

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6726449号  
(P6726449)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月1日(2020.7.1)

|                             |      |       |   |   |   |
|-----------------------------|------|-------|---|---|---|
| (51) Int.Cl.                | F I  |       |   |   |   |
| <b>G03F 7/40 (2006.01)</b>  | G03F | 7/40  | 5 | 1 | 1 |
| <b>G03F 7/32 (2006.01)</b>  | G03F | 7/32  |   |   |   |
| <b>G03F 7/038 (2006.01)</b> | G03F | 7/038 | 6 | 0 | 1 |
| <b>G03F 7/039 (2006.01)</b> | G03F | 7/039 | 6 | 0 | 1 |
| <b>G03F 7/20 (2006.01)</b>  | G03F | 7/20  | 5 | 2 | 1 |
| 請求項の数 10 (全 79 頁) 最終頁に続く    |      |       |   |   |   |

(21) 出願番号 特願2015-169516 (P2015-169516)  
 (22) 出願日 平成27年8月28日 (2015.8.28)  
 (65) 公開番号 特開2017-44992 (P2017-44992A)  
 (43) 公開日 平成29年3月2日 (2017.3.2)  
 審査請求日 平成30年5月11日 (2018.5.11)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】レジストパターン形成方法、シュリンク剤組成物及びシュリンク剤組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

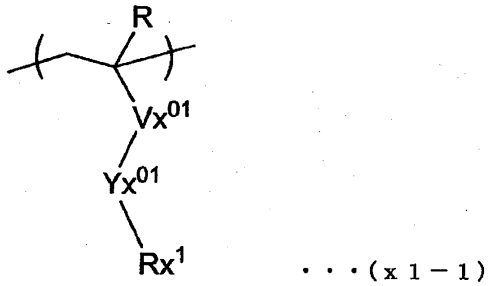
前記第1のレジストパターンを被覆するように、高分子化合物(X)を含有するシュリンク剤組成物を塗布する工程Bと、

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の酸性基と前記高分子化合物(X)中の塩基性基との中和反応により現像液不溶性領域を形成する工程Cと、

前記被覆された第1のレジストパターンを現像する工程Dと、  
 を有し、

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)を含有し、前記高分子化合物(X)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であることを特徴とする、  
 レジストパターン形成方法。

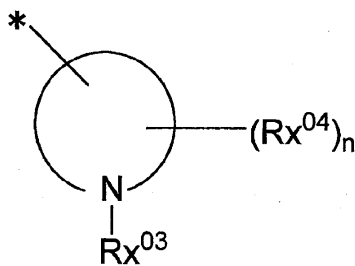
## 【化1】



[ 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。V $x^{01}$ は、エス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 $x^1$ は下記一般式(R $x-2$ )で表される環式アミノ基を示す。]

10

## 【化2】



20

[ 式中、R $x^{03}$ は水素原子であり、R $x^{04}$ は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Y $x^{01}$ との結合手を示す。]

## 【請求項2】

前記高分子化合物(X)における分子量1000以下の成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン面積において全面積に対して20%以下となる量である請求項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)における、酢酸ブチルに対する溶解度が5nm/s以下である成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン面積において全面積に対して20%以下となる量である請求項1又は2に記載のレジストパターン形成方法。

30

## 【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。

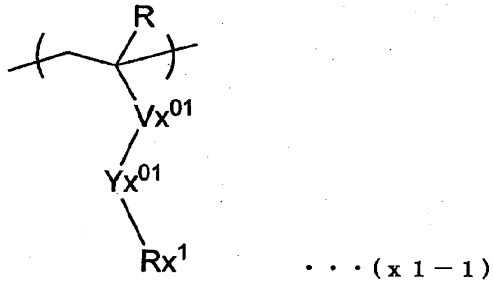
## 【請求項6】

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、

40

下記一般式(x1-1)で表される構成単位(x1)を有する高分子化合物(X)を含有し、前記高分子化合物(X)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であることを特徴とするシュリンク剤組成物。

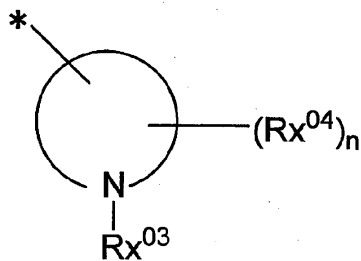
## 【化3】



【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<sup>01</sup>は、エス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<sup>01</sup>は単結合又は2価の連結基、Rx<sup>1</sup>は下記一般式(Rx-2)で表される環式アミノ基を示す。】

10

## 【化4】



20

【式中、Rx<sup>03</sup>は水素原子であり、Rx<sup>04</sup>は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<sup>01</sup>との結合手を示す。】

## 【請求項7】

前記高分子化合物(X)における分子量1000以下の成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン面積において全面積に対して20%以下となる量である請求項6に記載のシュリンク剤組成物。

## 【請求項8】

前記高分子化合物(X)における、酢酸ブチルに対する溶解度が5nm/s以下である成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン面積において全面積に対して20%以下となる量である請求項6又は7に記載のシュリンク剤組成物。

30

## 【請求項9】

前記シュリンク剤組成物が、有機溶剤を含有する請求項6～8のいずれか1項に記載のシュリンク剤組成物。

## 【請求項10】

再沈殿により精製する工程を有する、請求項6～9のいずれか1項に記載のシュリンク剤組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、レジストパターン形成方法、シュリンク剤組成物及びシュリンク剤組成物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト材料をポジ型、露光した部分

50

が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト材料をネガ型という。

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

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

【0003】

より微細なパターンを提供する方法として、パターンを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。

10

例えば特許文献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組成物として、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の厚肉化し、微細パターンを形成する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2008-518260号公報

【特許文献2】特開2013-83818号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1～2に記載された発明等において、パターンを縮小化した微細パターンを得るためには改良の余地があった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、パターンを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】

【0006】

30

本発明の第1の態様は、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を被覆するように、シュリンク剤組成物を塗布する工程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、前記被覆された第1のレジストパターンを現像する工程Dと、を有し、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)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下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。

本発明の第2の態様は、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、高分子化合物(X)を含有し、前記高分子化合物(X)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であることを特徴とするシュリンク剤組成物である。

40

本発明の第3の態様は、再沈殿により精製する工程を有する、本発明の第2の態様のシュリンク剤組成物の製造方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、パターンを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】

【0008】

【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。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

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。

10

「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、 $n$ 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 $n$ 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基（ $R$ ）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 $n$ 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。

20

以下、 $n$ 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置換アクリル酸エステルとを包括して「（ $R$ 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。

30

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの $n$ 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、 $n$ 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、 $n$ 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の、等が挙げられる。なお、 $n$ 位（ $n$ 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 $n$ 位の水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 $n$ 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。

40

「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 $n$ 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、 $n$ 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、 $n$ 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の、等が挙げられる。なお、 $n$ 位（ $n$ 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。

50

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

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

「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（- C H<sub>2</sub> -）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。

【0010】

レジストパターン形成方法

本発明は、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を被覆するように、シュリンク剤組成物を塗布する工程 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、前記被覆された第 1 のレジストパターンを現像する工程 D と、を有し、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）の分散度（重量平均分子量 / 数平均分子量）が 1 . 5 以下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。

【0011】

[工程 A]

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に第 1 のレジストパターンを形成する工程 A を有する。

工程 A は、支持体上に、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。

[支持体]

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

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

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0012】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>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。

10

#### 【0013】

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

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

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

20

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<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180のもの好ましく、80～160のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

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

30

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

液浸媒体としては、コスト、安全性、環境問題、汎用性等の観点から、水が好ましく用いられる。

#### 【0014】

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。

40

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。

#### 【0015】

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

50

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。

【0016】

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。

【0017】

<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。

【0018】

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。

10

20

30

40

50

## 【0019】

## &lt;(A)成分&gt;

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增大するものである。

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。

## 【0020】

本発明において、(A)成分は、酸の作用により極性が增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<sub>2</sub>-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。

## 【0021】

(構成単位(a1))

構成単位(a1)は、酸の作用により極性が增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增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<sub>3</sub>H)等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に-OHを含有する極性基(以下「OH含有極性基」ということがある。)が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

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

ここで「酸解離性基」とは、

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

(ii)酸の作用により一部の結合が開裂した後、さらに脱炭酸反応が生じることにより、当該酸解離性基と該酸解離性基に隣接する原子との間の結合が開裂し得る基、の双方をいう。

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が增大する。その結果、(A1)成分全体の極性が增大する。極性が增大することにより、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。

## 【0022】

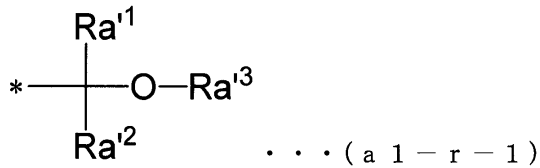
酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂

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。

【0023】

【化1】



10

[式中、 $\text{Ra}^1$ 、 $\text{Ra}^2$  は水素原子またはアルキル基、 $\text{Ra}^3$  は炭化水素基、 $\text{Ra}^3$  は、 $\text{Ra}^1$ 、 $\text{Ra}^2$  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。]

【0024】

式 (a1-r-1) 中、 $\text{Ra}^1$ 、 $\text{Ra}^2$  のアルキル基としては、上記置換アクリル酸エステルについての説明で、位の炭素原子に結合してもよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

20

【0025】

$\text{Ra}^3$  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。

【0026】

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

30

【0027】

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。

40

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。

【0028】

$\text{Ra}^3$  が、 $\text{Ra}^1$ 、 $\text{Ra}^2$  のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基と

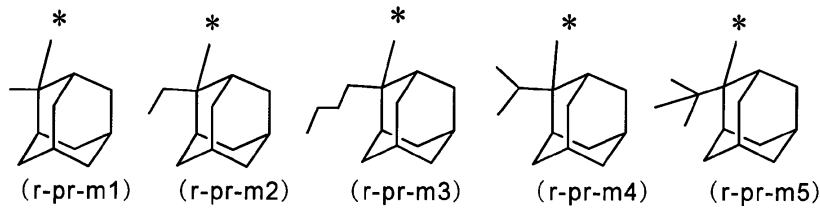
50



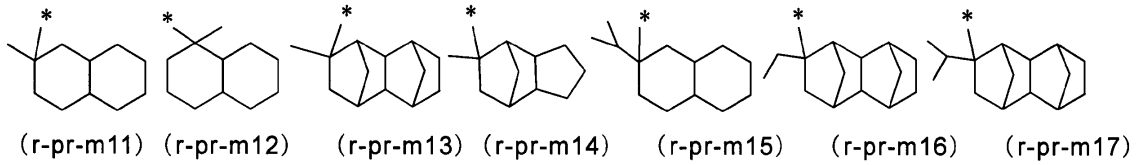
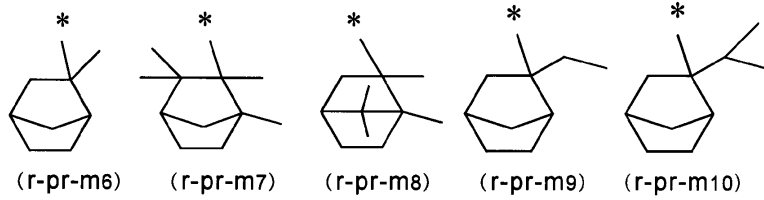
前記式 ( a 1 - r 2 - 1 ) の具体例を以下に挙げる。以下の式中、「 \* 」は結合手を示す。

【 0 0 3 6 】

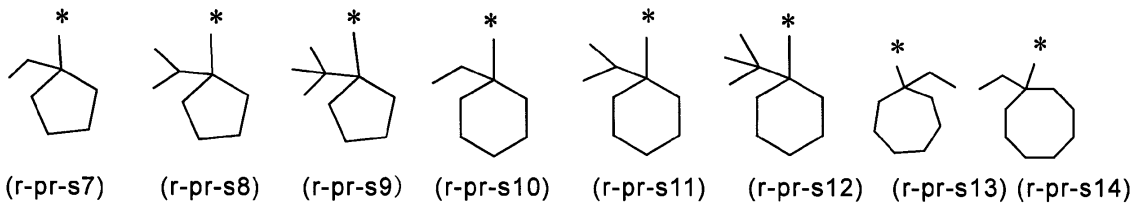
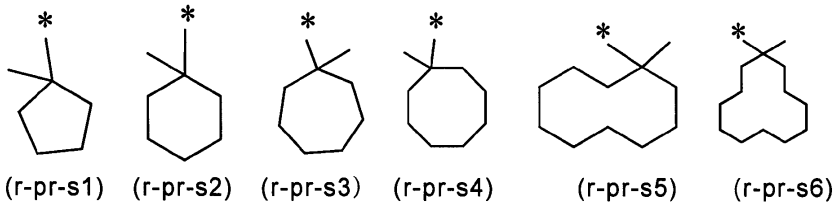
【 化 4 】



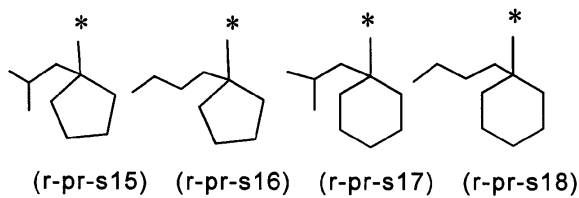
10



20



30



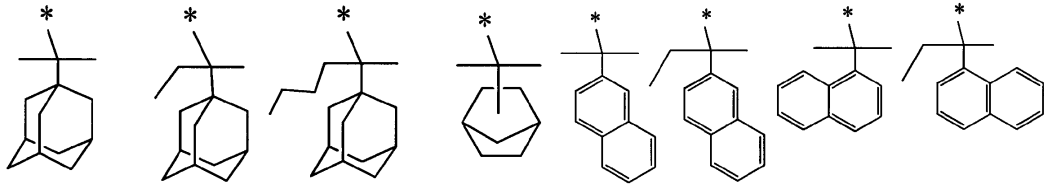
【 0 0 3 7 】

前記式 ( a 1 - r 2 - 2 ) の具体例を以下に挙げる。

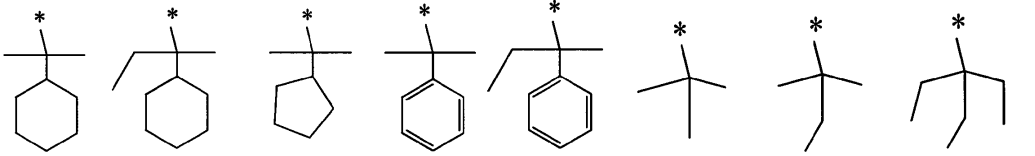
【 0 0 3 8 】

40

## 【化5】



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



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

10

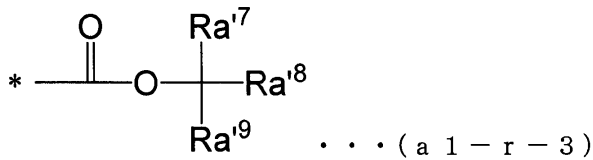
## 【0039】

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。

## 【0040】

20

## 【化6】



[式中、 $\text{Ra}'^7 \sim \text{Ra}'^9$  はアルキル基を示す。\* は結合手を意味する。]

## 【0041】

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。

30

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。

## 【0042】

構成単位 (a1) としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位；ヒドロキシステレン若しくはヒドロキシステ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等が挙げられる。

