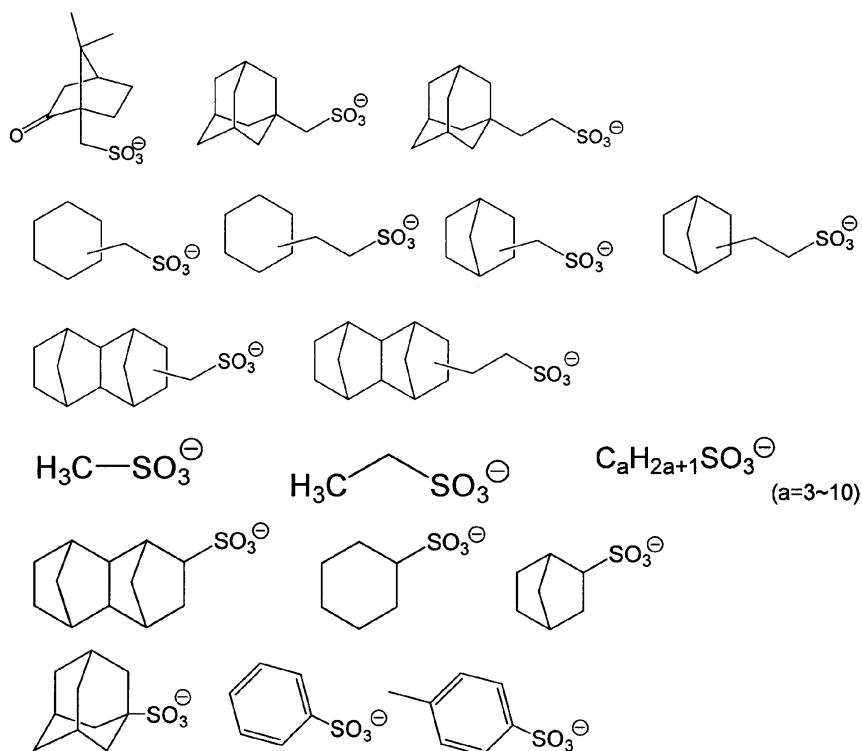
Rd^2 の炭化水素基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式（d1-1）の Rd^1 における炭化水素基（芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基）が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【0184】

以下に（d1-2）成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0185】

【化39】



【0186】

・カチオン部

式（d1-2）中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式（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用いてもよい。

【0187】

{（d1-3）成分}

・アニオン部

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。

【0188】

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、

10

20

30

40

50

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。

【0189】

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。

【0190】

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。

【0191】

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。

【0192】

以下に(d1-3)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

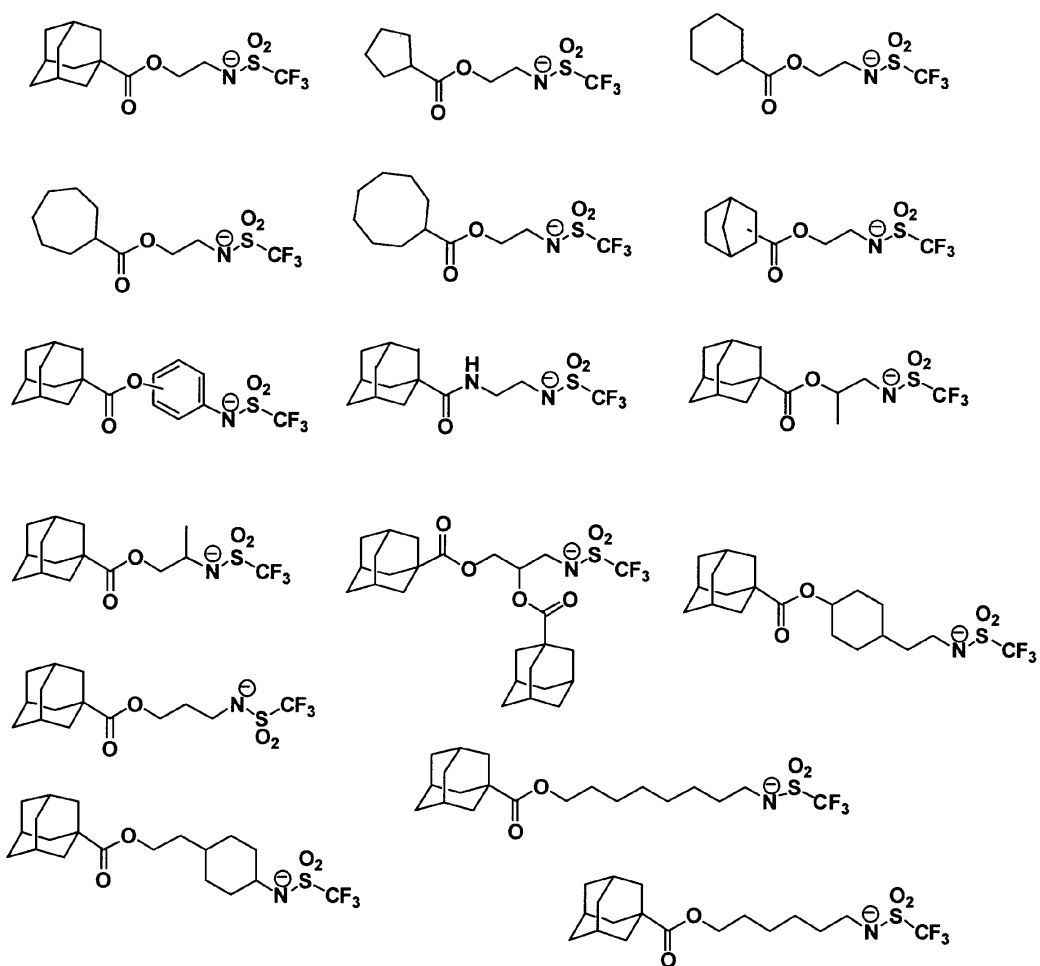
【0193】

10

20

30

【化 4 0】



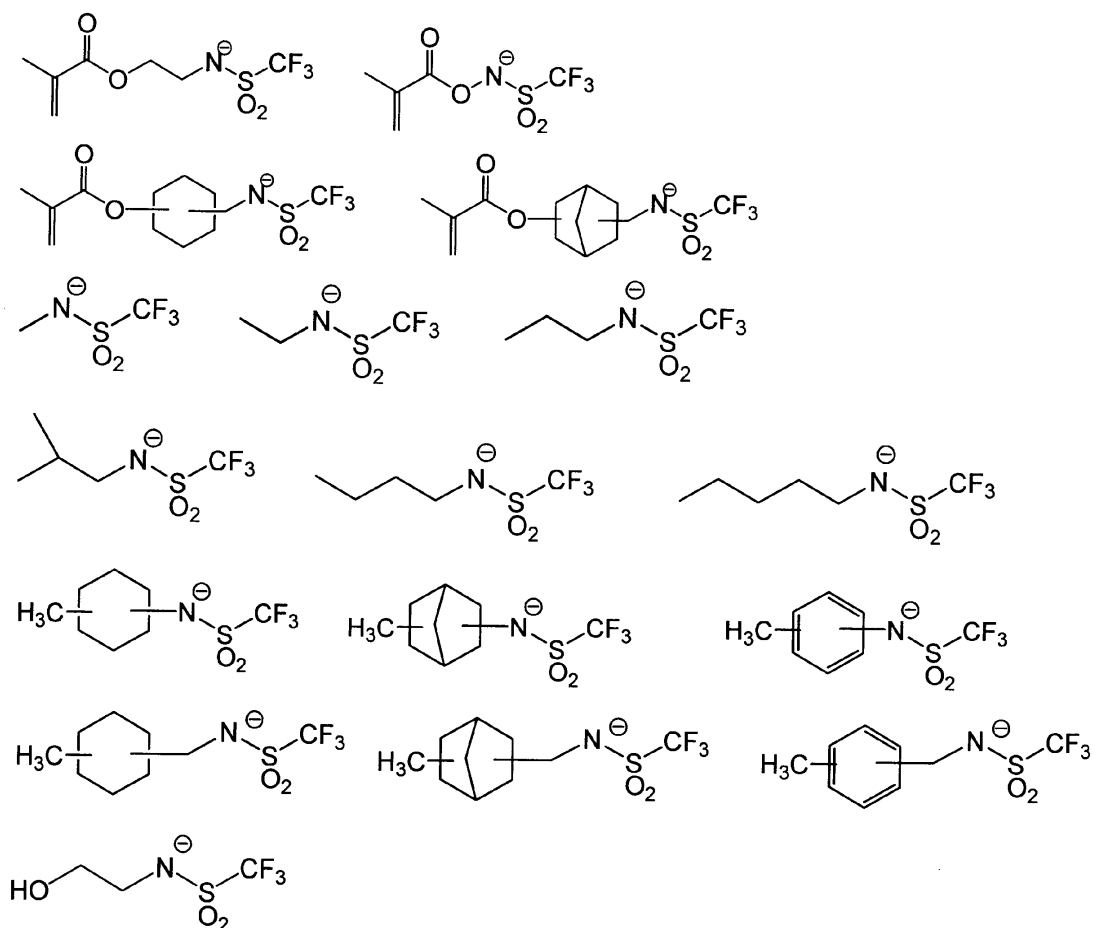
【 0 1 9 4】

10

20

30

【化 4 1】



10

20

【0195】

・カチオン部

式(d1-3)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(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用いてもよい。

【0196】

(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用いてもよい。

(D1)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。

(D1)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。

【0197】

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。

【0198】

(D1)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

30

40

50

0 質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限值以上であると、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。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。

【0199】

(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-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、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。

【0200】

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。

【0201】

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-メトキシエトキシメトキシ) 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。