40

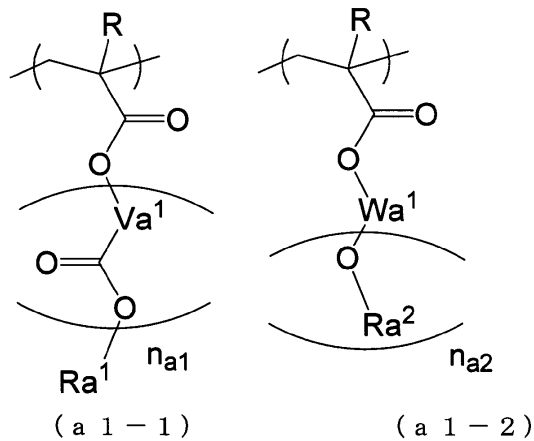
## 【0043】

構成単位 (a1) としては、上記のなかでも、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。

## 【0044】

## 【化7】



10

[ 式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基である。Va<sup>1</sup>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<sub>a1</sub>は0～2であり、

Ra<sup>1</sup>は上記式(a 1 - r - 1)～(a 1 - r - 2)で表される酸解離性基である。Wa<sup>1</sup>

はn<sub>a2</sub>+1価の炭化水素基であり、n<sub>a2</sub>は1～3であり、Ra<sup>2</sup>は上記式(a 1 - r - 1)または(a 1 - r - 3)で表される酸解離性基である。]

20

## 【0045】

前記一般式(a 1 - 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

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

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

またVa<sup>1</sup>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。

40

## 【0046】

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<sub>2</sub>-]、エチレン基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-]、トリメチレン基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-]、テトラメチレン基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-]、ペンタメチレン基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-]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<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>C

50

$\text{H}_3$ )<sub>2</sub> - 等のアルキルメチレン基； - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> -、 - CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>) -、 - C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、 - CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> -、 - C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - 等のアルキルエチレン基； - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、 - CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> - 等のアルキルトリメチレン基； - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、 - CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 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。

#### 【0047】

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。

10

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

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

20

#### 【0048】

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<sup>1</sup> 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、ピフェニル、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。

30

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。

40

#### 【0049】

前記式 (a1 - 2) 中、Wa<sup>1</sup> における n<sub>a2</sub> + 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させた基が挙げられ、具体的には、上述の式 (a1 - 1) の Va<sup>1</sup> と同じ基が挙げられる。

前記 n<sub>a2</sub> + 1 価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

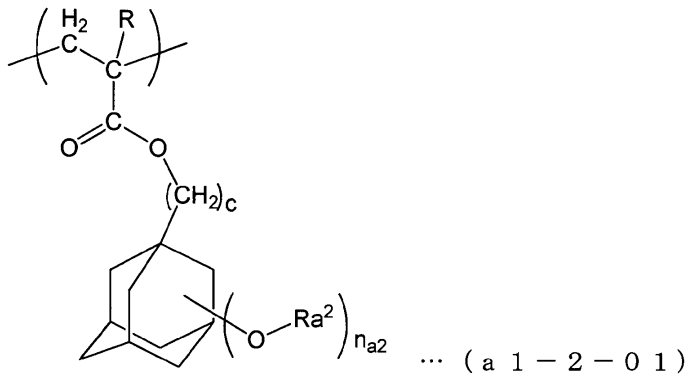
50

【0050】

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

【0051】

【化8】



【0052】

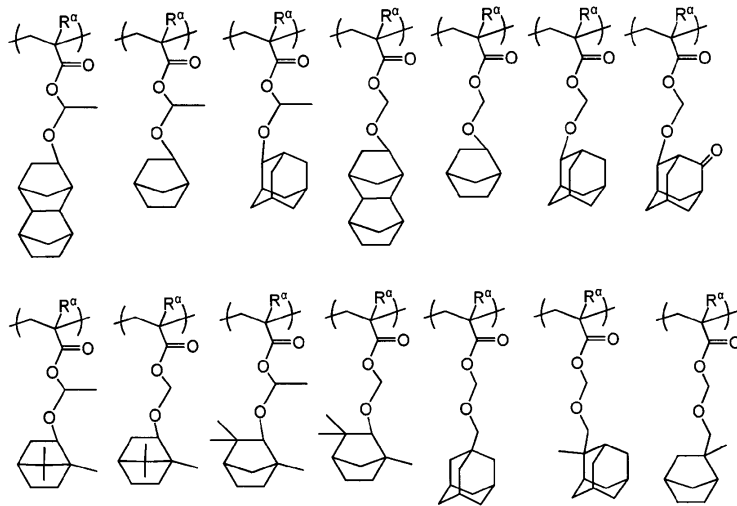
式(a1-2-01)中、 $Ra^2$ は上記式(a1-r-1)または(a1-r-3)で表される酸解離性基である。 $na_2$ は1~3の整数であり、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。 $c$ は0~3の整数であり、0又は1であることが好ましく、1であることがより好ましい。 $R$ は前記と同じである。

以下に上記式(a1-1)、(a1-2)の具体例を示す。以下の各式中、 $R$ は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

20

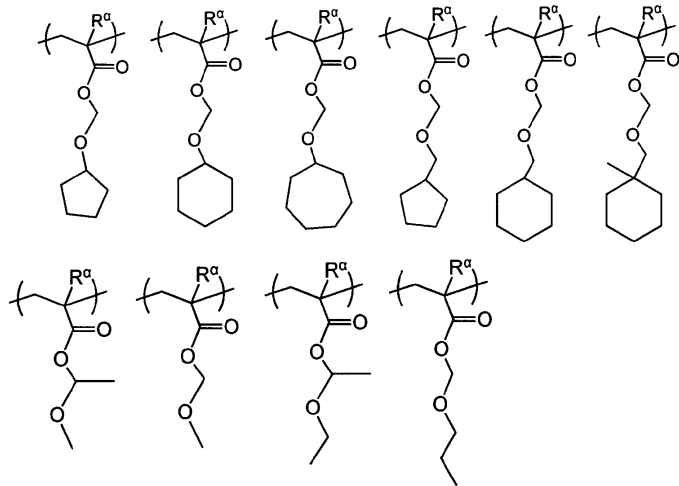
【0053】

【化9】



【0054】

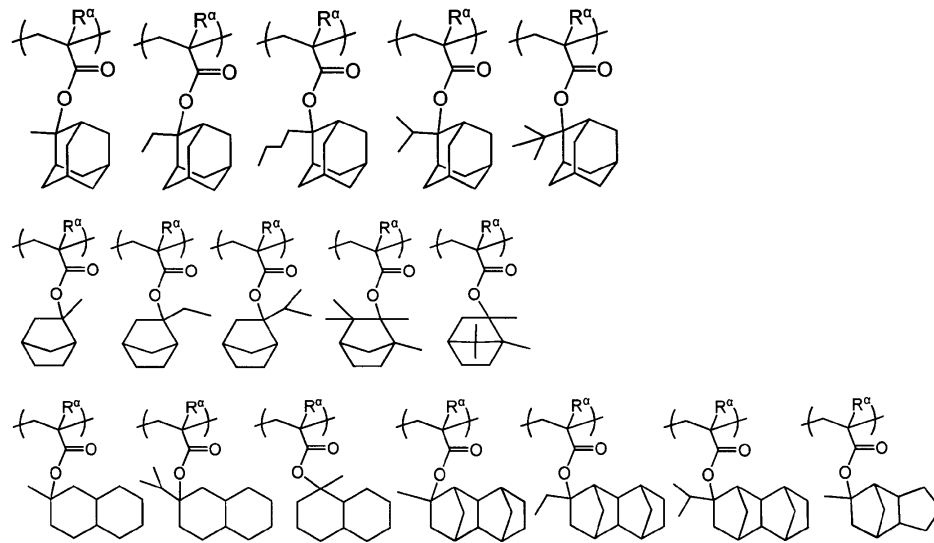
【化10】



10

【0055】

【化11】

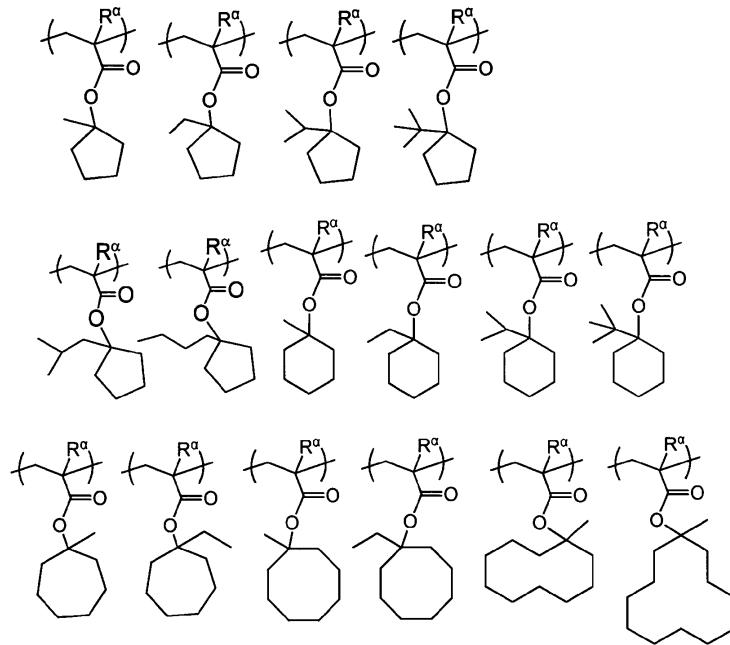


20

30

【0056】

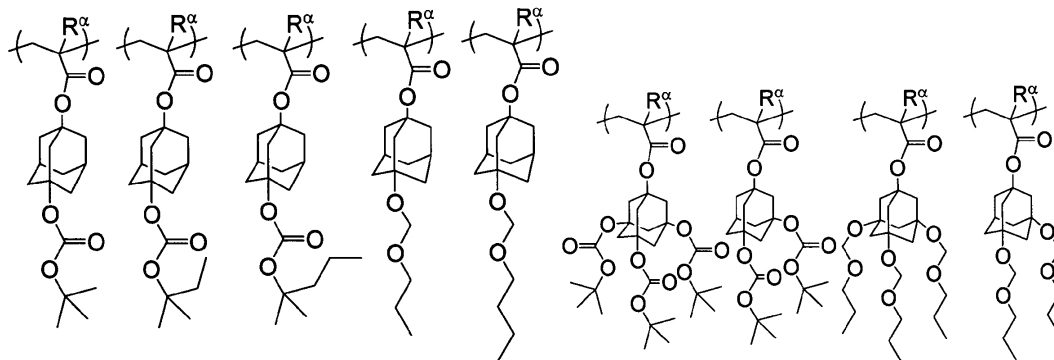
## 【化 1 2】



10

## 【 0 0 5 7 】

## 【化 1 3】



20

30

## 【 0 0 5 8 】

(A)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位に対し、20～80モル%が好ましく、20～75モル%がより好ましく、25～70モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、感度、解像性、LWR等のリソグラフィ特性も向上する。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。

## 【 0 0 5 9 】

(構成単位(a2))

本発明において、前記樹脂成分は、 $-SO_2-$ 含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基を有する構成単位(a2)を含有することが好ましい。

構成単位(a2)の $-SO_2-$ 含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基は、(A)成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。

なお、前述の構成単位(a1)がその構造中に $-SO_2-$ 含有環式基、ラクトン含有環式基、カーボネート含有環式基又はこれら以外の複素環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位(a2)にも該当するが、このような構成単位は構成単位(a1)に該当し、構成単位(a2)には該当しないものとする。

40

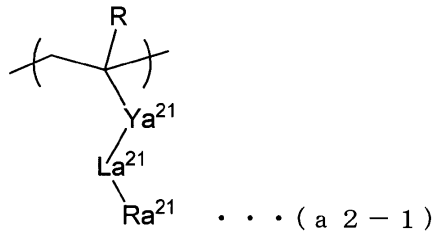
50

## 【0060】

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。

## 【0061】

## 【化14】



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 - O - 、 - C O O - 、 - C O N ( R ' ) - 、 - O C O - 、 - C O N H C O - 又は - C O N H C S - 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 - O - の場合、 $\text{Y}^{\text{a}21}$  は - C O - にはならない。  $\text{R}^{\text{a}21}$  は - S O <sub>2</sub> - 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。 ]

## 【0062】

20

$\text{Y}^{\text{a}21}$  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。

## 【0063】

( 置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基 )

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

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

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

30

## 【0064】

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。

## 【0065】

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。

40

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

環状の脂肪族炭化水素基としては、具体的には、上述の式 ( a 1 - 1 ) における  $\text{V}^{\text{a}1}$  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

50

ル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

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

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

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

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

#### 【0066】

2価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基としては、具体的には、上述の式(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。

#### 【0067】

(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。

#### 【0068】

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

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

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

$Y^{21}$ としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより

10

20

30

40

50

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<sup>2 2</sup>としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 - [ Y<sup>2 1</sup> - C(=O) - O ]<sub>m</sub> · - Y<sup>2 2</sup> - 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<sup>2 1</sup> - C(=O) - O ]<sub>m</sub> · - Y<sup>2 2</sup> - で表される基としては、式 - Y<sup>2 1</sup> - C(=O) - O - Y<sup>2 2</sup> - で表される基が特に好ましい。なかでも、式 - (CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub> · - C(=O) - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub> · - 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

## 【0069】

本発明において、Y<sup>a 2 1</sup>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。

## 【0070】

前記式 ( a 2 - 1 ) 中、R<sup>a 2 1</sup> は - SO<sub>2</sub> - 含有環式基、ラクトン含有環式基、複素環式基又はカーボネート含有環式基である。

20

## 【0071】

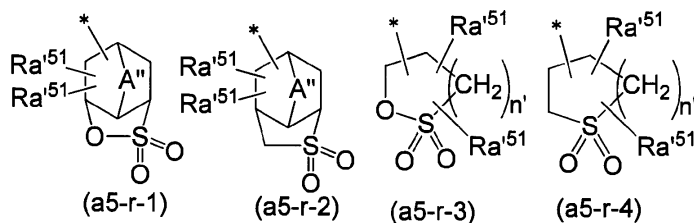
「 - SO<sub>2</sub> - 含有環式基」とは、その環骨格中に - SO<sub>2</sub> - を含む環を含有する環式基を示し、具体的には、 - SO<sub>2</sub> - における硫黄原子 ( S ) が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。その環骨格中に - SO<sub>2</sub> - を含む環をひとつ目の環として数え、該環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。 - SO<sub>2</sub> - 含有環式基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

- SO<sub>2</sub> - 含有環式基は、特に、その環骨格中に - O - SO<sub>2</sub> - を含む環式基、すなわち - O - SO<sub>2</sub> - 中の - O - S - が環骨格の一部を形成するスルトン ( s u l t o n e ) 環を含有する環式基であることが好ましい。 - SO<sub>2</sub> - 含有環式基として、より具体的には、下記一般式 ( a 5 - r - 1 ) ~ ( a 5 - r - 4 ) でそれぞれ表される基が挙げられる。

30

## 【0072】

## 【化15】



40

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

## 【0073】

前記一般式 ( a 5 - r - 1 ) ~ ( a 5 - r - 4 ) 中、A'' は後述する一般式 ( a 2 - r - 1 ) ~ ( a 2 - r - 7 ) 中の A'' と同様である。R<sup>a ' 5 1</sup> におけるアルキル基、アル

50

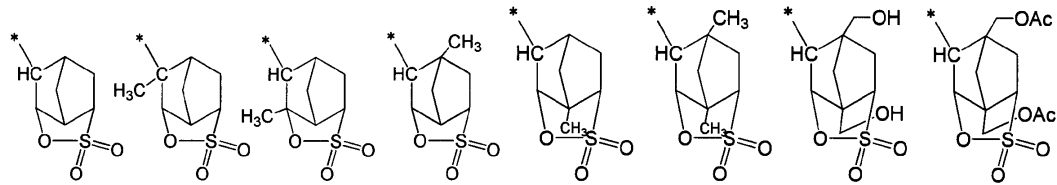
コキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基としては、後述する一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中の $R_{a'21}$ と同様である。