【0202】

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。

【0203】

(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。

【0204】

(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。

本発明においてレジスト組成物が(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。上記範囲の下限值以上であると、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。

【0205】

[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。

【0206】

[(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。

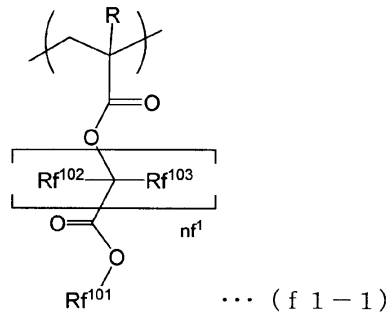
(F)成分としては、例えば、特開2010-002870号公報、特開2010-032994号公報、特開2010-277043号公報、特開2011-13569号公報、特開2011-128226号公報、に記載の含フッ素高分子化合物を用いることができる。

(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(

f 1-1) 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一般式 (a 1-2-0 1) で表される構成単位が好ましい。

【0207】

【化42】



10

[一般式 (f 1-1) 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。R f¹⁰² および R f¹⁰³ 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、R f¹⁰² および R f¹⁰³ は同じであっても異なってもよい。n f¹ は 1~5 の整数であり、R f¹⁰¹ はフッ素原子を含む有機基である。]

20

【0208】

一般式 (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。

一般式 (f 1-1) 中、R f¹⁰² および R f¹⁰³ 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。R f¹⁰² および R f¹⁰³ 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。R f¹⁰² および R f¹⁰³ 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 R f¹⁰² および R f¹⁰³ 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

一般式 (f 1-1) 中、n f¹ 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。

【0209】

一般式 (f 1-1) 中、R f¹⁰¹ 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。

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、R f¹⁰¹ 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、-CH₂-CF₃、-CH₂-CF₂-CF₃、-CH(CF₃)₂、-CH₂-CH₂-CF₃、-CH₂-CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃ が最も好ましい。

50

【0210】

(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(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。

【0211】

(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。

10

(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。

【0212】

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。

【0213】

[(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。

20

(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、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。

30

40

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

50

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。

【0214】

<シュリンク剤組成物>

本発明に用いるシュリンク剤組成物について説明する。

10

本発明に用いるシュリンク剤組成物は、第1のレジストパターンと反応し、該第1のレジストパターン表面に現像液不溶性領域を形成することができるものであって、ガラス転移温度が100℃以上の高分子化合物(X)を含有する。

高分子化合物(X)は、第1のレジストパターン表面との間で中和反応又は架橋反応することにより、第1のレジストパターン表面を厚肉化することができる高分子化合物である。このため、高分子化合物(X)としては中和性の高分子化合物又は架橋性の高分子化合物が挙げられる。

さらに、本発明においては、高分子化合物(X)のガラス転移温度が100℃以上である。このため、前述の[工程C]における加熱時に、第1のレジストパターン表面との間で中和反応又は架橋反応が進行した領域のシュリンク剤組成物のフローが抑制されと考えられる。このため、第1のレジストパターンのパターン形状を忠実に縮小することができる。

20

【0215】

本発明において、高分子化合物(X)のガラス転移温度は、105℃以上が好ましく、110℃以上がより好ましい。

また、高分子化合物(X)のガラス転移温度の上限値は特に限定されないが、200℃以下が好ましく、180℃以下がより好ましく160℃以下が特に好ましい。

【0216】

高分子化合物(X)のガラス転移温度は、共重合する構成単位の種類等によって適宜調整することができる。

30

【0217】

本発明において、高分子化合物(X)は、中和性の高分子化合物(以下、「高分子化合物(XN)」)と記載することがある。)又は架橋性の高分子化合物(以下、「高分子化合物(XC)」)と記載することがある、)が好ましい。

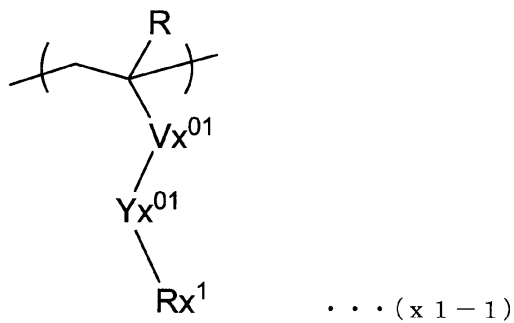
【0218】

[高分子化合物(XN)]

高分子化合物(XN)は、ガラス転移温度が100℃以上の高分子化合物であって、下記一般式(x1-1)で表される構成単位(x1)を有することが好ましい。

【0219】

【化 4 3】



10

〔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る。V x^{01} は、エーテル結合若しくはアミド結合を有する2価の炭化水素基、又は2価の芳香族炭化水素基、Y x^{01} は単結合又は2価の連結基、R x^1 は窒素原子を有する置換基を示す。〕

【0220】

〔R〕

一般式 (x1-1) 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る。

20

Rにおける炭素数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。

30

【0221】

〔V x^{01} 〕

一般式 (x1-1) 中、V x^{01} は、エーテル結合若しくはアミド結合を有する2価の炭化水素基、又は2価の芳香族炭化水素基である。

V x^{01} におけるエーテル結合若しくはアミド結合を有する2価の炭化水素基としては、前述の一般式 (a1-1) 中のV a^1 におけるエーテル結合若しくはアミド結合を有してもよい2価の炭化水素基の説明と同様である。

V x^{01} における2価の芳香族炭化水素基としては、前述の式 (a1-1) のV a^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。

40

【0222】

〔Y x^{01} 〕

一般式 (x1-1) 中、Y x^{01} は単結合又は2価の連結基である、Y x^{01} における2価の連結基の説明としては、前述の一般式 (a2-1) 中のY a^{21} における2価の連結基で説明した連結基と同様のものが挙げられる。なかでも、Y x^{01} としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、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、

50

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、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

【0223】

$[R^{x1}]$

一般式 $(x1-1)$ 中、 R^{x1} は窒素原子を有する置換基である。

本発明において、窒素原子を有する置換基としては、例えば、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、芳香族アミン類及び複素環アミン類が好適なものとして挙げられる。

脂肪族アミン類として、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジドデシルアミン、*N*，*N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*，*N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン、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、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリドデシルアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N*，*N*-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2，2，6，6，テトラメチルピペリジン、2，2，6，6，ペンタメチルピペリジン等が例示される。

【0224】

芳香族アミン類及び複素環アミン類としては、アニリン、ジフェニル (*p*-トリル) アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピロリン、ピロリジン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピリジン (好ましくは 2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン)、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾリン、ピラゾリジン、ピペリジン、ピペラジン (好ましくは 1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン)、モルホリン (好ましくは 4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン)、インドール、イソインドール、1*H*-インダゾール、インドリン、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、フェナジン、1，10-フェナントロリン、アデニン、アデノシン、グアニン、グアノシン、ウラシル、ウリジン等が例示される。

これらの芳香族アミン類及び複素環アミン類は、置換基を有していてもよい。有してい

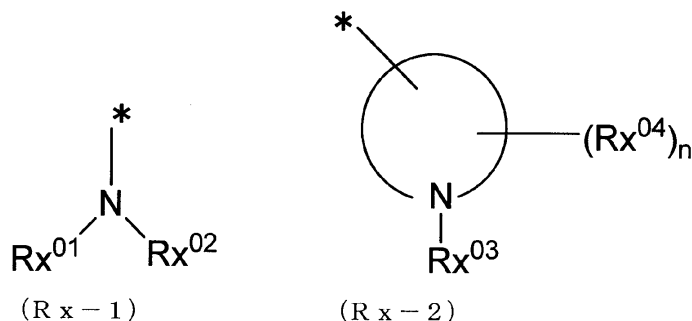
てもよい好ましい置換基は、水酸基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、エステル基、ラクトン基である。

【0225】

なかでも、 Rx^1 としては、下記一般式($Rx-1$)又は($Rx-2$)のいずれかで表される基であることが好ましい。

【0226】

【化44】



10

[式中、 $Rx^{01} \sim Rx^{04}$ はそれぞれ独立に水素原子又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であり、 n は0～8の整数であり、*は Yx^{01} との結合手を示す。]

20

【0227】

$Rx^{01} \sim Rx^{04}$ の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基がより好ましく；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。

中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。

n は0～8の整数であり、2又は4であることが好ましい。

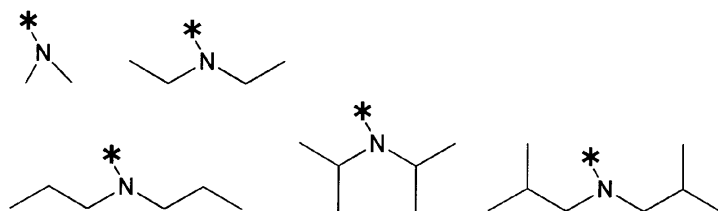
【0228】

以下に一般式($Rx-1$)で表される基の具体例を示す。下記の具体例中、*は結合手を示す。

30

【0229】

【化45】



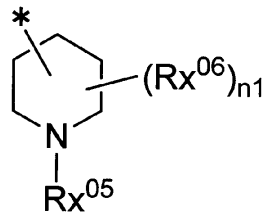
40

【0230】

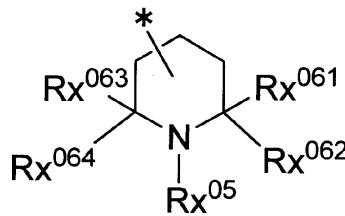
一般式($Rx-2$)は、環式アミンを意味し、一般式($Rx-2$)で表される基としては、下記一般式($Rx-2-1$)で表される基が好ましく、下記一般式($Rx-2-1$)で表される基としては、一般式($Rx-2-1-1$)で表される基であることが特に好ましい。

【0231】

【化 4 6】



(R x - 2 - 1)



(R x - 2 - 1 - 1)

10

[式中、 $Rx^{05} \sim Rx^{06}$ 、 $Rx^{061} \sim Rx^{064}$ はそれぞれ独立に水素原子又は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であり、 $n1$ は 0 ～ 8 の整数であり、 $*$ は Yx^{01} との結合手を示す。]

【0 2 3 2】

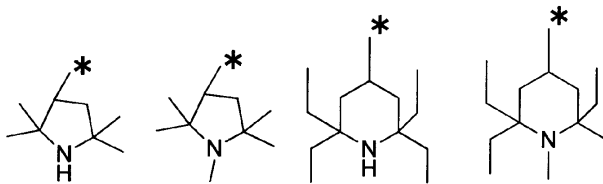
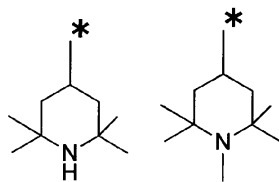
$Rx^{05} \sim Rx^{06}$ 、 $Rx^{061} \sim Rx^{064}$ の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、前記 $Rx^{01} \sim Rx^{04}$ の説明と同様である。 $n1$ は 0 ～ 8 の整数である。

以下に、一般式 (Rx-2) で表される基の具体例を示す。以下の具体例中、 $*$ は結合手を示す。

【0 2 3 3】

20

【化 4 7】



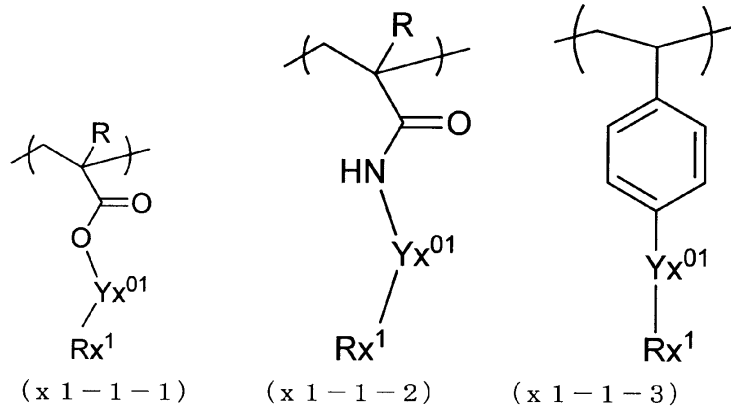
30

【0 2 3 4】

一般式 (x1-1) で表される構成単位としては、下記一般式 (x1-1-1) ～ (x1-1-3) のいずれかで表される構成単位が好ましい。

【0 2 3 5】

【化 4 8】



10

[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る。Yx⁰¹は単結合又は2価の連結基、Rx¹は窒素原子を有する置換基を示す。]

【0236】

一般式(x1-1-1)～(x1-1-3)中、R、Yx⁰¹、及びRx¹についての説明は前記同様である。

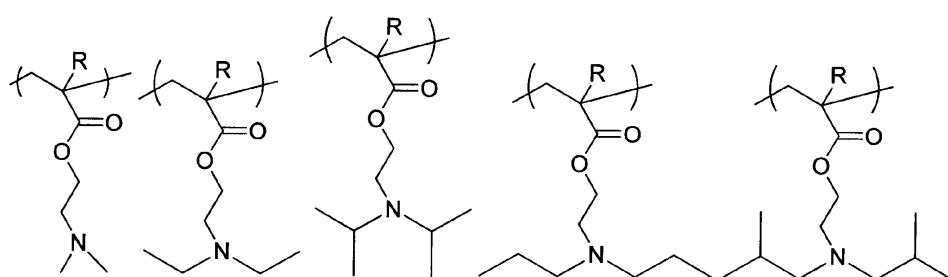
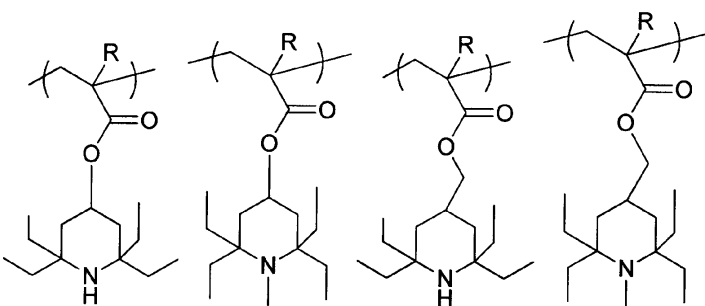
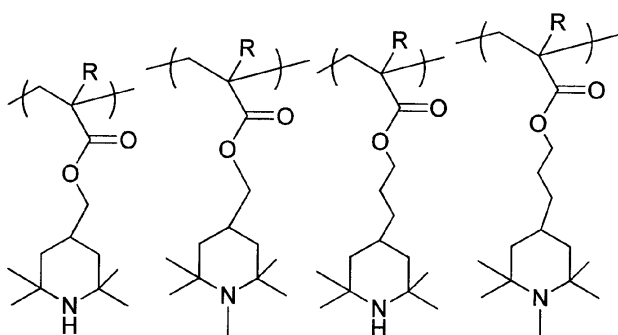
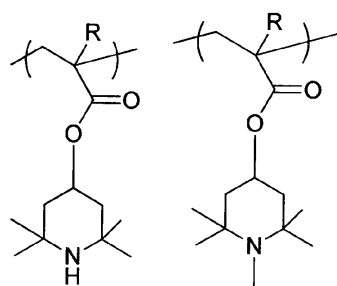
20

【0237】

以下に、一般式(x1-1)で表される構成単位的具体例を記載する。下記の具体例中Rは前記同様である。

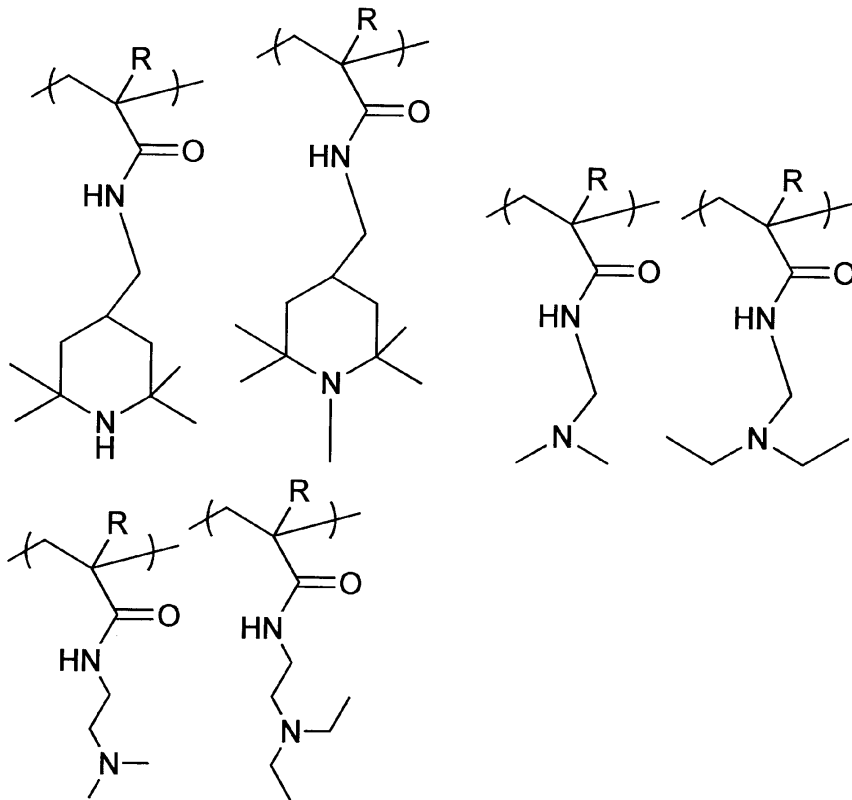
【0238】

【化 4 9】



【 0 2 3 9】

【化 5 0】

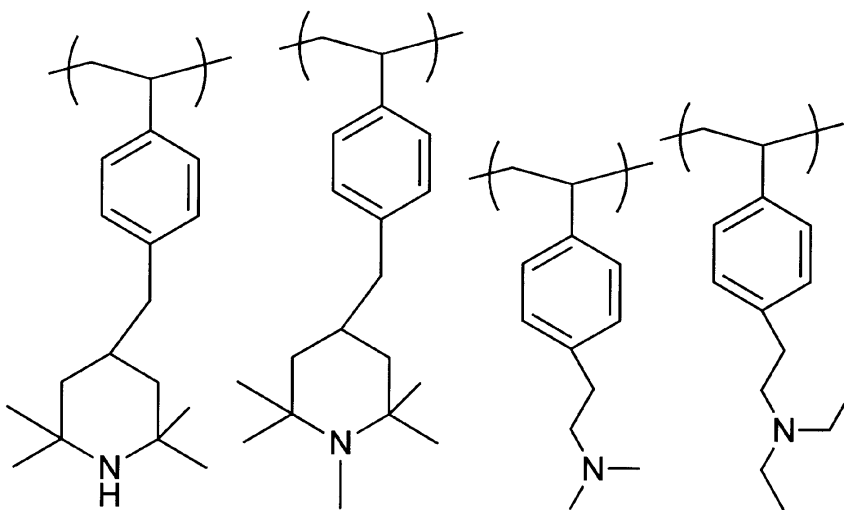


10

20

【 0 2 4 0】

【化 5 1】



30

40

【 0 2 4 1】

高分子化合物（XN）が有する構成単位（x1）は1種でも2種以上でもよい。

高分子化合物（XN）中の構成単位（x1）の割合は、高分子化合物（XN）を構成する全構成単位に対し、1～80モル％が好ましく、1～75モル％がより好ましく、1～70モル％がさらに好ましい。