【0074】

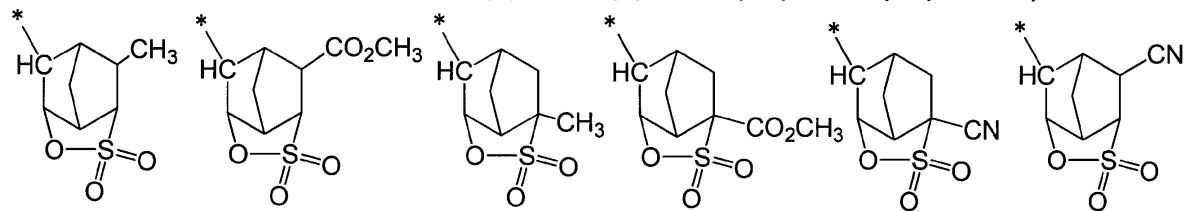
下記に一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。式中の「Ac」は、アセチル基を示す。

【0075】

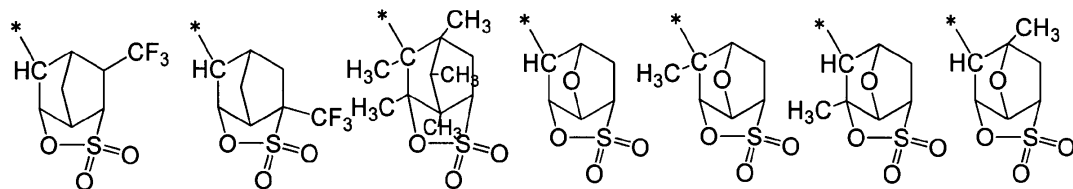
【化16】



(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)



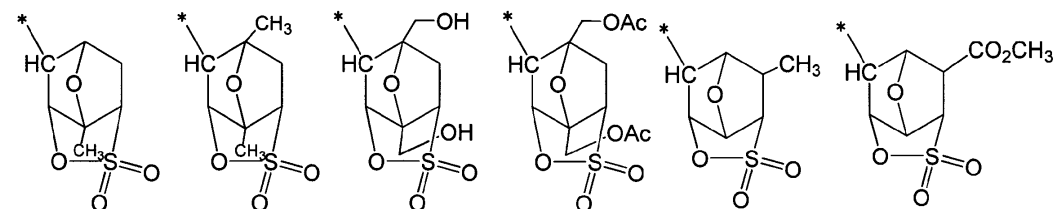
(r-sl-1-9) (r-sl-1-10) (r-sl-1-11) (r-sl-1-12) (r-sl-1-13) (r-sl-1-14)



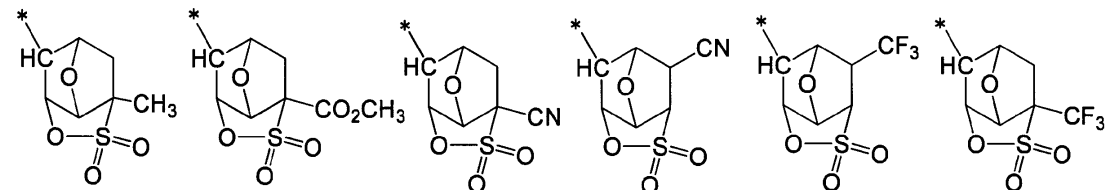
(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

【0076】

【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)

【0077】

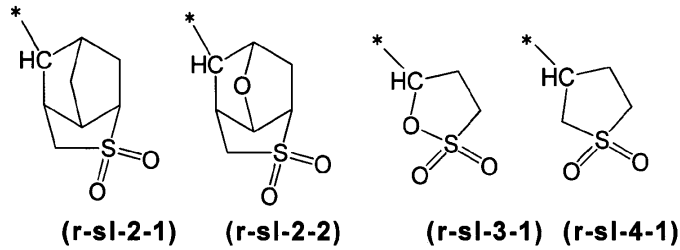
10

20

30

40

## 【化18】



## 【0078】

本発明において、構成単位(a2)が-SO<sub>2</sub>-含有環式基を含む場合、上記の中でも、前記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)、(r-sl-3-1)および(r-sl-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)で表される基が最も好ましい。

10

## 【0079】

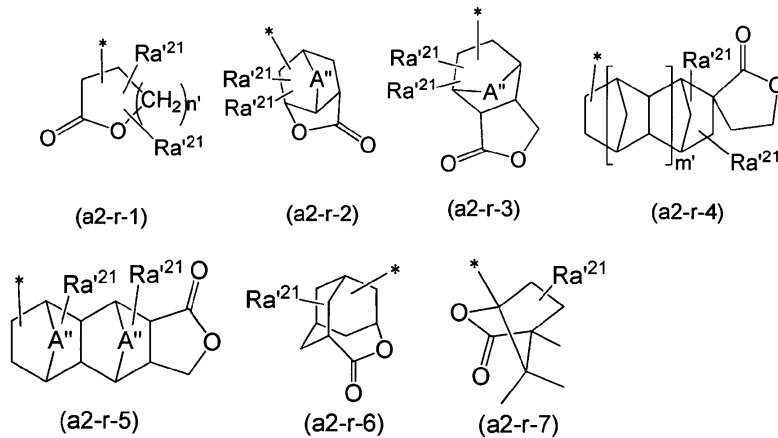
「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に-O-C(=O)-を含む環(ラクトン環)を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみ場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

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(a2-r-1)~(a2-r-7)でそれぞれ表される基が挙げられる。以下、「\*」は結合手を表す。

## 【0080】

## 【化19】



30

[式中、Ra'<sup>21</sup>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<sup>''</sup>、-OC(=O)R<sup>''</sup>、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり；R<sup>''</sup>は水素原子またはアルキル基であり；A<sup>''</sup>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。]

40

## 【0081】

前記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)中、A<sup>''</sup>は、酸素原子(-O-)もしくは硫黄原子(-S-)を含んでもよい炭素数1~5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。A<sup>''</sup>における炭素数1~5のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に-O-または-S-が介在

50

する基が挙げられ、たとえば  $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$  等が挙げられる。A'' としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または  $-O-$  が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。R a' <sup>2 1</sup> 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' <sup>2 1</sup> 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' <sup>2 1</sup> 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' <sup>2 1</sup> 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' <sup>2 1</sup> 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' <sup>2 1</sup> におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 R a' <sup>2 1</sup> 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。

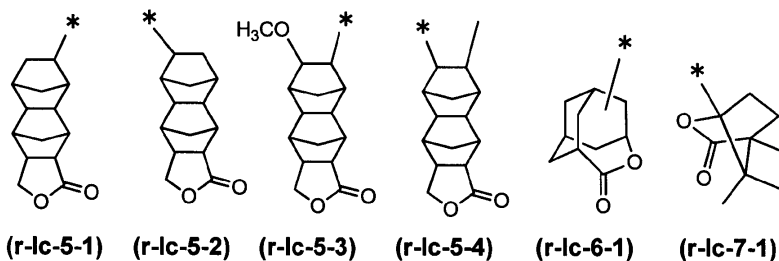
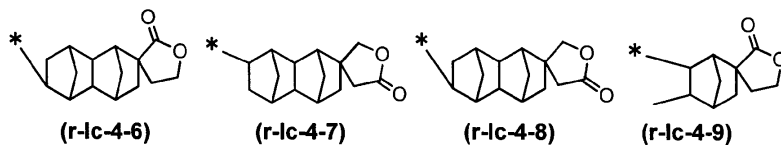
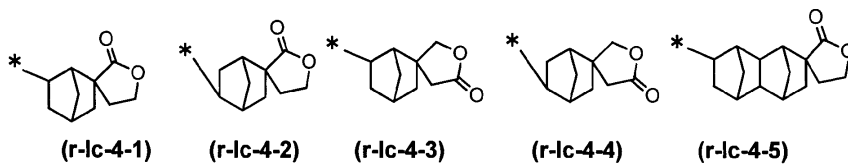
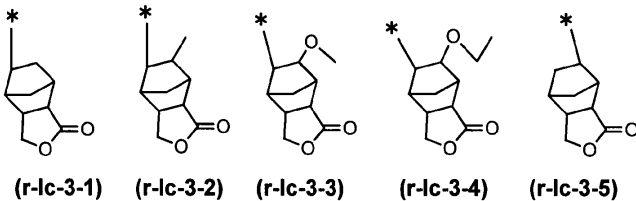
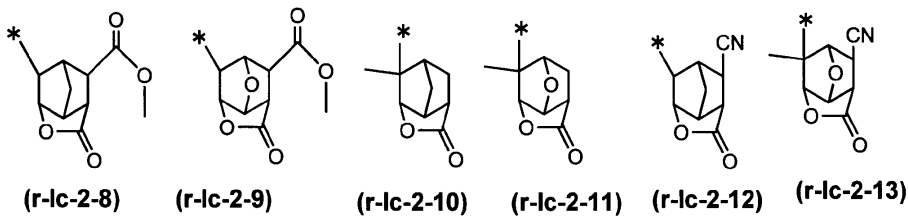
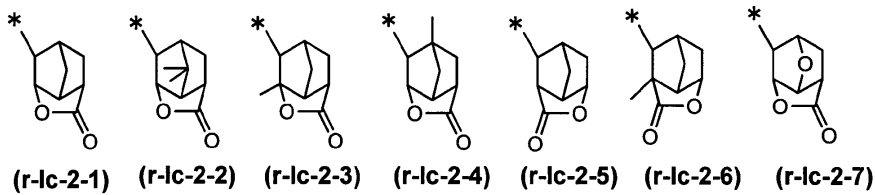
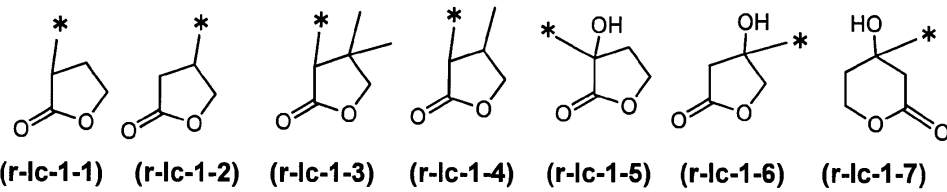
【0082】

下記に一般式  $(a_2 - r - 1) \sim (a_2 - r - 7)$  でそれぞれ表される基の具体例を挙げる。

20

【0083】

## 【化20】



## 【0084】

本発明において、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-1c-1-1)又は(r-1c-2-7)でそれぞれ表される基がより好ましい。

## 【0085】

「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

10

20

30

40

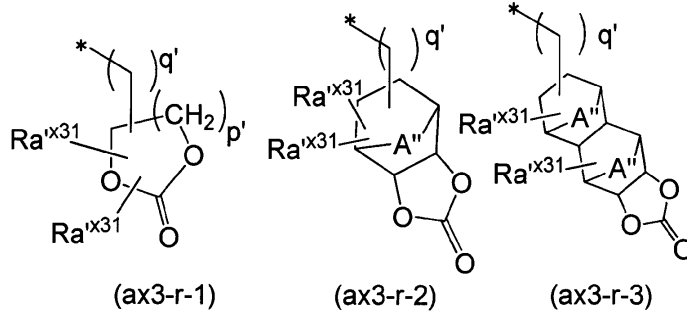
50

基であってもよい。

$R^1$  における環状の炭化水素基としてのカーボネート環含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) で表される基が挙げられる。

【0086】

【化21】



10

[式中、 $R a' \times 3^1$  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 $q'$  は0または1である。]

20

【0087】

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。

$R a' \times 3^1$  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、それぞれ前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の $R a' \times 2^1$  の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

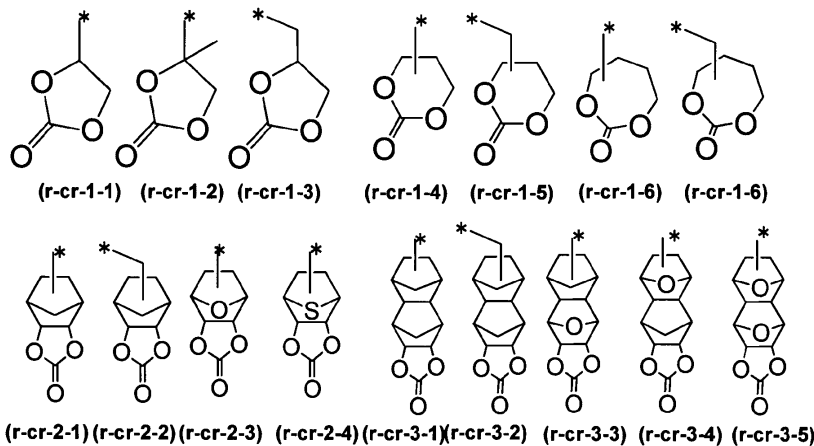
【0088】

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

30

【0089】

【化22】



40

【0090】

「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 (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

50

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が好適なものとして挙げられる。

【0091】

(A) 成分が有する構成単位 (a 2) は 1 種でも 2 種以上でもよい。

(A) 成分が構成単位 (a 2) を有する場合、構成単位 (a 2) の割合は、当該 (A) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 80 モル%であることが好ましく、5 ~ 70 モル%であることがより好ましく、10 ~ 65 モル%であることがさらに好ましく、10 ~ 60 モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

10

【0092】

(A 1) 成分は、上記構成単位 (a 1) 及び (a 2) のほかに、以下の構成単位 (a 3)、構成単位 (a 4) を有していてもよい。

【0093】

(構成単位 (a 3))

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

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与すると考えられる。

20

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 A r F エキシマレーザ用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該環式基としては多環式基であることが好ましく、炭素数は 7 ~ 30 であることがより好ましい。

その中でも、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、またはアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基を含有する脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 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

【0094】

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

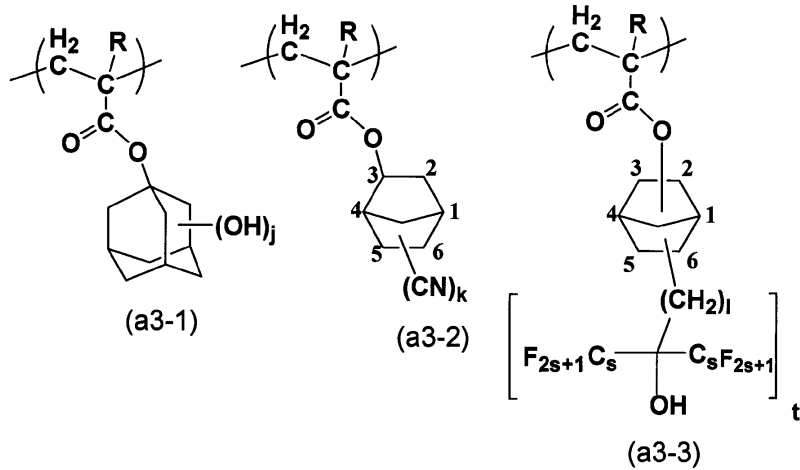
40

構成単位 (a 3) としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

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

【0095】

## 【化23】



10

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

## 【0096】

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

20

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

## 【0097】

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

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

30

## 【0098】

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

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

構成単位(a3)の割合を下限値以上とすることにより、構成単位(a3)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

## 【0099】

(構成単位(a4))

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

構成単位(a4)における「酸非解離性環式基」は、露光により後述の(B)成分から酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

構成単位(a4)としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位(a1)

40

50

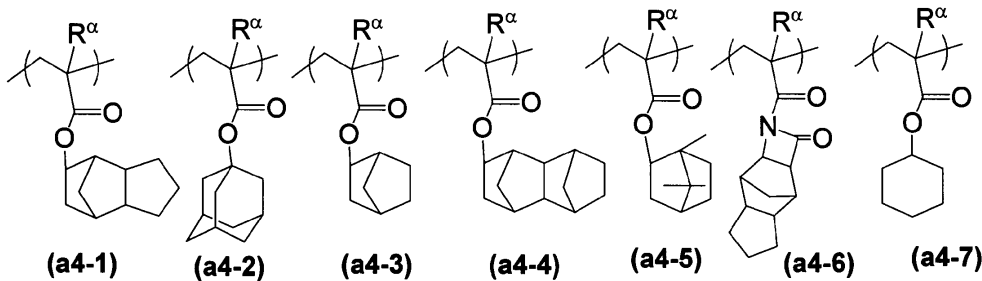
の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、A r Fエキシマレーザー用、K r Fエキシマレーザー用（好ましくはA r Fエキシマレーザー用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

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

【0100】

【化24】



[ 式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。 ]

【0101】

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

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

【0102】

(A1)成分は、(a1)及び(a2)を有する共重合体であることが好ましい。

【0103】

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

また、(A1)成分には、上記重合の際に、たとえばHS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OHのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、末端に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-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。

【0104】

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

【0105】

(A1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

10

20

30

40

50



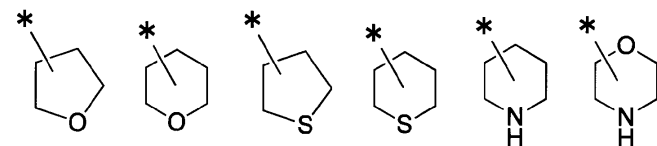
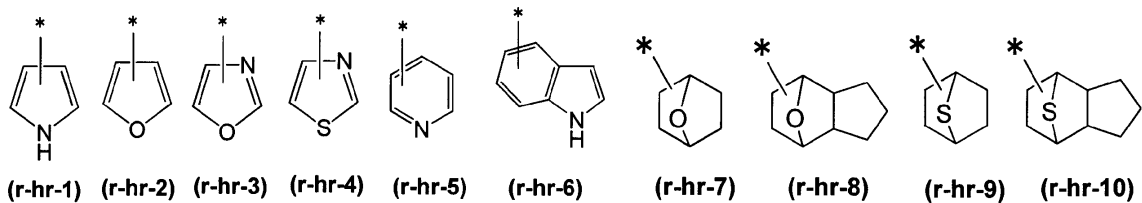
香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または2以上の芳香環を含む芳香族化合物から水素原子を1つ除いたアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

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

また、 $R^{101}$ における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよく、具体的には上記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO<sub>2</sub>-含有環式基、その他以下(r-hr-1)~(r-hr-16)に挙げる複素環式基が挙げられる。

【0112】

【化26】



【0113】

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

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

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

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

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

【0114】

( $R^{101}$ における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基)

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

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

分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が3~20であることが好ましく、3~15で

10

20

30

40

50

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。

【0115】

( $R^{101}$ 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。

【0116】

$R^{101}$ 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。

【0117】

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、前記式(a2-r-1)～(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5-r-1)～(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO<sub>2</sub>-含有環式基などが好ましい。

【0118】

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

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

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子(エーテル結合：-O-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、オキシカルボニル基(-O-C(=O)-)、アミド結合(-C(=O)-NH-)、カルボニル基(-C(=O)-)、カーボネート結合(-O-C(=O)-O-)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせに、さらにスルホニル基(-SO<sub>2</sub>-)が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記式(y-a1-1)～(y-a1-7)でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

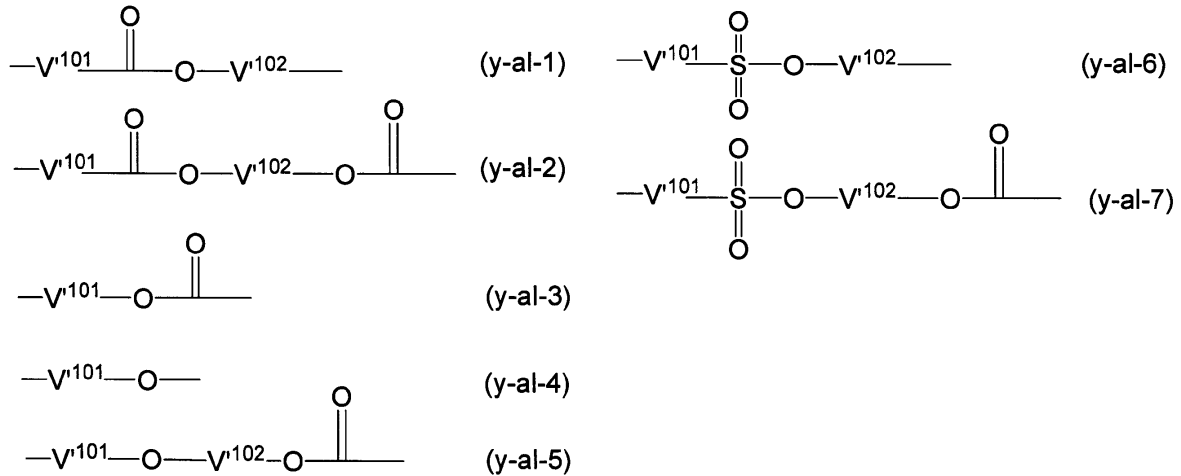
【0119】

10

20

30

## 【化 2 7】



10

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

## 【 0 1 2 0 】

$V^{102}$  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。

20

## 【 0 1 2 1 】

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

$V^{101}$  および  $V^{102}$  におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 [ -CH<sub>2</sub>- ] ; -CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 等のアルキルメチレン基 ; エチレン基 [ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ] ; -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 等のアルキルエチレン基 ; トリメチレン基 ( n - プロピレン基 ) [ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ] ; -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- 等のアルキルトリメチレン基 ; テトラメチレン基 [ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ] ; -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 等のアルキルテトラメチレン基 ; ペンタメチレン基 [ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ] 等が挙げられる。

30

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 ( a 1 - r - 1 ) 中の  $R a^3$  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。

40

## 【 0 1 2 2 】

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

## 【 0 1 2 3 】

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

## 【 0 1 2 4 】

50

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

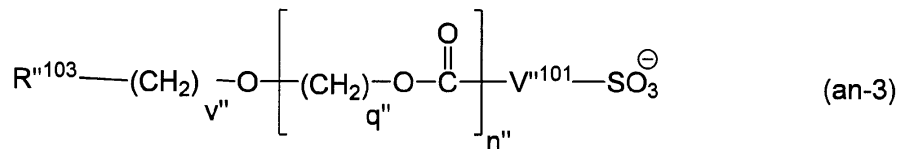
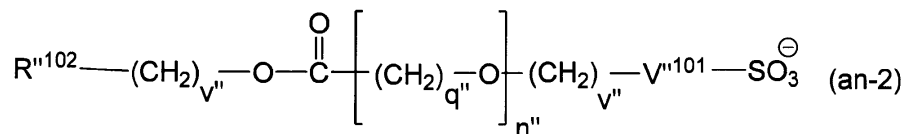
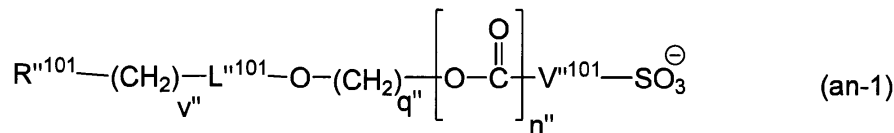
## 【 0 1 2 5 】

( b - 1 ) 成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、

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

## 【 0 1 2 6 】

## 【 化 2 8 】



[ 式中、 $R^{101}$  は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 ( r - h r - 1 ) ~ ( r - h r - 6 ) でそれぞれ表される基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基であり； $R^{102}$  は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 ( a 2 - r - 1 ) ~ ( a 2 - 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 ( a 5 - r - 1 ) ~ ( a 5 - r - 4 ) でそれぞれ表される - S O <sub>2</sub> - 含有環式基であり； $R^{103}$  は、置換基を有していてもよい芳香族環式基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり； $V^{101}$  は、フッ素化アルキレン基であり； $L^{101}$  は、- C ( = O ) - 又は - S O <sub>2</sub> - 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 ~ 2 0 の整数であり、 $n''$  は 0 または 1 である。 ]

## 【 0 1 2 7 】

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

## 【 0 1 2 8 】

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

## 【 0 1 2 9 】

$R^{101}$  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

10

20

30

40

50

素化アルキレン基であり、特に好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$  である。

【0130】

・(b-2)成分のアニオン部

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、式(b-1)中の $R^{101}$ と同様のものが挙げられる。ただし、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ は、相互に結合して環を形成していてもよい。

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

該鎖状のアルキル基の炭素数は1~10であることが好ましく、より好ましくは炭素数1~7、さらに好ましくは炭素数1~3である。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多きほど、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。

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、式(b-1)中の $V^{101}$ と同様のものが挙げられる。

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

【0131】

・(b-3)成分のアニオン部

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

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

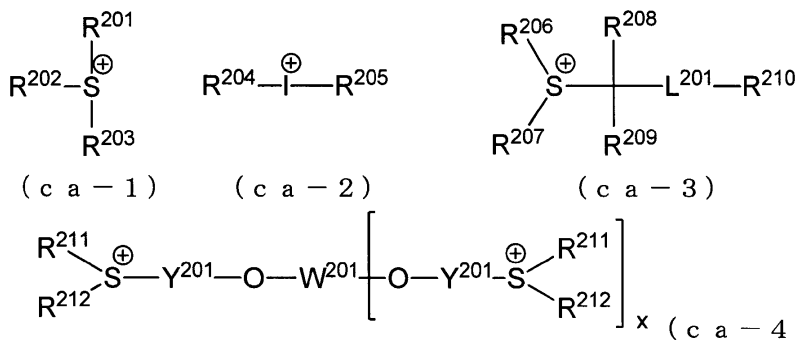
【0132】

{カチオン部}

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。

【0133】

【化29】



[式中、 $R^{201}$ ~ $R^{207}$ 、および $R^{211}$ ~ $R^{212}$ は、それぞれ独立に置換基を有

10

20

30

40

50

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

## 【0134】

$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアリール基としては、炭素数 10  
6~20の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

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

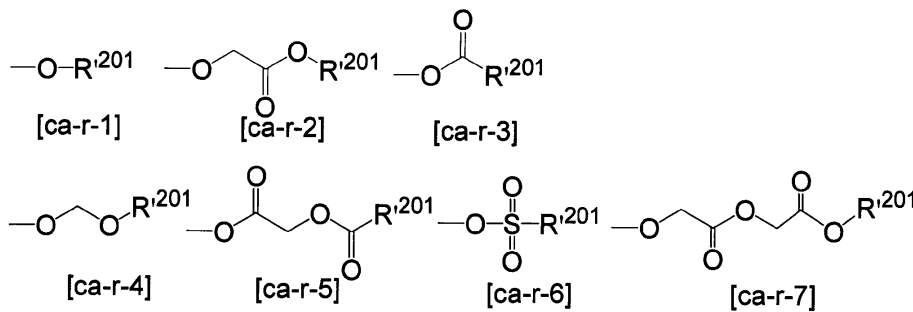
$R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{211} \sim R^{212}$ におけるアルケニル基としては、炭素数が2~10であることが好ましい。

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

置換基としてのアリールチオ基におけるアリール基としては、 $R^{101}$ で挙げたものと 20  
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。

## 【0135】

## 【化30】



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

## 【0136】

$R^{201}$ の置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、上記式(b-1)中の  $R^{101}$ と同様のものが挙げられる他、置換基を有していてもよい環式基又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基として上記式(a1-r-2)で表される酸解離性基と 40  
同様のものも挙げられる。

## 【0137】

$R^{201} \sim R^{203}$ 、 $R^{206} \sim R^{207}$ 、 $R^{211} \sim R^{212}$ 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、たとえばチオフェン環、チアゾール環、ベンゾチオフェン環、チアントレン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、9 H 50

- チオキサテン環、チオキサントン環、チアントレン環、フェノキサチン環、テトラヒドロチオフェニウム環、テトラヒドロチオピラニウム環等が挙げられる。

【0138】

$R^{208} \sim R^{209}$  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。

【0139】

$R^{210}$  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  $R^{a2-1}$  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。

【0140】

$Y^{201}$  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  $V^{a1}$  における 2 価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0141】

前記式 (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  $Y^{a2-1}$  と同様の炭化水素基が例示できる。 $W^{201}$  における 2 価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わされた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

$W^{201}$  における 3 価の連結基としては、前記  $W^{201}$  における 2 価の連結基から水素原子を 1 個除いた基、前記 2 価の連結基にさらに前記 2 価の連結基が結合した基などが挙げられる。 $W^{201}$  における 3 価の連結基としては、アリーレン基に 2 個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

【0142】

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

【0143】

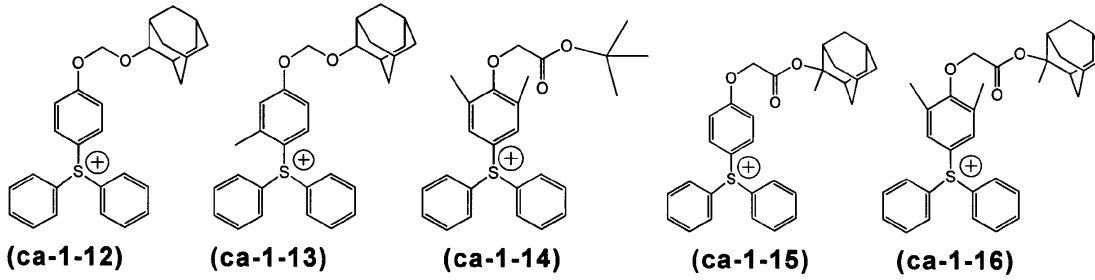
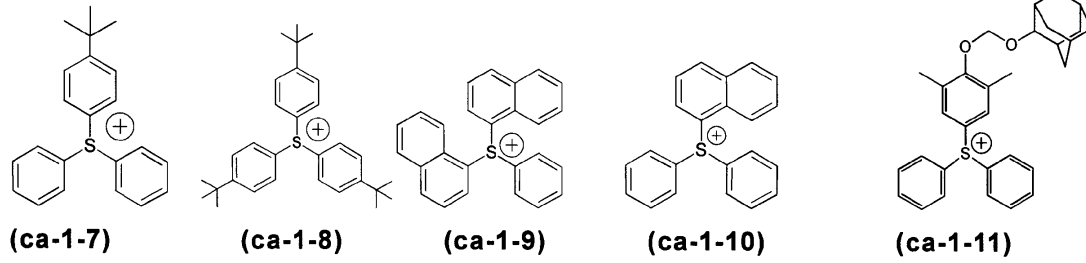
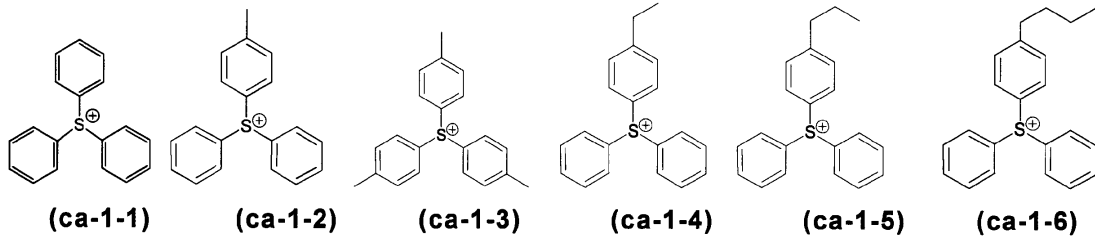
10