【 0 2 4 2】

本発明において、高分子化合物（XN）は上記構成単位（x1）を単独で用いてもよく、上記構成単位（x1）と、他の構成単位とを有する高分子化合物を採用してもよい。

50

他の構成単位としては、環式基を有する構成単位が好ましい。環式基を有する構成単位としては、スチレンから誘導される構成単位 (s t) が好ましい。

【0243】

(構成単位 (s t))

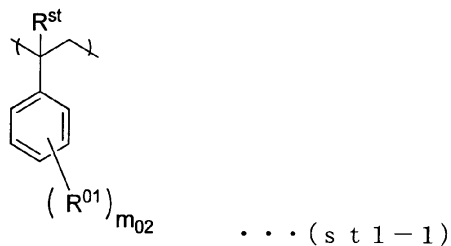
スチレンから誘導される構成単位 (s t) (以下、「構成単位 (s t)」と記載する。) について説明する。

「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレン、およびスチレンの 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、後述する一般式 (a 2-1) における $Y a^{2-1}$ の 2 価の連結基の説明で記載した置換基のような置換基が結合したもの等) を含む概念とする。なお、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。

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

【0244】

【化52】



(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。)

【0245】

上記一般式 (s t 1-1) で表される構成単位 (s t 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が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、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。

【0246】

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。

【0247】

高分子化合物 (XN) が構成単位 (s t) を有する場合、高分子化合物 (XN) がより剛直なものとなり、高分子化合物 (XN) 自身の分子鎖が絡まることなく第 1 のレジストパターン表面と反応すると推察される。このため、シュリンク量の向上に寄与できると考えられる。

さらに、高分子化合物 (XN) が剛直なものとなる結果、前記 [工程 C] における加熱時の第 1 のレジストパターン表面との間で中和反応が進行した領域のシュリンク剤組成物のフローが抑制されることが考えられる。

【0248】

高分子化合物 (XN) が有する構成単位 (s t) は 1 種でも 2 種以上でもよい。

高分子化合物 (XN) 中の構成単位 (st) の割合は、高分子化合物 (XN) を構成する全構成単位に対し、1～60モル%が好ましく、10～55モル%がより好ましく、20～55モル%がさらに好ましい。

【0249】

高分子化合物 (XN) 中の構成単位 (st) の割合が上記の範囲であると、高分子化合物 (XN) に適度な剛直性を付与できる。

【0250】

(構成単位 (ac))

高分子化合物 (XN) は、環式基を有する構成単位として、主鎖が環状型の構成単位 (ac) を有することが好ましい。

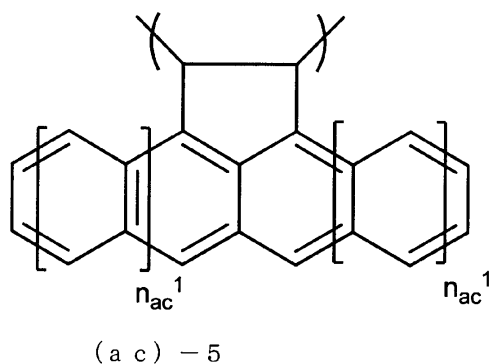
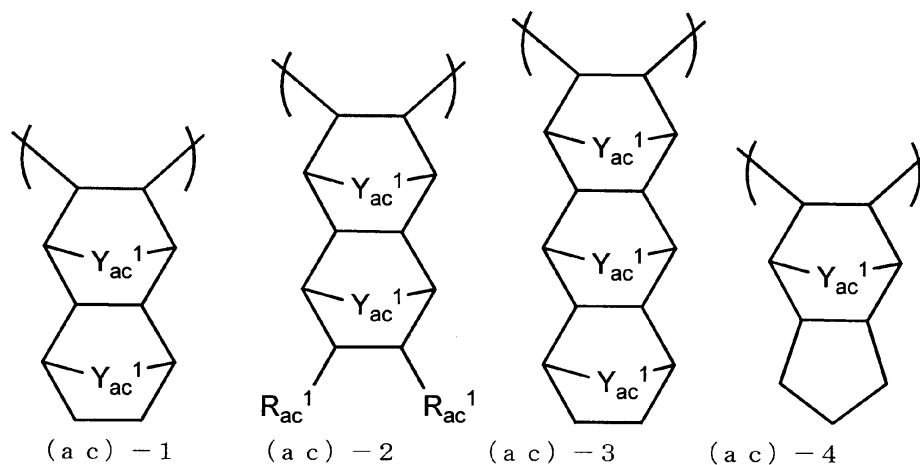
主鎖が環状型の構成単位 (ac) としては、主鎖が芳香族環状型の構成単位 (ac) - 1、又は主鎖が脂肪族環状型の構成単位 (ac) - 2が挙げられる。

構成単位 (ac) - 1は、下記一般式 (ac) - 5で表される構成単位が好ましい。

構成単位 (ac) - 2としては、下記一般式 (ac) - 1～(ac) - 4のいずれかで表される構成単位が好ましい。

【0251】

【化53】



[一般式 (ac) - 1～(ac) - 5中、 Y_{ac}^1 は酸素原子を含んでいてもよい、炭素数1～5のアルキレン基である、又は酸素原子である。複数ある Y_{ac}^1 は、同一であってもよく異なってもよい。 R_{ac}^1 は、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基である。複数ある R_{ac}^1 は同一であってもよく異なってもよい。 n_{ac}^1 は0又は1である。複数の n_{ac}^1 は同一であってもよく、異なってもよい。]

【0252】

[Y_{ac}^1]

Y_{ac}^1 は、酸素原子（ $-O-$ ）を含んでもよい炭素数 1～5 のアルキレン基、または酸素原子である。 Y_{ac}^1 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。複数ある Y_{ac}^1 は、同一であってもよく異なってもよい。

【0253】

$[R_{ac}^1]$

R_{ac}^1 は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。 R_{ac}^1 がアルキル基である場合、メチル基又はエチル基が好ましい。複数ある R_{ac}^1 は同一であってもよく異なってもよい。

10

【0254】

$[n_{ac}^1]$

n_{ac}^1 は 0 又は 1 である。複数の n_{ac}^1 は同一であってもよく、異なってもよい。

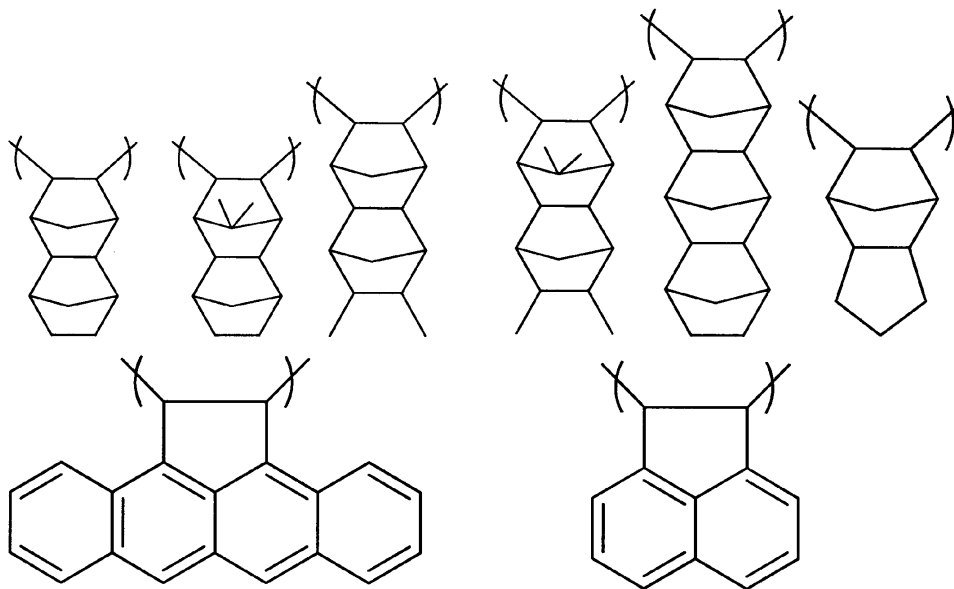
【0255】

一般式 (ac) - 1 ～ (ac) - 5 のいずれかで表される構成単位的具体例を下記に示す。

【0256】

【化54】

20



30

【0257】

高分子化合物 (XN) が、構成単位 (ac) を含んでいると、高分子化合物 (XN) のガラス転移温度をより向上させることができる。このため、第 1 のレジストパターン形状を忠実に、かつ高いシュリンク量でシュリンクさせることができる。

40

【0258】

また、高分子化合物 (XN) は、脂環式基を有する構成単位 (x3) を有することが好ましい。

構成単位 (x3) としては、例えば上述の構成単位 (a2) のうち、ラクトン環含有環式基を含む構成単位、又は酸非解離性環式基を含む構成単位 (a4) が好適なものとして挙げられる。

【0259】

本発明において、高分子化合物 (XN) としては、前記構成単位 (x1) と前記構成単位 (st) との共重合体、前記構成単位 (x1) と前記構成単位 (st) と前記構成単位

50

(a c)との共重合体、前記構成単位(x 1)と前記構成単位(a 4)との共重合体、前記構成単位(x 1)、前記構成単位(a 4)、前記構成単位(s t)との共重合体、前記構成単位(x 1)、前記構成単位(a 3)、前記構成単位(s t)との共重合体、前記構成単位(x 1)、前記構成単位(a 1)、前記構成単位(s t)との共重合体、が好ましい。