20

30

40

## 【化 3 1】

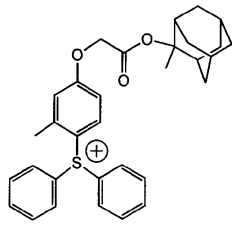


## 【 0 1 4 4 】

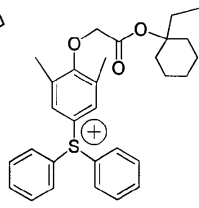
10

20

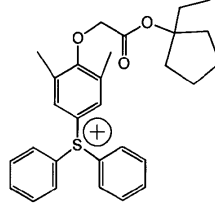
【化 3 2】



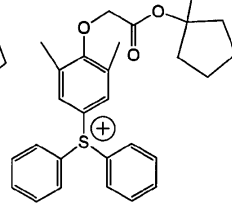
(ca-1-17)



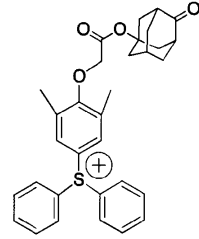
(ca-1-18)



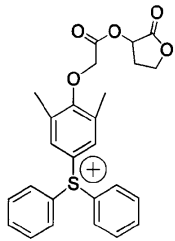
(ca-1-19)



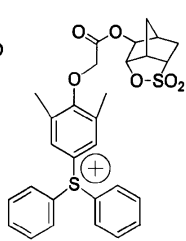
(ca-1-20)



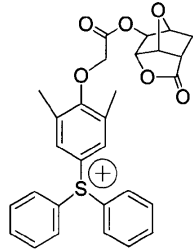
(ca-1-21)



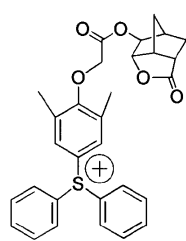
(ca-1-22)



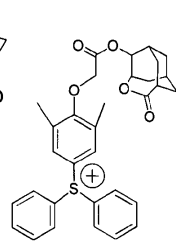
(ca-1-23)



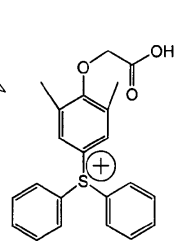
(ca-1-24)



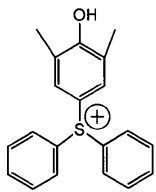
(ca-1-25)



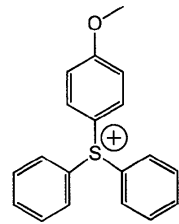
(ca-1-26)



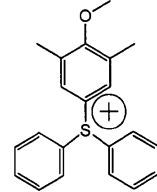
(ca-1-27)



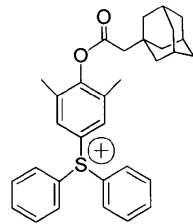
(ca-1-28)



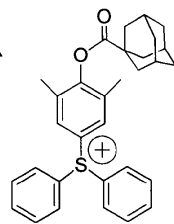
(ca-1-29)



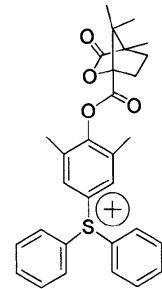
(ca-1-30)



(ca-1-31)



(ca-1-32)



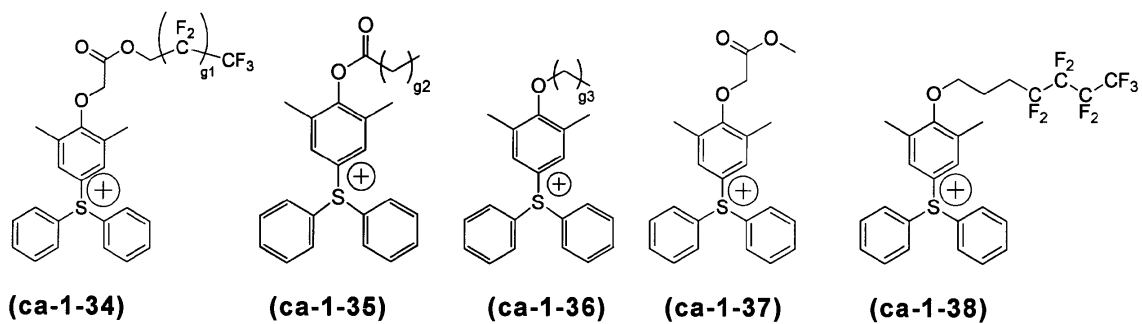
(ca-1-33)

【 0 1 4 5 】

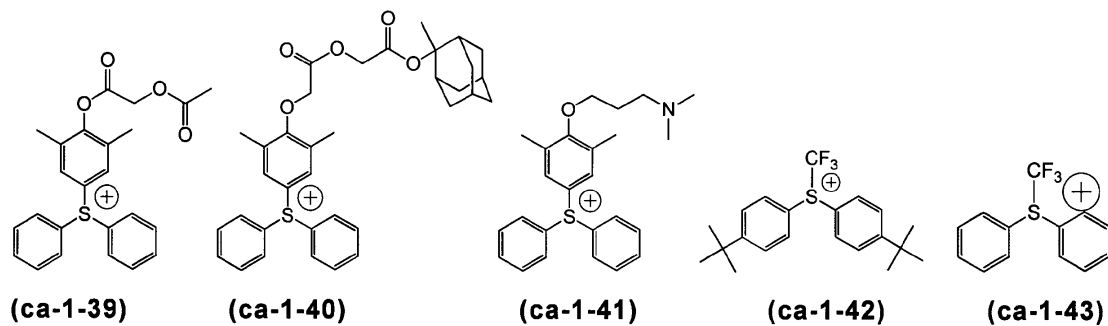
10

20

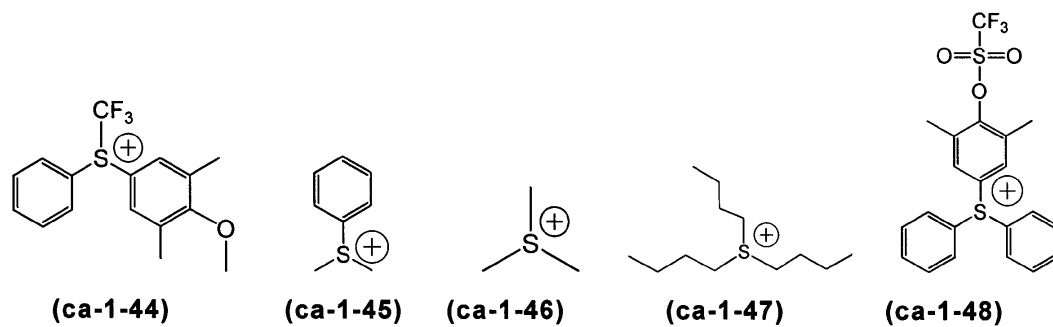
## 【化 3 3】



10



20

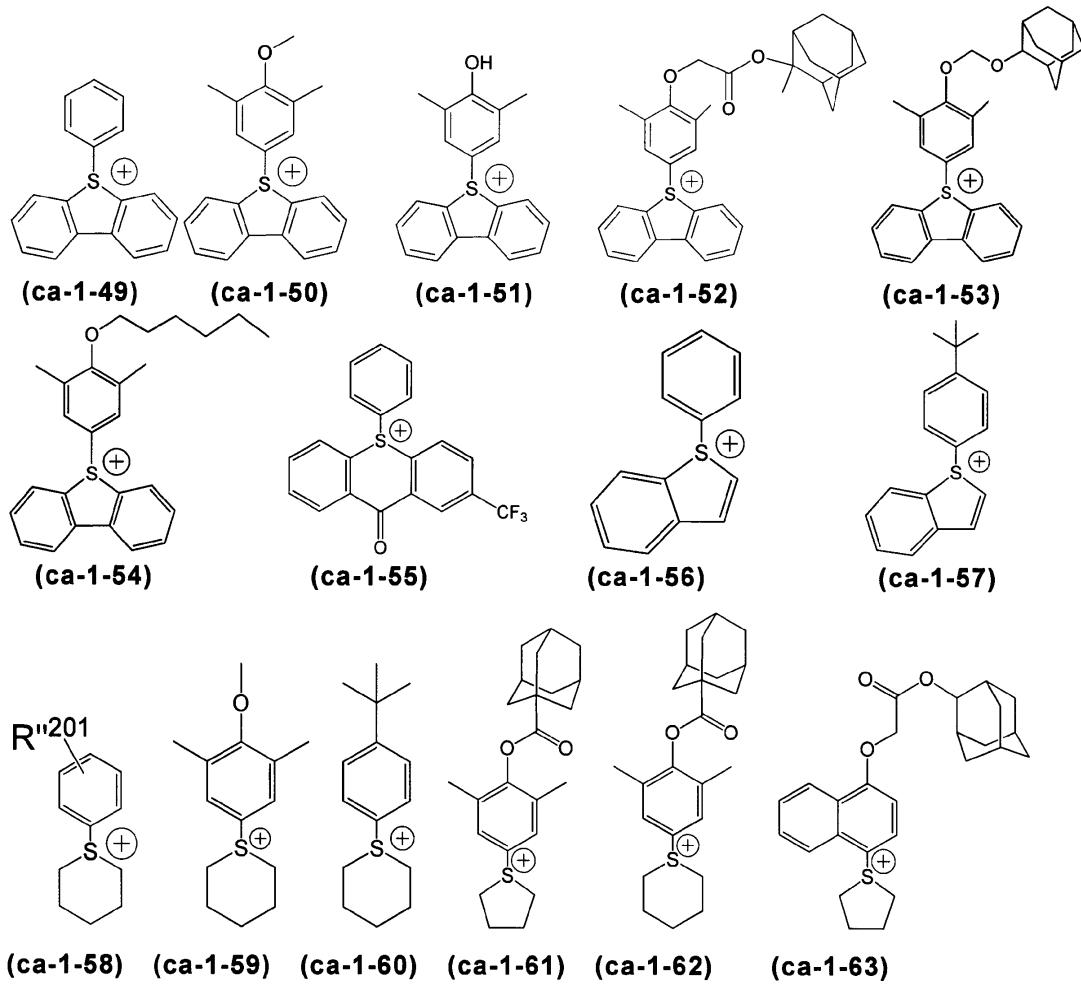


[ 式中、g 1、g 2、g 3 は繰返し数を示し、g 1 は 1 ~ 5 の整数であり、g 2 は 0 ~ 20 の整数であり、g 3 は 0 ~ 20 の整数である。 ]

30

【 0 1 4 6 】

## 【化34】



10

20

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

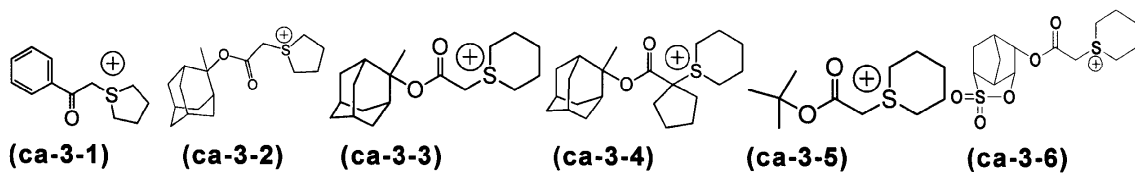
30

## 【0147】

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

## 【0148】

## 【化35】



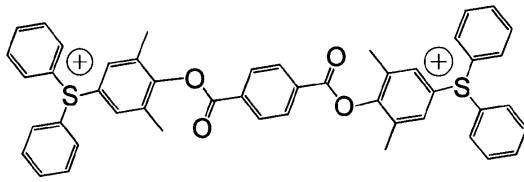
40

## 【0149】

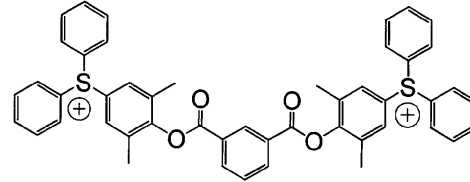
前記式 (ca-4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

## 【0150】

## 【化36】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

## 【0151】

(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。

本発明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。

## 【0152】

<塩基性化合物成分；(D)成分>

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。

## 【0153】

[(D1)成分]

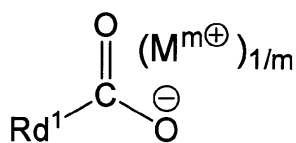
(D1)成分を含有するレジスト組成物とすることで、レジストパターンを形成する際に、露光部と非露光部のコントラストを向上させることができる。

(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。

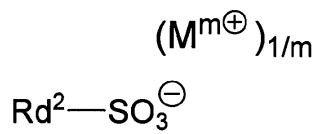
(d1-1)~(d1-3)成分は、露光部においては分解して酸拡散制御性(塩基性)を失うためクエンチャーとして作用せず、未露光部においてクエンチャーとして作用する。

## 【0154】

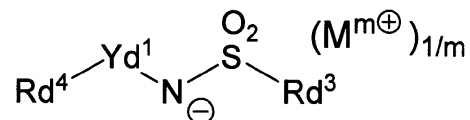
## 【化37】



(d1-1)



(d1-2)



(d1-3)

[式中、Rd<sup>1</sup>~Rd<sup>4</sup>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

10

20

30

40

50

、式 (d 1 - 2) 中の  $R d^2$  における、S 原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。Y d<sup>1</sup> は単結合、または 2 価の連結基である。M<sup>m+</sup> はそれぞれ独立に m 価の有機カチオンである。]