【0260】

高分子化合物(XN)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。

【0261】

本発明において、高分子化合物(XN)中の構成単位(a 1)、(a 3)(a 4)、(s t)又は(a c)の割合は、高分子化合物(XN)を構成する全構成単位に対し、それぞれ10～99モル%が好ましく、15～99モル%がより好ましく、20～99モル%がさらに好ましい。

【0262】

本発明において、上記高分子化合物(XN)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、1000～1000000が好ましく、1500～500000がより好ましく、2000～300000が最も好ましい。

高分子化合物(XN)の重量平均分子量を上記の範囲とすることにより、パターンを良好に厚肉化できると考えられる。

【0263】

上記高分子化合物(XN)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。

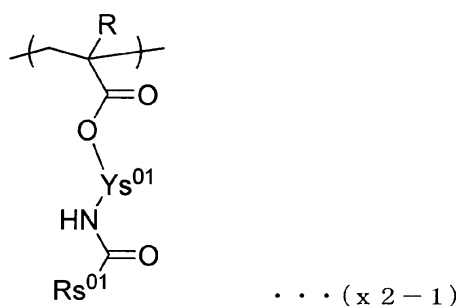
【0264】

〔高分子化合物(XC)〕

高分子化合物(XC)は、ガラス転移温度が100℃以上の高分子化合物であって、下記一般式(x 2-1)で表される構成単位(x 2)を有することが好ましい。

【0265】

【化55】



〔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。Ys⁰¹は単結合又は2価の連結基、Rs⁰¹はイソシアナート保護剤の残基を示す。〕

【0266】

一般式(x 2-1)中、Rについての説明は、前記一般式(x 1-1)中のRに関する説明と同様である。

Ys⁰¹は単結合又は2価の連結基である。Ys⁰¹における2価の連結基の説明は、後述する一般式(a 2-1)中のYa²¹で説明した2価の連結基の説明と同様である。後述する一般式(a 2-1)中のYa²¹で説明した2価の連結基のなかでも、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、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状の脂

脂肪族炭化水素基が好ましい。

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、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

【0267】

一般式 $(x2-1)$ 中、 Rs^{0-1} はイソシアネート保護剤の残基を示す。

保護剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、*o*-イソプロピルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール、*p*-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、チモール、*p*-ナフトール、*p*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール等のフェノール系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、チオフェノール、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等のラクタム系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系、ピラゾール、3、5-ジメチル-1H-ピラゾール等のピラゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン等のカルバミド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン、プロパン-2-イミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系等が挙げられる。これらのブロック剤は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。

【0268】

これらの中でも、フェノール系、ラクタム系、アルコール系、オキシム系、ピラゾール系、イミン系が好ましく、ノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタム、ピラゾール、3、5-ジメチル-1H-ピラゾール、プロパン-2-イミンが特に好ましい。

「イソシアネート保護剤の残基」とは、上記の保護剤から水素原子を除去した基である。

【0269】

保護基は反応性の高いイソシアネート基を保護するが、解離温度以上に加熱することよ

り保護基が脱離してイソシアネート基を発生するため、レジストパターンと架橋構造を形成し、パターンを厚肉化することができる。

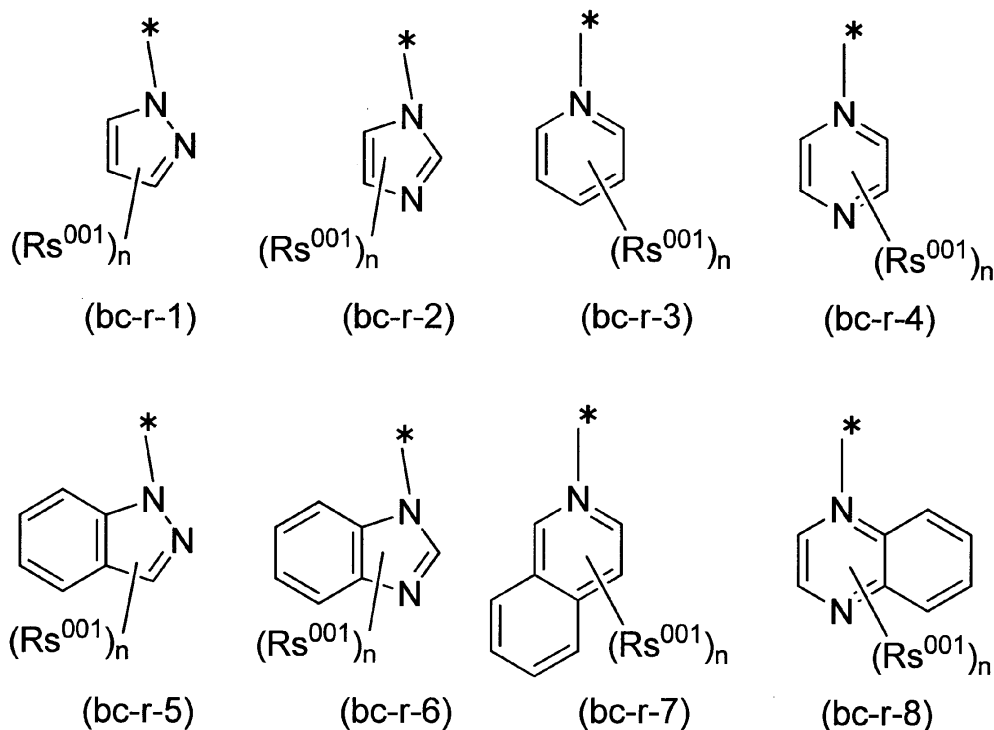
【0270】

Rs^{01} におけるイソシアネート保護剤の残基として、より具体的には、含窒素環式基が好適な基として挙げられる。

Rs^{01} における含窒素環式基としては、例えば、下記(bc-r-1)～(bc-r-8)のいずれかで表される基が挙げられる。

【0271】

【化56】



[式中、 Rs^{001} は炭素数1～5のアルキル基、 n は0～3の整数。＊は結合手を示す。]

【0272】

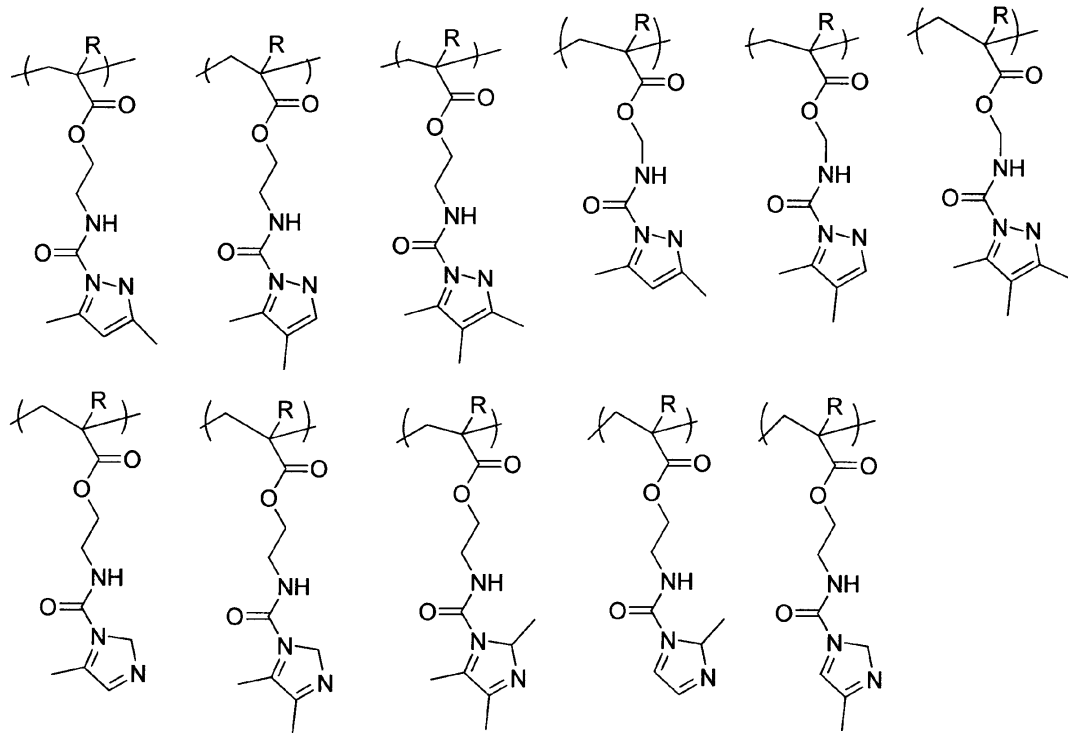
Rs^{001} の炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられ、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

【0273】

以下に、一般式(x2-1)で表される構成単位的具体例を記載する。以下の具体例において、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る。

【0274】

【化 5 7】



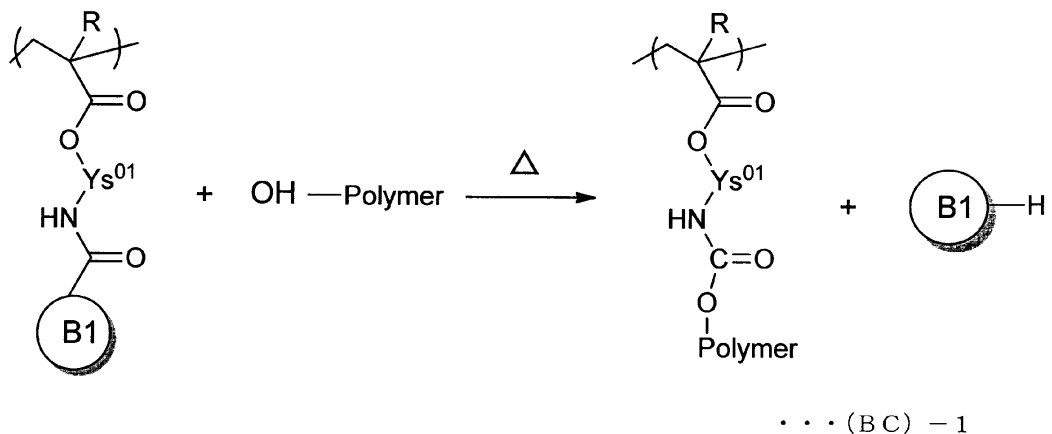
【0275】

本発明において、高分子化合物（XC）を含有するシュリンク剤組成物により被覆されたレジストパターンを解離温度以上に加熱すると、高分子化合物（XC）中の構成単位（x2）中の保護基が脱離し、イソシアネート基が生成する。このイソシアネート基が、レジストパターン表面の水酸基、ラクトン、酸無水物及びエステル等（以下、「水酸基等」と記載する。）と反応し、架橋反応が進行する。

下記反応式（BC）-1に、保護基が加熱により脱離し、生成したイソシアネート基と第1級の水酸基との反応を示す。下記反応式（BC）-1は、保護基が加熱により脱離し、生成したイソシアネート基と第1級の水酸基との反応を説明したものであり、本発明を何ら限定して解釈するものではない。

【0276】

【化 5 8】



〔式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Ys⁰¹は2価の連結基、B1はイソシアネート保護剤の残基を示す。式中△は加熱を意味する。〕

【0277】

反応式(BC)－1中、R、 Ys^{01} に関する説明は前記同様である。反応式(BC)－1中、B1はイソシアネート保護剤の残基である。本発明において、B1としては、上記 Rs^{01} において説明したイソシアネート保護剤の残基と同様の基が挙げられる。

【0278】

本発明において、高分子化合物(XC)を含有するシュリンク剤組成物により被覆されたレジストパターンを解離温度以上に加熱すると、レジストパターンを厚肉化し、パターンを修復することができる。

その理由としては、厚肉化するレジストパターンとして、溶剤現像ネガ型パターンを形成した場合、レジストパターン表面は、親水性基が存在する状態となる。

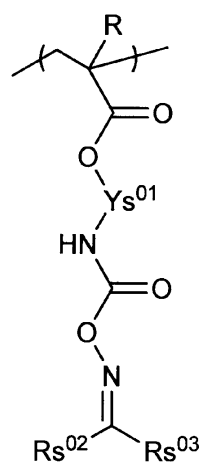
このため、加熱により保護基が脱離することにより生成したイソシアネート基が、酸基等と反応すると、架橋反応が進行し、架橋構造が形成されるため、パターンが厚肉化されるためである。

【0279】

本発明において、高分子化合物(XC)は、下記一般式(X2)－2で表される構成単位を有していてもよい。

【0280】

【化59】



... (x2) - 2

[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。 Ys^{01} は2価の連結基、 Rs^{02} 及び Rs^{03} はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、及びn-ペンチル基からなる群から選択されるいずれか一つの基である。]

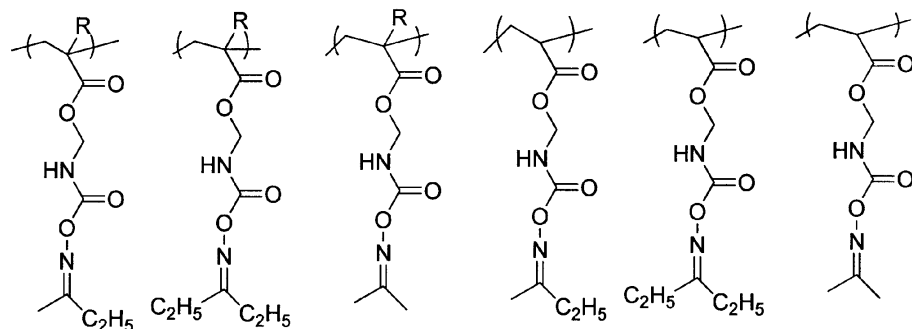
【0281】

(x2)－2中、R、 Ys^{01} についての説明は前記同様である。

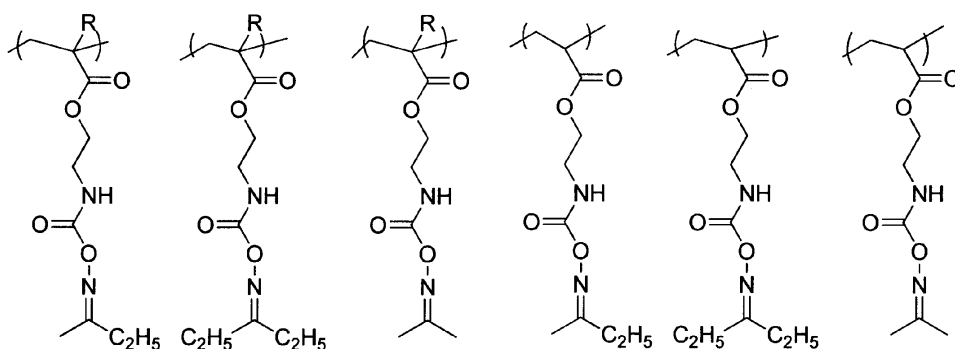
Rs^{02} 及び Rs^{03} はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、及びn-ペンチル基からなる群から選択されるいずれか一つの基であり、メチル基又はエチル基が好ましい。以下に、一般式(x2)－2で表される化合物の具体例を記載する。以下の具体例において、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。

【0282】

【化 6 0】



10



20

【0283】

なお、構成単位（x 2）は市販品としても入手可能な化合物から誘導されるものであってもよい。市販品としては、昭和電工社製のカレンズMOI-BM（登録商標）、カレンズMOI-BP（登録商標）等が挙げられる。

【0284】

構成単位（x 2）の配合量は、溶剤及びその他の樹脂の種類及び含有量により適宜設定でき、一般的には、架橋性組成物の全固形分に対して1～100質量％が好ましく、5～90質量％がより好ましく、10～85質量％が特に好ましい。

30

【0285】

本発明において、高分子化合物（XC）は上記構成単位（x 2）を単独で用いてもよく、上記構成単位（x 2）と他の構成単位とを有する高分子化合物であってもよい。他の構成単位としては、脂環式基を有する構成単位（x 3）を有することが好ましい。

構成単位（x 3）としては、例えば前記酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（a 1）、ラクトン含有環式基又は $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位（a 2）、酸非解離性環式基を含む構成単位（a 4）又は前述のスチレンから誘導される構成単位（st）、主鎖が環状型の構成単位（ac）が好適なものとして挙げられる。

本発明においては、上記構成単位（x 2）と、酸非解離性環式基を含む構成単位（a 4）との共重合体、上記構成単位（x 2）と、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（a 1）との共重合体、上記構成単位（x 2）と、ラクトン含有環式基を含む構成単位（a 2）との共重合体、が好ましく、なかでも、上記構成単位（x 2）と、酸非解離性環式基を含む構成単位（a 4）との共重合体、を用いることが特に好ましい。

40

この場合、架橋性組成物中の構成単位（a 1）～（a 2）、（a 4）、（st）の割合は、架橋性組成物を構成する全構成単位に対し、それぞれ20～90モル％が好ましく、20～85モル％がより好ましく、30～80モル％がさらに好ましい。

【0286】

高分子化合物（XC）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。

50

【0287】

本発明において、高分子化合物（XC）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、1000～10000000が好ましく、1500～500000がより好ましく、2000～300000が最も好ましい。

【0288】

高分子化合物（XC）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。

【0289】

〔溶剤〕

シュリンク剤組成物が含有する溶剤は水であっても有機溶剤であってもよく、レジストパターンを溶解しないものであれば特に限定されるものではなく、用いるシュリンク剤組成物材料及びレジスト組成物に応じて適宜選択することができる。溶剤として水を用いる場合には純水が好ましく、有機溶剤を用いる場合には、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単独あるいは2種以上の混合溶剤を用いることが好ましい。

これらのなかでも、レジストパターンの非溶解性の観点から、有機溶剤を用いることが好ましく、エステル系溶剤を用いることが更に好ましく、酢酸ブチルを用いることが特に好ましい。

シュリンク剤組成物の全固形分濃度（溶剤を除く総重量）は、好ましくは0.1～20質量％であり、更に好ましくは0.1～10質量％であり、最も好ましくは0.1～5質量％である。

【0290】

＜シュリンク剤組成物＞

本発明によれば、レジストパターンを被覆し、該レジストパターンを厚肉化するために用いられるシュリンク剤組成物であって、ガラス転移温度が、100℃以上である高分子化合物（X）を含むシュリンク剤組成物を提供することができる。

本発明のシュリンク剤組成物が含有する高分子化合物（X）に関する説明は、前記本発明のレジストパターン形成方法において説明した高分子化合物（X）に関する説明と同様である。

【0291】

本発明のシュリンク剤組成物は、溶剤現像ネガ型パターンの厚肉化に好適に用いることができる。

【実施例】

【0292】

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。

【0293】

＜レジスト組成物の調製＞

下記表1に示す各成分を混合し、レジスト組成物を調製した。

【0294】

【表1】

(A)成分	(B)成分		(D)成分	(F)成分	(S)成分	
	(B)-1 成分	(B)-2 成分				
(A)-1 [100]	(B)-1 [6.18]	(B)-2 [3.94]	(D)-1 [3.02]	(F)-1 [3]	(S)-1 [4000]	(S)-2 [100]