【 0 1 5 5 】

{ (d 1 - 1) 成分 }

・アニオン部

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

これらのなかでも、 $R d^1$  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。

【 0 1 5 6 】

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。

$R d^1$  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。

【 0 1 5 7 】

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。

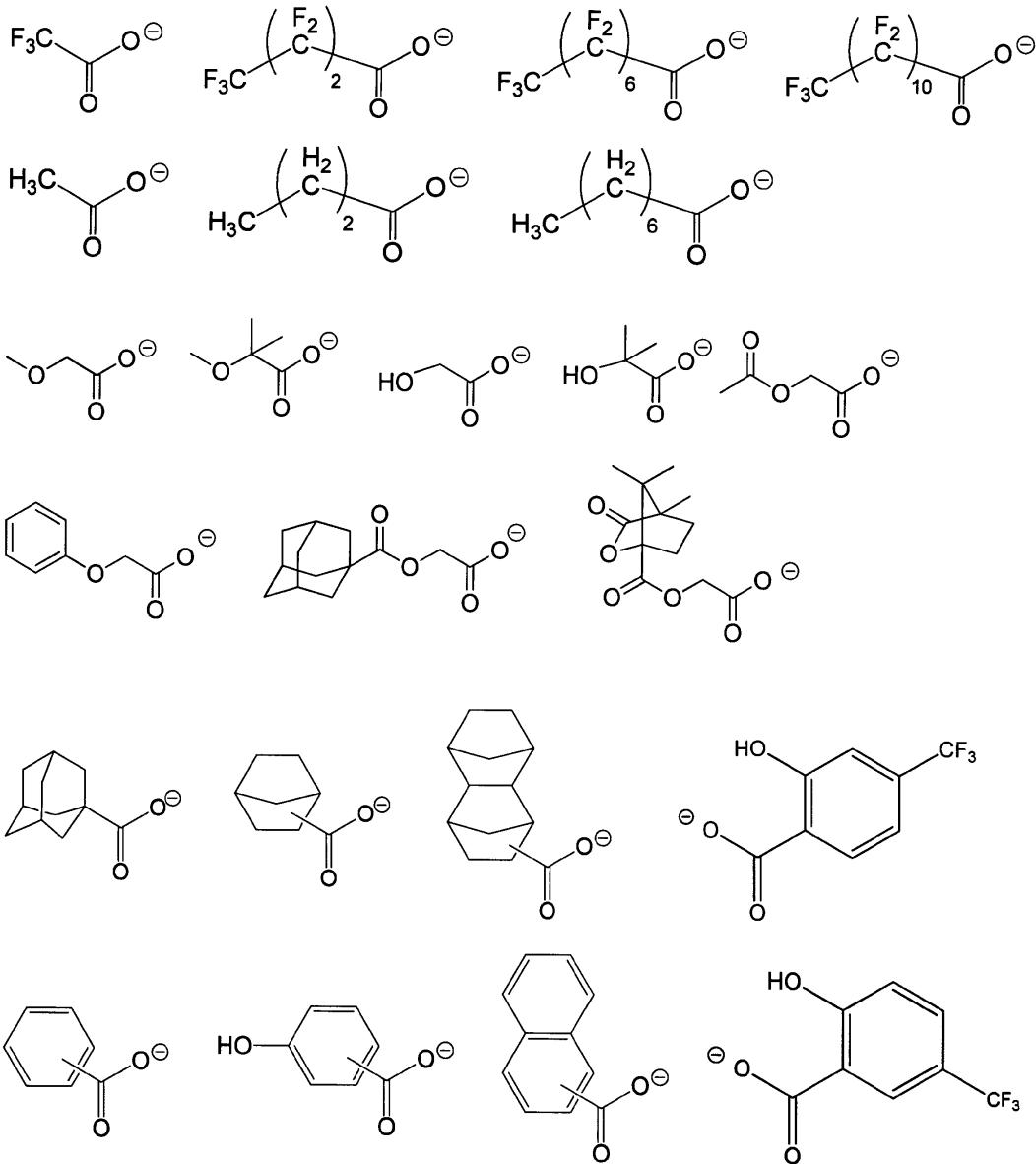
【 0 1 5 8 】

10

20

30

## 【化38】



10

20

30

## 【0159】

・カチオン部

式(d1-1)中、 $M^{m+}$ は、 $m$ 価の有機カチオンである。

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

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

40

## 【0160】

{(d1-2)成分}

・アニオン部

式(d1-2)中、 $Rd^2$ は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 $R^{101}$ と同様のものが挙げられる。

ただし、 $Rd^2$ における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない(フッ素置換されていない)ものとする。これにより、(d1-2)成分のアニオンが適

50

度な弱酸アニオンとなり、(D)成分のクエンチング能が向上する。

$Rd^2$ としては、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましく、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等から1個以上の水素原子を除いた基(置換基を有していてもよい);カンファー等から1個以上の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

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

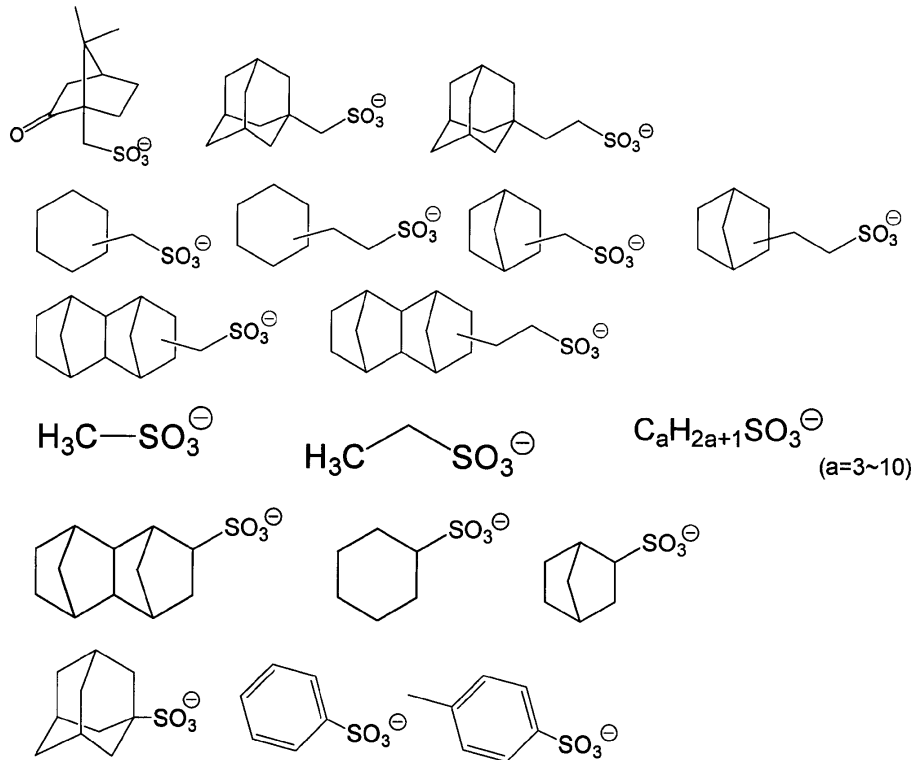
【0161】

以下に(d1-2)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

10

【0162】

【化39】



20

30

【0163】

・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。

40

【0164】

{(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。

【0165】

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

50

もよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 $R^{101}$ と同様のものが挙げられる。

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

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

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

【0166】

$Rd^4$ 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。

【0167】

$Rd^4$ 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。

【0168】

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。

【0169】

以下に(d1-3)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

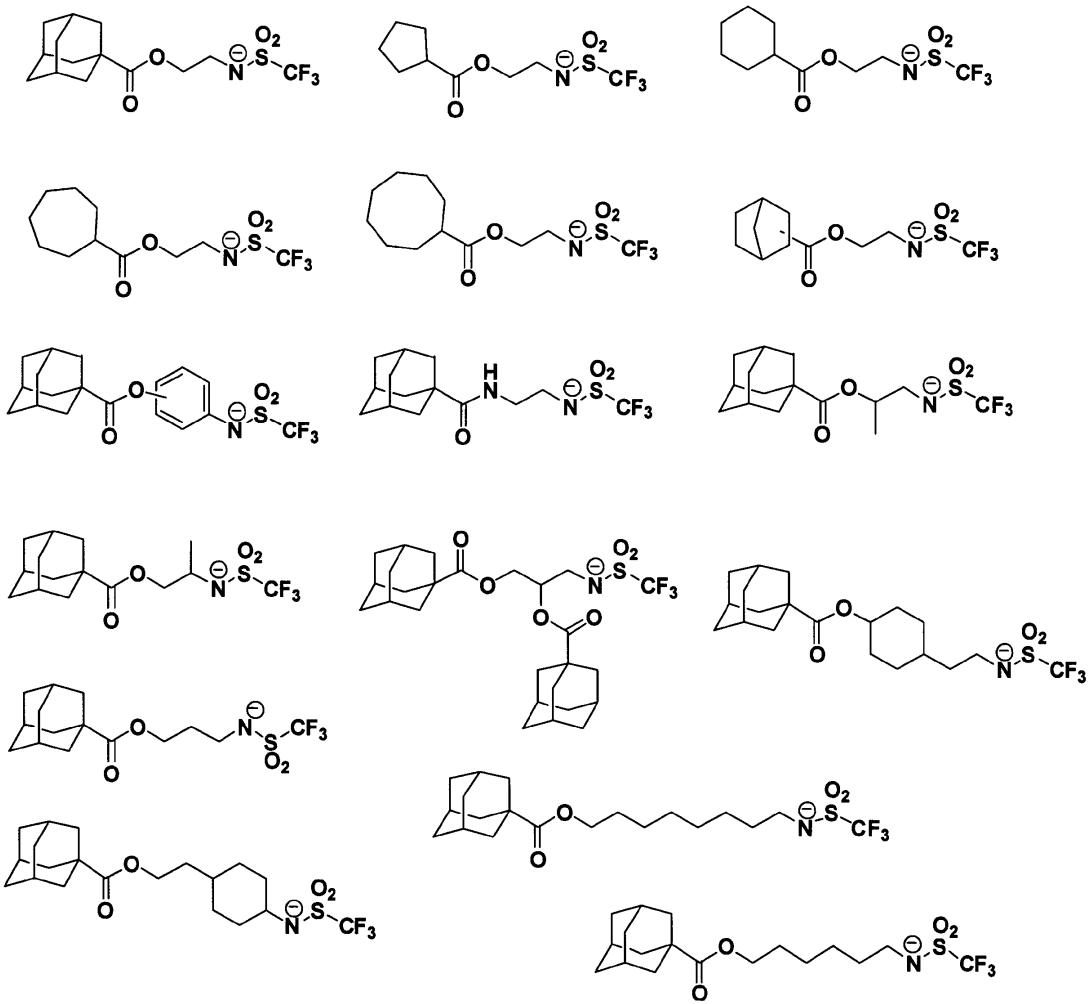
【0170】

10

20

30

【化40】



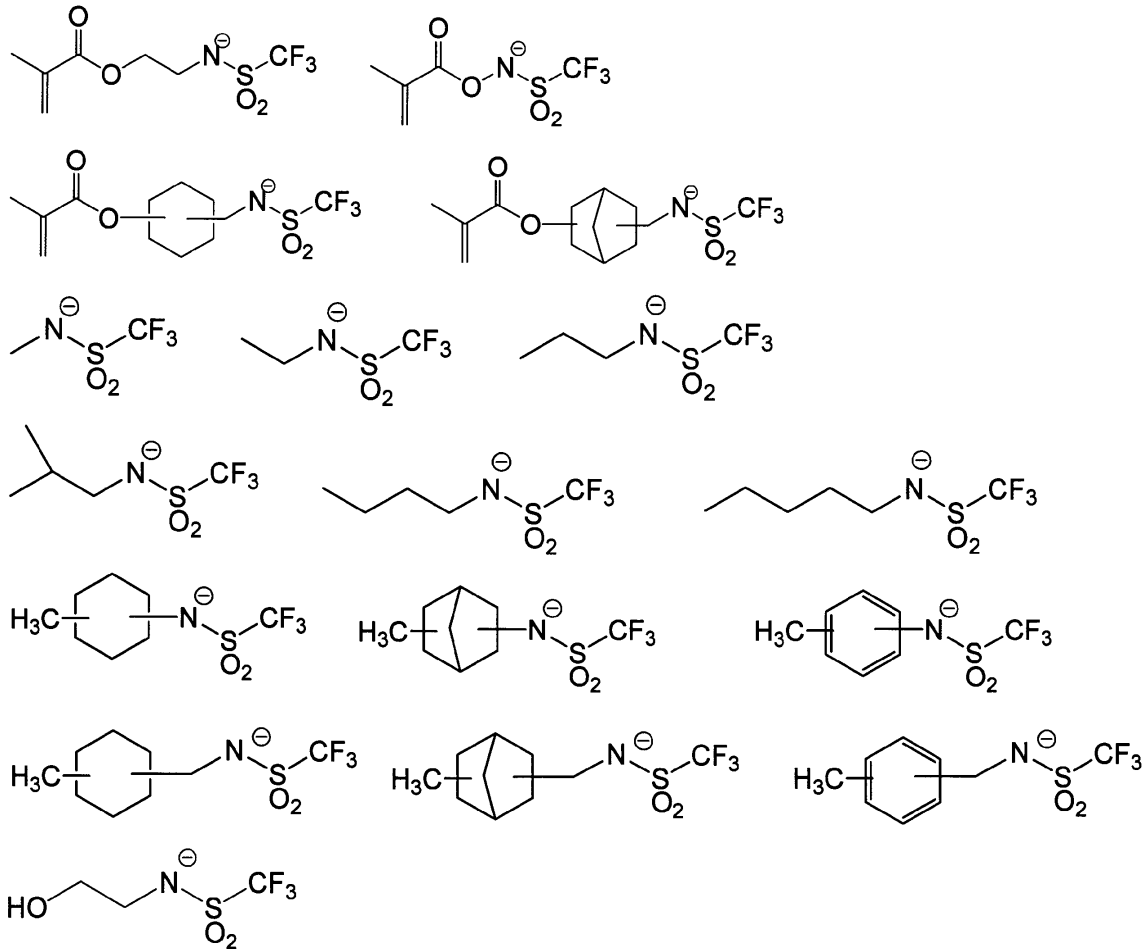
10

20

【0171】

30

## 【化 4 1】



10

20

## 【0172】

・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。

## 【0173】

(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。

## 【0174】

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。

## 【0175】

(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質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソ

30

40

50

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

【0176】

(D2)成分)

(D)成分は、上記(D1)成分に該当しない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<sub>3</sub>の水素原子の少なくとも1つを、炭素数12以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン(アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン)又は環式アミンが挙げられる。

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

【0177】

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。

【0178】

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

【0179】

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。

【0180】

10

20

30

40

50

(D2)成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(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。

#### 【0181】

(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。上記範囲の下限値以上であると、レジスト組成物とした際、LWR等のリソグラフィ特性がより向上する。また、より良好なレジストパターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

10

#### 【0182】

<任意成分>

[(E)成分]

本発明において、レジスト組成物には、感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、任意の成分として、有機カルボン酸、ならびにリンのオキソ酸およびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(E)(以下、(E)成分という。)を含有させることができる。

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

20

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。

30

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。

#### 【0183】

[(F)成分]

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

40

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

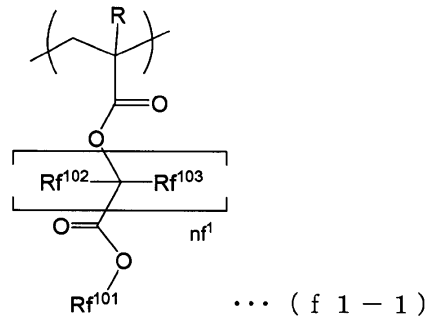
(F)成分としてより具体的には、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)を有する重合体が挙げられる。前記重合体としては、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー);下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と、前記構成単位(a1)との共重合体;下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式(f1-1)で表される

50

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

【 0 1 8 4 】

【 化 4 2 】



[ 式中、R は前記同様であり、R f <sup>1 0 2</sup> および R f <sup>1 0 3</sup> 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 f <sup>1 0 2</sup> および R f <sup>1 0 3</sup> は同じであっても異なってもよい。n f <sup>1</sup> は 1 ~ 5 の整数であり、R f <sup>1 0 1</sup> はフッ素原子を含む有機基である。]

【 0 1 8 5 】

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

式 ( f 1 - 1 ) 中、R f <sup>1 0 2</sup> および R f <sup>1 0 3</sup> 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 f <sup>1 0 2</sup> および R f <sup>1 0 3</sup> 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 f <sup>1 0 2</sup> および R f <sup>1 0 3</sup> 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 f <sup>1 0 2</sup> および R f <sup>1 0 3</sup> 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。

式 ( f 1 - 1 ) 中、n f <sup>1</sup> 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。

【 0 1 8 6 】

式 ( f 1 - 1 ) 中、R f <sup>1 0 1</sup> 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 ~ 2 0 であることが好ましく、炭素数 1 ~ 1 5 であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 1 0 が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の 2 5 % 以上がフッ素化されていることが好ましく、5 0 % 以上がフッ素化されていることがより好ましく、6 0 % 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 f <sup>1 0 1</sup> 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、- C H <sub>2</sub> - C F <sub>3</sub>、- C H <sub>2</sub> - C F <sub>2</sub> - C F <sub>3</sub>、- C H ( C F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、- C H <sub>2</sub> - C H <sub>2</sub> - C F <sub>3</sub>、- C H <sub>2</sub> - C H <sub>2</sub> - C F <sub>2</sub> - C F <sub>2</sub> - C F <sub>2</sub> - C F <sub>3</sub> が最も好ましい。