【0295】

上記表1中、各記号は以下のものを示す。〔 〕内も数値は配合量（質量部）である。

(A) - 1 : 下記高分子化合物 (A) - 1。

(B) - 1 : 下記化合物 (B) - 1。

(B) - 2 : 下記化合物 (B) - 2。

(D) - 1 : 下記化合物 (D) - 1。

(F) - 1 : 下記高分子化合物 (F) - 1。

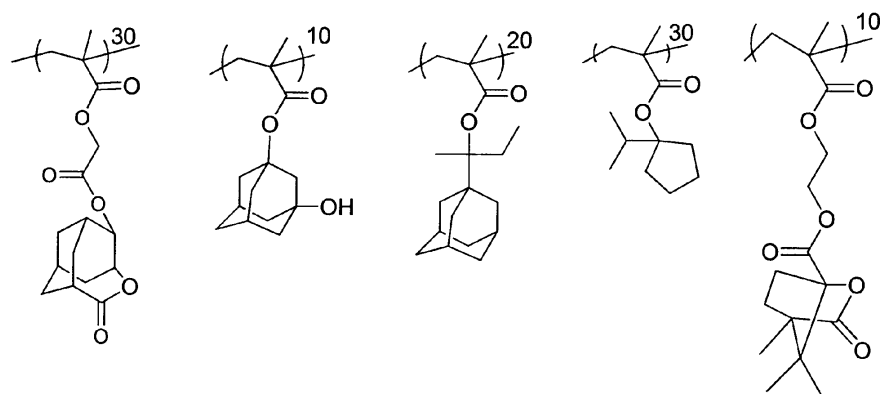
(S) - 1 : P G M E A / P G M E / シクロヘキサノン (質量比 4 5 / 3 0 / 2 5) の混合溶媒。

(S) - 2 : γ -ブチロラクトン。

【 0 2 9 6 】

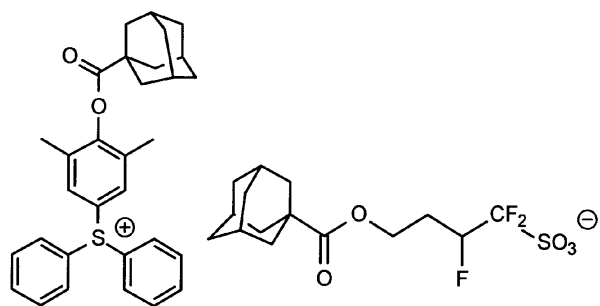
【 化 6 1 】

10



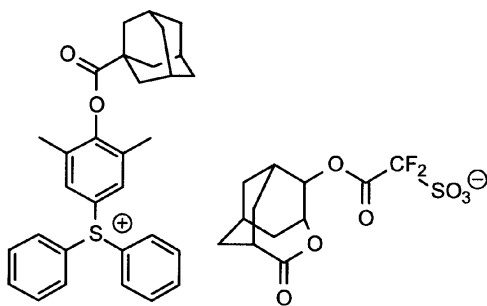
20

... (A) - 1
Mw : 1 0 0 0 0



30

... (B) - 1

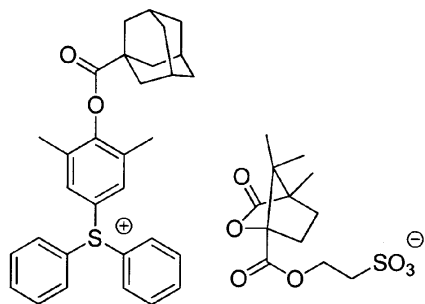


40

... (B) - 2

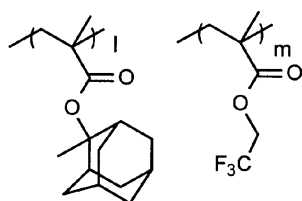
【 0 2 9 7 】

【化 6 2】



・・・(D) - 1

10



・・・(F) - 1

(モル比 : 1 / m = 50 / 50)、Mwは15000

20

【0298】

<シュリンク剤組成物の調製>

〔ポリマー合成例〕

温度計、還流管、窒素導入管を繋いだセパラブルフラスコに、10.00 g (96.02 mmol) の下記化合物 2、21.64 g (96.02 mmol) の下記化合物 3 を 47.45 g のメチルエチルケトン (MEK) に溶解させた。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (V-601) を 0.929 g (全モノマーに対して 2.10 mmol %) 添加し、溶解させ滴下液を作製した。

上記滴下液を窒素雰囲気下、87℃に加熱した16.78 g のメチルエチルケトン (MEK) に4時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を1時間加熱攪拌し、その後、反応液を室温まで冷却した。

30

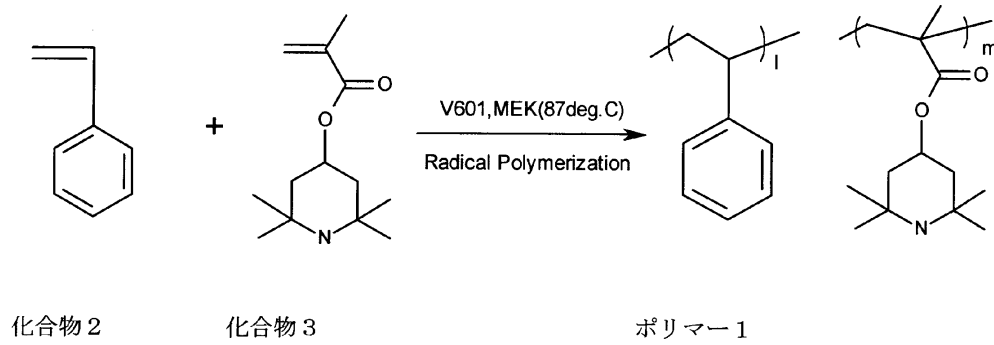
得られた反応重合液を大量のMeOH：水(7：3)の混合溶媒に滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体を濾別した。これをMeOH：水(7：3)の混合溶媒にて洗浄、乾燥して、目的物であるポリマー1を4.59 g (収率14.5%) 得た。下記に反応式を示す。

このポリマー1についてGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は7,700であり、分子量分散度(Mw/Mn)は2.68であった。また、カーボン13核磁気共鳴スペクトル(600 MHz ^{13}C -NMR)により求められた共重合組成比(構造式中の各構成単位の割合(モル比))は、1 / m = 50.5 / 49.5であった。

40

【0299】

【化 6 3】



10

【 0 3 0 0 】

上記と同様の方法により、下記表 2 に示すモノマー組成のポリマー 2 ～ 1 1 をそれぞれ合成した。ポリマー 1 ～ 1 1 のポリマー Tg を表 2 に記載する。

【 0 3 0 1 】

【表 2】

ポリマー	モノマー組成	組成比	ポリマーTg (°C)	Mw
1	M2/M3	50/50	116	50000
2	M1/M3	50/50	130	50000
3	M1/M2/M3	25/25/50	144.3	50000
4	M2/M3/M5	25/50/25	122	50000
5	M2/M3/M6	25/50/25	118.3	50000
6	M3/M4	50/50	70.2	50000
7	M3/M4	20/80	41.3	50000
8	M2/M8/M7	75/20/5	160	7200
9	M2/M8/M7	55/40/5	250	7000
10	M2/M9/M7	75/20/5	150	10500
11	M2/M3	95/5	105	10100

20

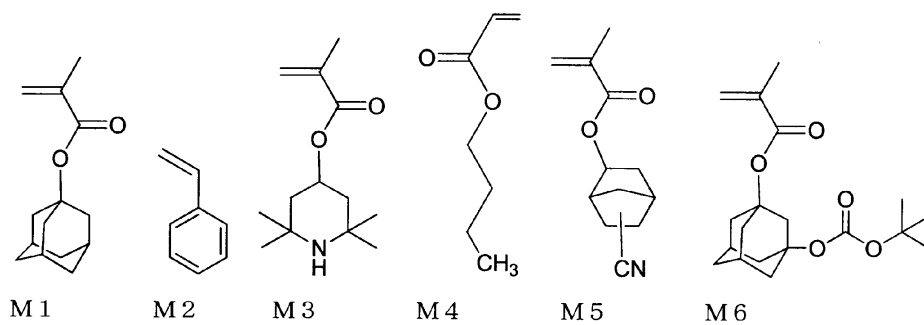
30

【 0 3 0 2 】

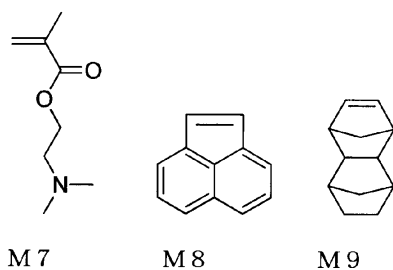
上記表 2 中、各記号 (M 1 ～ M 9) はそれぞれ下記の化学構造の化合物を意味する。

【 0 3 0 3 】

【化 6 4】



10



20

【0304】

合成したポリマー 1～11 をそれぞれ酢酸ブチルに溶解し、シュリンク剤組成物 1～11 を調製した。ポリマー 1～11 の濃度はそれぞれ溶剤 100 質量部に対して 1.6 質量部とした。

【0305】

【表 3】

シュリンク 剤組成物	ポリマー	溶剤
1	1 [1.6]	酢酸ブチル [100]
2	2 [1.6]	酢酸ブチル [100]
3	3 [1.6]	酢酸ブチル [100]
4	4 [1.6]	酢酸ブチル [100]
5	5 [1.6]	酢酸ブチル [100]
6	6 [1.6]	酢酸ブチル [100]
7	7 [1.6]	酢酸ブチル [100]
8	8 [1.6]	酢酸ブチル [100]
9	9 [1.6]	酢酸ブチル [100]
10	10 [1.6]	酢酸ブチル [100]
11	11 [1.6]	酢酸ブチル [100]