【 0 1 8 7 】

( F ) 成分の重量平均分子量 ( M w ) ( ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによ

10

20

30

40

50

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。

【0188】

(F)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(F)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.5~10質量部の割合で用いられる。

10

【0189】

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

【0190】

[(S)成分]

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

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

20

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

30

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。

40

なかでも、PGMEA、PGME、  
 - ブチロラクトン、ELが好ましい。

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

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

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

50

も1種と -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。

(S)成分の使用量は特に限定されず、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。

#### 【0191】

##### [工程B]

工程Bにおいて、前記[工程A]で形成した第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する。

本発明においては、高分子化合物(X)を含有し、前記高分子化合物(X)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であるシュリンク剤組成物を用いることを特徴とする。

10

#### 【0192】

##### <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。

本発明において、シュリンク剤組成物は、高分子化合物(X)を含有する。

#### 【0193】

##### [高分子化合物(X)]

高分子化合物(X)は、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高分子化合物である。

20

本発明においては、高分子化合物(X)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.49以下であることが好ましく、1.48以下であることがより好ましい。

高分子化合物(X)の分散度が上記の範囲内である(換言すると、狭分散である高分子化合物(X))と、シュリンク剤組成物に用いた際に、分子量のばらつきが低いためパターンを厚肉化した際に厚肉化部分に隙間が生じにくく、良好に厚肉化できると考えられる。

#### 【0194】

本発明において、狭分散の高分子化合物(X)とするためには、市販されているものを使うことも出来るし、高分子化合物を精製することにより狭分散化してもよく、また、リビングラジカル重合開始剤を用いて高分子化合物(X)を合成してもよい。なかでも、本発明においては、精製により狭分散化することが好ましい。

30

#### 【0195】

##### [精製による狭分散化]

精製より狭分散化する場合には、例えば溶剤分画による精製方法が採用できる。

本発明において、精製により狭分散化する場合には、低分子化合物を除去してもよく、高分子化合物を除去してもよい。パターンの厚肉化量を増大させる観点から、低分子化合物を除去することが好ましい。

溶剤分画による精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

40

たとえば、ラジカル重合反応終了後、該酸分解性樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の5倍未満の体積量、好ましくは4.5～0.5倍、より好ましくは3～0.5倍、更に好ましくは1～0.5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

#### 【0196】

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチ

50

ルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化水素（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒（例えば、酢酸エチルなどのエステル、メタノール、エタノールなどのアルコール類等）との比率は、例えば前者/後者（体積比；25）=10/90~99/1、好ましくは前者/後者（体積比；25）=30/70~98/2、さらに好ましくは前者/後者（体積比；25）=50/50~97/3程度である。

10

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100~10000質量部、好ましくは200~2000質量部、さらに好ましくは300~1000質量部である。

20

【0197】

〔リビングラジカル重合〕

次に、リビングラジカル重合について説明する。

リビングラジカル重合は、ドーマント種とラジカル成長種との平衡によって停止反応がある程度抑制され、可逆的な交換反応によって分子量制御が可能となっている重合反応である。交換反応が重合反応に比べて非常に速く起こっていると、分子量分布の狭いポリマーが得られると考えられている。

本発明においては、リビングラジカル重合開始剤を用いて狭分散の高分子化合物（X）を合成してもよい。

30

リビングラジカル重合の例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合などが挙げられる。

【0198】

リビングラジカル重合開始剤として、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびルイス酸またはアミンからなる重合開始剤を用いることができる。

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、鉄、銅、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、レニウム等の周期律表第7~11族元素（日本化学会編「化学便覧基礎編I改訂第4版」（1993年）記載の周期律表による）が好ましく挙げられる。中でもルテニウムや銅が好ましい。

40

【0199】

ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体の具体例としては、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）ルテニウム、シス-ジクロロビス（2,2'-ピピリジン）ルテニウム、ジクロロトリス（1,10-フェナントロリン）ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロインデニ

50

ルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム又はクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムが好ましく挙げられる。

#### 【0200】

有機ハロゲン化合物は、重合開始剤として機能する。このような有機ハロゲン化合物としては、 $\alpha$ -ハロゲノカルボニル化合物または $\alpha$ -ハロゲノカルボン酸エステルを使用でき、中でも $\alpha$ -ハロゲノカルボン酸エステルが好ましく、その具体例として2-プロモ-2-メチルプロパン酸エチル、2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチル等を挙げることができる。

10

#### 【0201】

ルイス酸またはアミンは、活性化剤として機能する。このようなルイス酸としては、例えばアルミニウムトリイソプロポキシドやアルミニウムトリ(*t*-ブトキシド)等のアルミニウムトリアルコキシド;ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウム、ビス(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウム等のビス(置換アリールオキシ)アルキルアルミニウム;トリス(2,6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウムなどのトリス(置換アリールオキシ)アルミニウム;チタンテトライソプロポキシド等のチタンテトラアルコキシド等を挙げることができ、好ましくはアルミニウムトリアルコキシドであり、特に好ましくはアルミニウムトリイソプロポキシドである。

アミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等の脂肪族第1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第3級アミン等の脂肪族アミン;N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントetraアミン等の脂肪族ポリアミン;アニリン、トルイジンなどの芳香族第1級アミン、ジフェニルアミンなどの芳香族第2級アミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン等の芳香族アミンなどを挙げることができる。中でも、脂肪族アミンが好ましく、特にブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどが好ましい。

20

30

#### 【0202】

遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびルイス酸またはアミンからなる重合開始剤系における各成分の含有割合については、必ずしも限定されるものではないが、有機ハロゲン化合物に対する遷移金属錯体の割合が低すぎると重合が遅くなる傾向があり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、遷移金属錯体:有機ハロゲン化合物のモル比は0.05:1~1:1の範囲であることが好ましい。また、遷移金属錯体に対するルイス酸またはアミンの割合が低すぎると重合が遅くなり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、有機ハロゲン化合物:ルイス酸またはアミンのモル比は1:1~1:10の範囲内であることが好ましい。

上記リビングラジカル重合開始剤系は、通常、使用直前に遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物の重合開始剤、およびルイス酸またはアミンの活性化剤を常法により混合することにより調製することができる。また、遷移金属錯体、重合開始剤および活性化剤をそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系中で混合してリビングラジカル重合開始剤系として機能するようにしてもよい。

40

#### 【0203】

上記重合開始剤は、熱や光ラジカル発生剤と併用して使用することができる。熱ラジカル発生剤の具体例としては、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シアノ-2-ブタン)、ジメチル2,2'-アゾビスジメチルイソブチラート、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(*t*-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2,2'-アゾビス

50

[ 2 - メチル - N - ( 1 , 1 ) - ビス ( ヒドロキシメチル ) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロピオンアミド、 2 , 2 ' - アゾビス [ 2 - メチル - N - ヒドロキシエチル ] ] - プロピオンアミド、 2 , 2 ' - アゾビス ( N , N ' - ジメチレンイソブチルアミジン ) ジヒドロクロリド、 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - アミジノプロパン ) ジヒドロクロリド、 2 , 2 ' - アゾビス ( N , N ' - ジメチレンイソブチルアミン )、 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチル - N - [ 1 , 1 - ビス ( ヒドロキシメチル ) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロピオンアミド )、 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチル - N - [ 1 , 1 - ビス ( ヒドロキシメチル ) エチル ] プロピオンアミド、 2 , 2 ' - アゾビス [ 2 - メチル - N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) プロピオンアミド ]、 2 , 2 - アゾビス ( イソブチルアミド ) ジヒドラート )、 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 2 , 4 - トリメチルペンタン )、 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルプロパン )、 t - ブチルペルオキシアセタート、 t - ブチルペルオキシベンゾアート、 t - ブチルペルオキシオクタート、 t - ブチルペルオキシネオデカノアート、 t - ブチルペルオキシイソブチラート、 t - アミルペルオキシピバラート、 t - ブチルペルオキシピバラート、 ジ - イソプロピルペルオキシジカルボナート、 ジシクロヘキシルペルオキシジカルボナート、 ジクミルペルオキシド、 ジベンゾイルペルオキシド、 ジラウロイルペルオキシド、 ペルオキシ二硫酸カリウム、 ペルオキシ二硫酸アンモニウム、 ジ - t - 次亜硝酸ブチル、 次亜硝酸ジクミルなどが挙げられる。

10

#### 【 0 2 0 4 】

リビングラジカル重合に使用される溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； $\gamma$  - ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2 - プタノン、2 - ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2 - プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等の非プロトン系極性溶媒、または無溶剤を挙げることができる。

20

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、上記重合における反応温度は、通常、40 ~ 150、好ましくは50 ~ 130であり、反応時間は、通常、1 ~ 96時間、好ましくは1 ~ 48時間である。

30

#### 【 0 2 0 5 】

上記の方法を用いて狭分散化された高分子化合物 ( X ) は、例えば、体積基準の分子量分布において、全分子量の累積値 ( 100% ) に対し、低分子量からの体積%の累積値が50%にあたる分子量が、5000 ~ 10000であることが好ましい。

#### 【 0 2 0 6 】

本願において、高分子化合物 ( X ) における分子量1000以下の成分の割合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( GPC ) のパターン全面積に対して分子量1000以下の成分のパターン面積が20%以下となる量であり、好ましくは0 ~ 10%、より好ましくは0 ~ 5%となる量であることが好ましい。

40

より詳しくは、分子量1000以下の成分の割合は、分子量 ( Mw ) 1000の単分散PS ( ポリスチレン ) を標品 ( 基準 ) とし、GPCのRIにて測定してそれよりも低分子側に検出されるパターン面積を ( A )、高分子側に検出される面積を ( B ) として、 $[( A ) / ( ( A ) + ( B ) ) ] \times 100 ( \% )$  で求められる値である。

#### 【 0 2 0 7 】

高分子化合物 ( X ) における分子量1000以下の成分の割合が上記の範囲であると、パターンの厚肉化量を増大させることができる。

#### 【 0 2 0 8 】

また、本発明においては、高分子化合物 ( X ) は酢酸ブチルに対する溶解速度が5 nm / sec以下である成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン

50

面積において全面積に対して20%以下となる量であることが好ましい。

ここで酢酸ブチルに対する溶解速度とは、23の酢酸ブチル溶液に浸漬させた際の速度とする。

酢酸ブチルに対する溶解性が上記の範囲であると、工程Dにける現像工程において、デフォクトの低減に寄与できると考えられる。

【0209】

以下、高分子化合物(X)を構成する好ましい構成単位について説明する。

高分子化合物(X)は、一般式(x1-1)で表される構成単位(x1)、スチレンから誘導される構成単位(st)、一般式(x2-1)で表される構成単位(x2)、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位(hs)、その他、上述の構成単位(a2)、構成単位(a4)等からなることが好ましい。

10

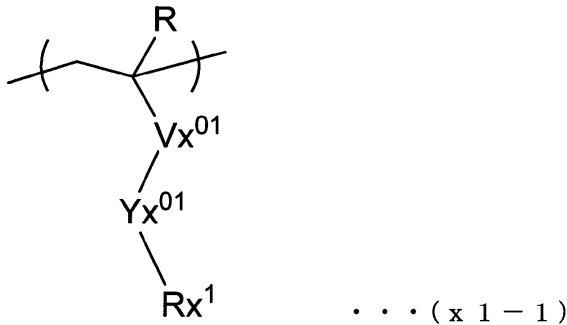
【0210】

(構成単位(x1))

構成単位(x1)は、下記一般式(x1-1)で表される。

【0211】

【化43】



20

[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<sup>01</sup>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<sup>01</sup>は単結合又は2価の連結基、Rx<sup>1</sup>は窒素原子を有する置換基を示す。]

30

【0212】

{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。

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。

40

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。

【0213】

{Vx<sup>01</sup>}

一般式(x1-1)中、Vx<sup>01</sup>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。

Vx<sup>01</sup>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、前記一般式(a1-1)中のVa<sup>1</sup>におけるエーテル結合若しくはアミド結合を有して

50

いてもよい2価の炭化水素基の説明と同様である。

$Vx^{01}$ における2価の芳香族炭化水素基としては、前記式(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。

【0214】

$[Yx^{01}]$

一般式(x1-1)中、 $Yx^{01}$ は単結合又は2価の連結基である、 $Yx^{01}$ における2価の連結基の説明としては、後述する一般式(a2-1)中の $Ya^{21}$ 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、 $Yx^{01}$ 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。

10

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； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 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。

20

【0215】

$[Rx^1]$

一般式(x1-1)中、 $Rx^1$ は窒素原子を有する置換基である。

30

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、トリエイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリエイソブチルアミン、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、トリエ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。

40

50

## 【0216】

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、1H-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。

10

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。

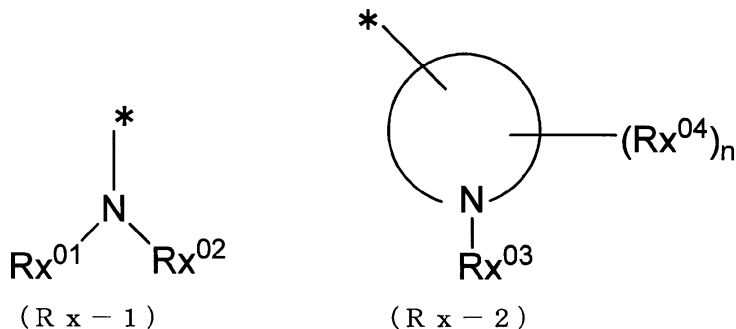
## 【0217】

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。

20

## 【0218】

## 【化44】



30

[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。]

## 【0219】

$Rx^{01} \sim Rx^{04}$ 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。

40

中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。

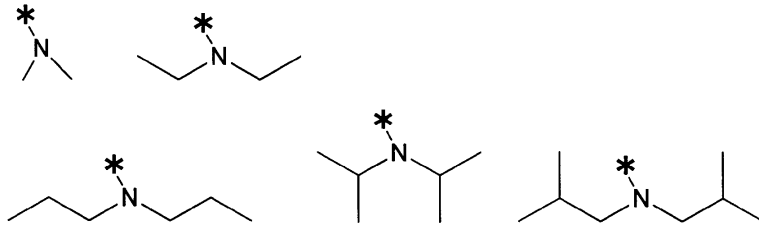
$n$ は0～8の整数であり、2又は4であることが好ましい。

## 【0220】

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。

## 【0221】

## 【化45】



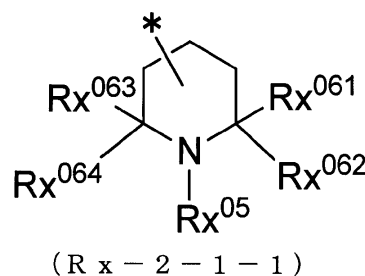
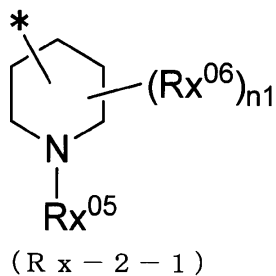
## 【0222】

10

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。

## 【0223】

## 【化46】



20

[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。]