10

20

30

【0306】

<レジストパターンの形成1>

[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た。

次いで、該膜上に、上記のレジスト組成物を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秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

40

次いで、該レジスト膜に、露光装置NSRX609B（ニコン社製 NA=1.07 Annular）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターン（6%ハーフトーン）を介して選択的に照射した。

その後、85℃（PEB（℃））で60秒間の露光後加熱処理を行った。

次いで、酢酸ブチルを用いて、13秒間の溶剤現像を行った。

その結果、下記のホールパターン（「第1のレジストパターン」と記載することがある。）が形成された。

ターゲットX：55nmマスク/110nmピッチ/55CH

ターゲットY：165nmマスク/330nmピッチ/138CH

【0307】

50

〔工程 B〕

上記シュリンク剤組成物 1～7 を前記で得た第 1 のレジストパターンを被覆するようにスピナーを用いてそれぞれ塗布した。下記表 4 に示す通り、シュリンク剤組成物 1～5 をそれぞれ実施例 1～5、シュリンク剤組成物 6～7 をそれぞれ比較例 1～2、とした。

シュリンク剤組成物の塗布膜厚は 60 nm とした。

【0308】

〔工程 C〕

上記〔工程 B〕で得られた、シュリンク剤組成物によって被覆された第 1 のレジストパターンを 80℃ で 60 秒間加熱し、シュリンク剤組成物と、第 1 のレジストパターンとを反応させた。これにより、第 1 のレジストパターンのホール内壁表面に、現像液不溶性領域を形成した。

【0309】

〔工程 D〕

上記〔工程 C〕の後、酢酸ブチルを用いて 13 秒間の溶剤現像を行い、シュリンク剤組成物の未反応部分を除去した。これにより、第 1 のレジストパターンが径方向に厚肉化され、ホールが縮小した縮小パターンが形成された。

【0310】

上記工程 A～D によって形成された縮小パターンについて、下記の評価を行った。

【0311】

〔パターン寸法の評価〕

各縮小パターンについて、測長 SEM（走査型電子顕微鏡、加速電圧 500 V、商品名：CG5000、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、ホール短軸（X）及びホール長軸（Y）を測定した。

各縮小パターンについて、第 1 のレジストパターンのホール短軸及びホール長軸との差をそれぞれ「X-S.V.（nm）」、「Y-S.V.（nm）」として下記表 4 に記載する。

また、パターン縮小前後の（楕円）ホールの縦横（アスペクト）比の変化量として、 $(Y-S.V.) / (X-S.V.)$ を求めた。結果を「Y/X」として下記表 4 に記載する。

「Y/X」が 1 に近いほど、パターン縮小によるホール断面のアスペクト比の変化量が小さいことを意味する。

【0312】

【表 4】

	シュリンク剤	X-S.V.(nm)	Y-S.V.(nm)	Y/X
実施例 1	1	11.0	15.4	1.4
実施例 2	2	12.8	16.6	1.3
実施例 3	3	18.3	21.9	1.2
実施例 4	4	12.0	15.6	1.3
実施例 5	5	12.2	15.9	1.3
比較例 1	6	8.0	15.2	1.9
比較例 2	7	6.0	12.6	2.1

【0313】

上記結果に示したとおり、本発明のレジストパターン形成方法によれば、第 1 のレジストパターンのホール直径との差が大きく、さらに、Y/X の値も 1.0 に近いものであった。つまり、本発明のレジストパターン形成方法によれば、第 1 のレジストパターンのパターン形状を忠実に、かつ十分な縮小量で縮小することができた。

【0314】

<レジストパターンの形成2>

[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た。

次いで、該膜上に、上記のレジスト組成物を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秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚120nm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NSRX609B（ニコン社製 NA=1.07 Annular）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターン（6%ハーフトーン）を介して選択的に照射した。

その後、85℃（PEB（℃））で60秒間の露光後加熱処理を行った。

次いで、酢酸ブチルを用いて、13秒間の溶剤現像を行った。

その結果、下記のホールパターン（「第1のレジストパターン」と記載することがある。）が形成された。

ターゲットX：75nmマスク/110nmピッチ/60nmCH

ターゲットY：155nmマスク/300nmピッチ/60nmCH

【0315】

[工程B]

上記シュリンク剤組成物8～11を前記で得た第1のレジストパターンを被覆するようにスピンナーを用いてそれぞれ塗布した。下記表5に示す通り、シュリンク剤組成物8～11をそれぞれ実施例6～9、とした。また、上記<レジストパターンの形成2>の方法で、前記シュリンク剤組成物1を用いて実施例10とし、前記シュリンク剤組成物7を用いて比較例3とした。

シュリンク剤組成物の塗布膜厚は60nmとした。

【0316】

[工程C]

上記[工程B]で得られた、シュリンク剤組成物によって被覆された第1のレジストパターンを80℃で60秒間加熱し、シュリンク剤組成物と、第1のレジストパターンとを反応させた。これにより、第1のレジストパターンのホール内壁表面に、現像液不溶性領域を形成した。

【0317】

[工程D]

上記[工程C]の後、酢酸ブチルを用いて13秒間の溶剤現像を行い、シュリンク剤組成物の未反応部分を除去した。これにより、第1のレジストパターンが径方向に厚肉化され、ホールが縮小した縮小パターンが形成された。

【0318】

上記工程A～Dによって形成された縮小パターンについて、前記と同様の方法により、[パターン寸法の評価]を行った。その結果を表5に記載する。

【0319】

10

20

30

40

【表 5】

	シュリンク剤	X-S.V.(nm)	Y-S.V.(nm)	Y/X
実施例 6	8	11	12.1	1.1
実施例 7	9	13	13	1.0
実施例 8	10	12	14.4	1.2
実施例 9	11	8	11.2	1.4
実施例 10	1	11.0	15.4	1.4
比較例 3	7	8.0	15.2	1.9

10

【0320】

また、芳香族系の主鎖骨格をもつポリマー 8～9、アルキル系の主鎖骨格をもつポリマー 10 は、ガラス転移温度が向上し、これらを用いた実施例 6～8 は、シュリンク量が向上し、 Y/X の値も 1.0 に近いものであった。

さらに、実施例 9 は、実施例 10 と同等のシュリンク量であり、 Y/X も 1.0 に近いものであった。

以上、本発明を適用した実施例 1～10 は、いずれも第 1 のレジストパターンのパターン形状を忠実に、かつ十分な縮小量で縮小することができた。

20

【符号の説明】

【0321】

1…支持体、2…第 1 のレジストパターン、2a…現像液不溶性領域、3…シュリンク剤組成物層

【図 1】

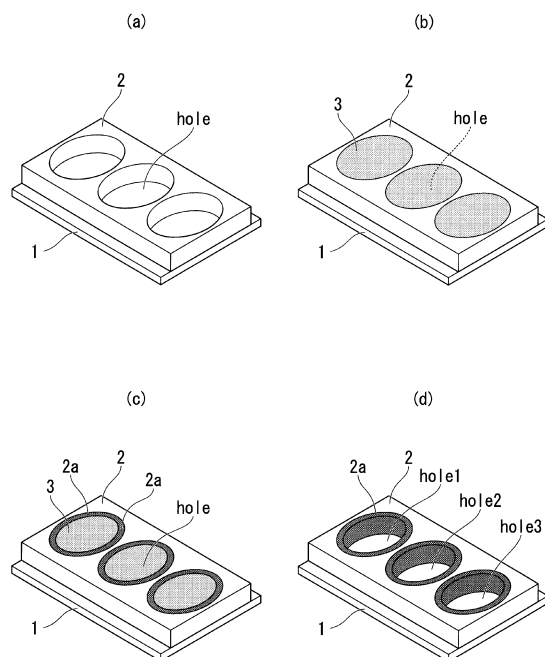


図 1

【図 2】

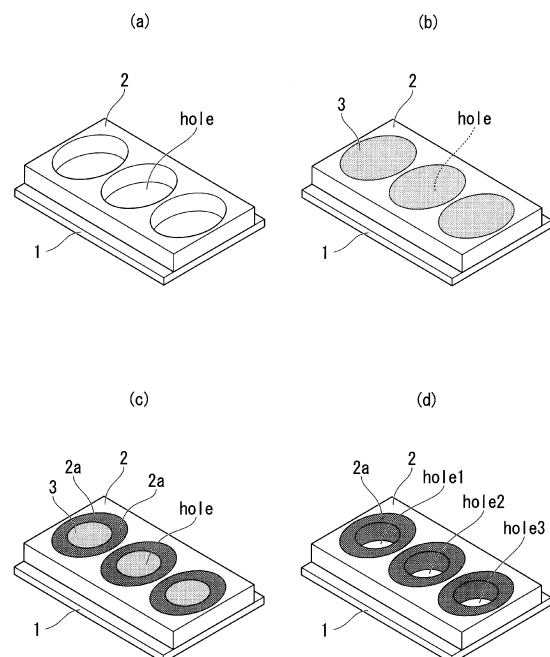


図 2

フロントページの続き

- (72)発明者 角田 力太
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 平野 智之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 土屋 純一
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 川口 真隆

- (56)参考文献 特開2013-064829 (JP, A)
特開2015-127796 (JP, A)
特開2016-006493 (JP, A)
特開2016-194621 (JP, A)
特開2016-110051 (JP, A)
特開2016-194676 (JP, A)
特開2015-180920 (JP, A)
特開2017-010016 (JP, A)
国際公開第2009/078207 (WO, A1)
韓国公開特許第10-2014-0120212 (KR, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|-----------------------|-------|
| G03F | 7/40 |
| G03F | 7/038 |
| G03F | 7/039 |
| G03F | 7/20 |
| CAplus/REGISTRY (STN) | |