## 【0224】

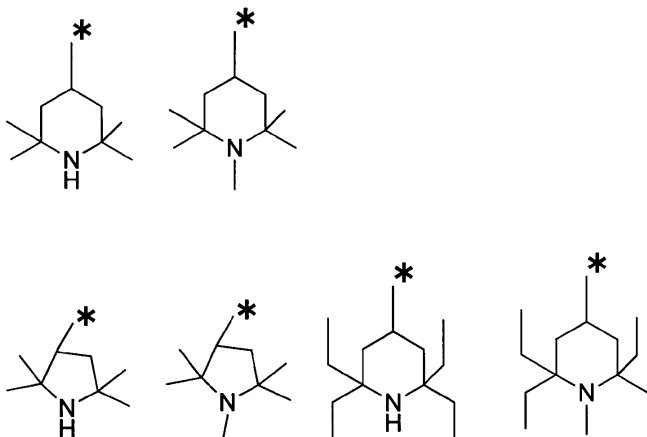
$Rx^{05} \sim Rx^{06}$ 、 $Rx^{061} \sim Rx^{064}$  の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、前記  $Rx^{01} \sim Rx^{04}$  の説明と同様である。 $n1$  は 0 ~ 8 の整数である。

30

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。

## 【0225】

## 【化47】



40

## 【0226】

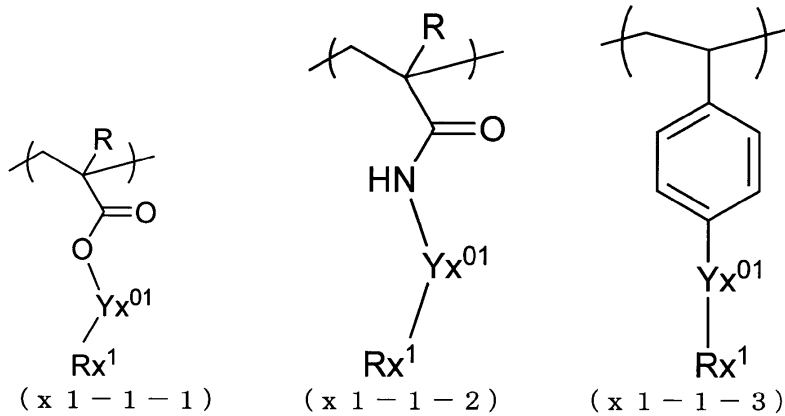
一般式 (x1-1) で表される構成単位としては、下記一般式 (x1-1-1) ~ (x

50

1 - 1 - 3) のいずれかで表される構成単位が好ましい。

【0227】

【化48】



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。Y x <sup>0</sup> <sup>1</sup> は単結合又は 2 価の連結基、R x <sup>1</sup> は窒素原子を有する置換基を示す。]

【0228】

一般式 (x 1 - 1 - 1) ~ (x 1 - 1 - 3) 中、R、Y x <sup>0</sup> <sup>1</sup>、及び R x <sup>1</sup> についての説明は前記同様である。

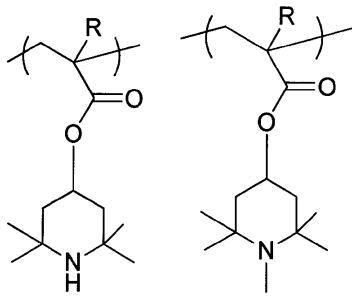
20

【0229】

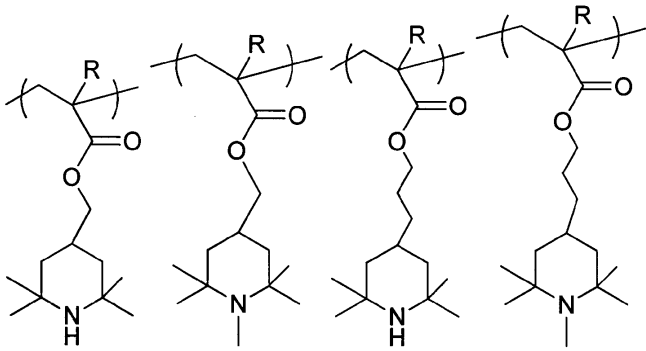
以下に、一般式 (x 1 - 1) で表される構成単位的具体例を記載する。下記の具体例中 R は前記同様である。

【0230】

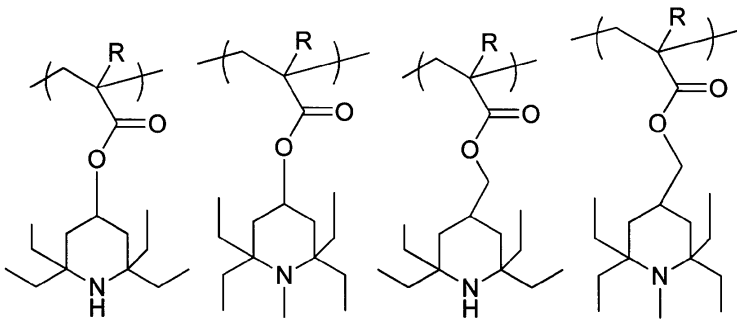
【化 4 9】



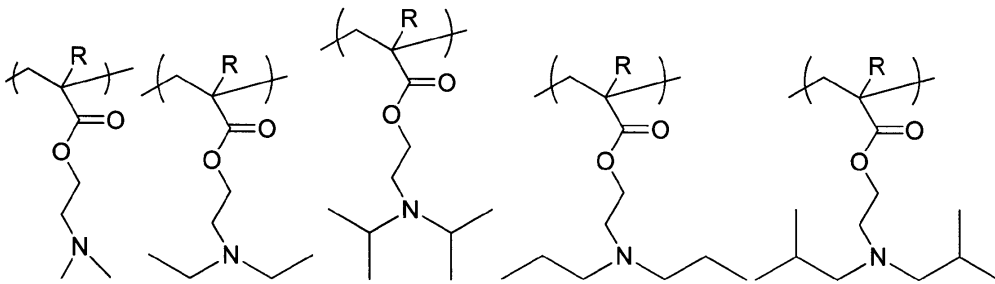
10



20

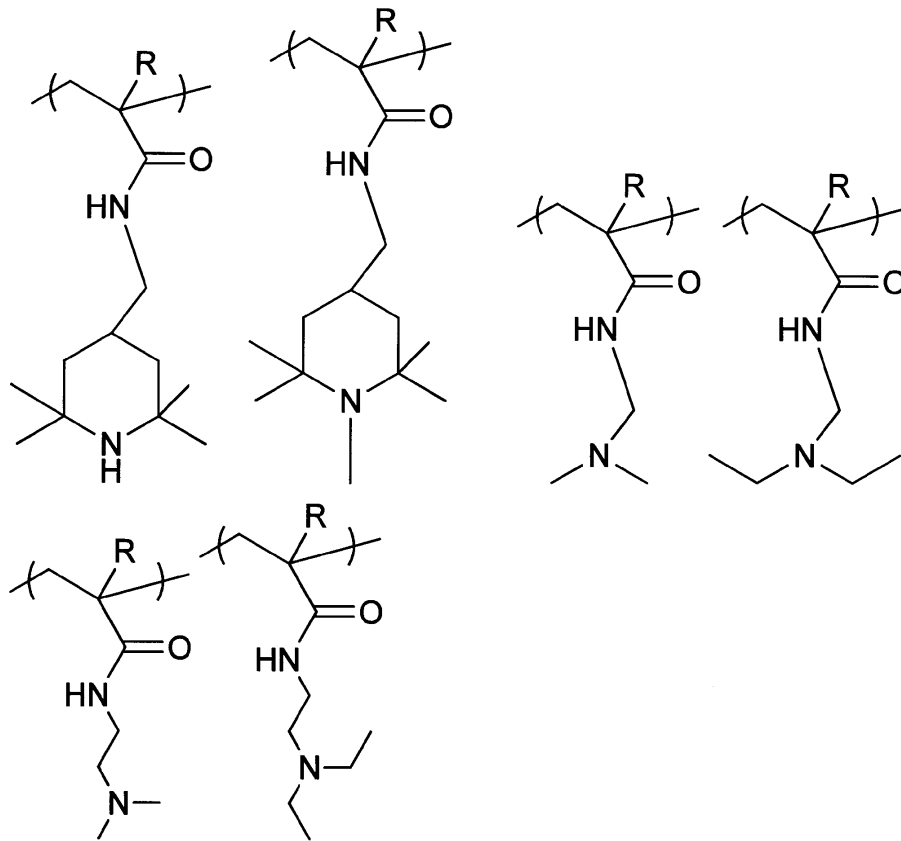


30



【 0 2 3 1】

【化50】

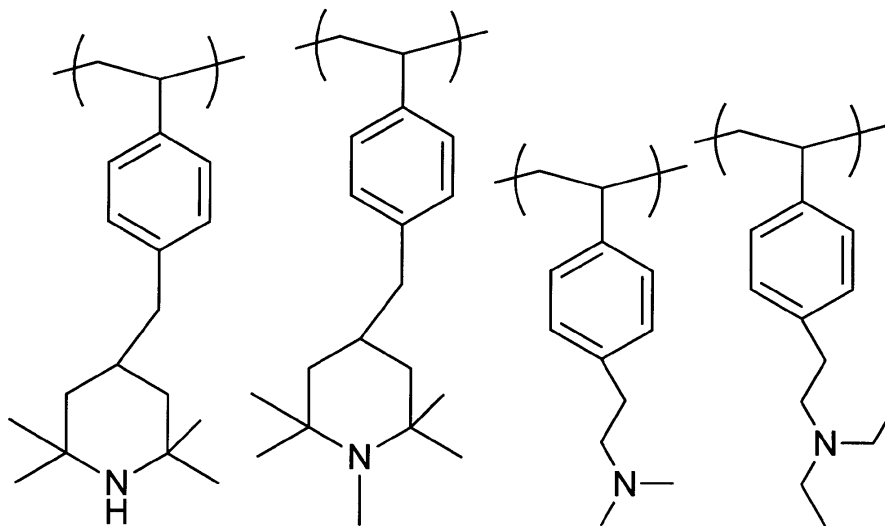


10

20

【0232】

【化51】



30

40

【0233】

高分子化合物(X)中の構成単位(x1)の割合は、高分子化合物(X)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。

【0234】

高分子化合物(X)が、構成単位(x1)を含む場合、第1のレジストパターン表面に存在する、カルボキシ基、水酸基、ラクトン、酸無水物及びエステル等(以下、「水酸基等」と記載することがある。)と中和反応が進行するため、第1のレジストパターンを厚

50

肉化することができるため、好適である。

【0235】

(構成単位 (st))

構成単位 (st) は、スチレンから誘導される構成単位である。

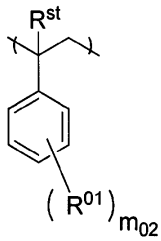
ここで、「スチレンから誘導される構成単位」とは、スチレン、およびスチレンの位の炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、ならびにそれらの誘導体(好適には、ベンゼン環に、前記一般式(a2-1)における $Y a^{2-1}$ の2価の連結基の説明で記載した置換基のような置換基が結合したもの等)を含む概念とする。なお、スチレンの位(位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことである。

10

構成単位 (st) としては、下記一般式(st1-1)で表される構成単位(st1)が挙げられる。

【0236】

【化52】



... (st1-1)

20

(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。)

【0237】

上記一般式(st1-1)で表される構成単位(st1)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。

30

【0238】

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。

【0239】

高分子化合物(X)中の構成単位(st)の割合は、高分子化合物(X)を構成する全構成単位に対し、1~99モル%が好ましく、1~97モル%がより好ましく、1~96モル%がさらに好ましい。

40

高高い構成単位(st)の割合が上記の範囲である高分子化合物(X)を採用すると、レジストパターン表面を厚肉化しやすくなる。

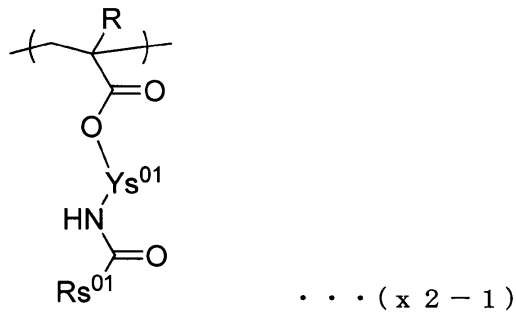
【0240】

(構成単位(x2))

構成単位(x2)は、下記一般式(x2-1)で表される。

【0241】

## 【化53】



10

[ 式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。Ys<sup>01</sup> は単結合又は 2 価の連結基、

Rs<sup>01</sup> はイソシアナート保護剤の残基を示す。]

## 【0242】

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。

Ys<sup>01</sup> は単結合又は 2 価の連結基である。Ys<sup>01</sup> における 2 価の連結基の説明は、前記一般式 (a 2 - 1) 中の Ya<sup>21</sup> で説明した 2 価の連結基の説明と同様である。前記一般式 (a 2 - 1) 中の Ya<sup>21</sup> 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肪族炭化水素基が好ましい。

20

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<sub>2</sub> - ]、エチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ]、トリメチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - ]、テトラメチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - ]、ペンタメチレン基 [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> - ] 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<sub>3</sub>) -、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) -、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、- C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) -、- C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) -、- C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 等のアルキルメチレン基；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> -、- CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>) -、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> -、- C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - 等のアルキルエチレン基；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> - 等のアルキルトリメチレン基；- CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 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。

30

## 【0243】

一般式 (x 2 - 1) 中、Rs<sup>01</sup> はイソシアナート保護剤の残基を示す。

40

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、メチルカルピトール、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

50

、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； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\beta$ -ブチロラクタム、 $\delta$ -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。

10

## 【0244】

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、 $\epsilon$ -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。

## 【0245】

20

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に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。

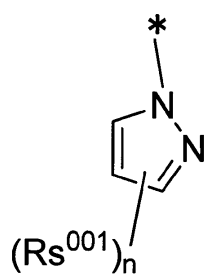
## 【0246】

$R^{s01}$ 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。

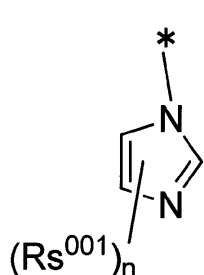
$R^{s01}$ における含窒素環式基としては、例えば、下記 (bc-r-1) ~ (bc-r-8) のいずれかで表される基が挙げられる。

## 【0247】

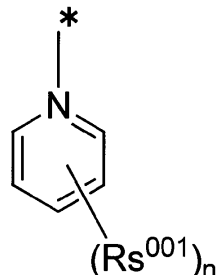
## 【化54】



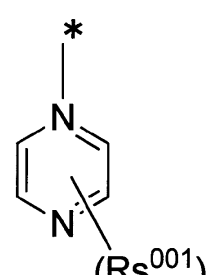
(bc-r-1)



(bc-r-2)

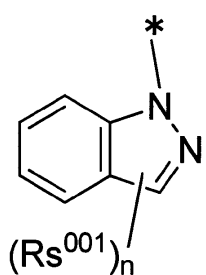


(bc-r-3)

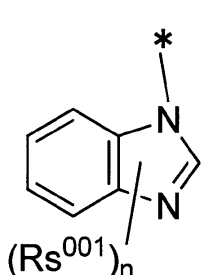


(bc-r-4)

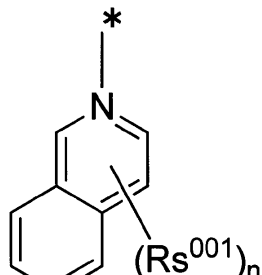
10



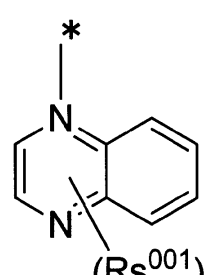
(bc-r-5)



(bc-r-6)



(bc-r-7)



(bc-r-8)

20

[ 式中、 $R s^{001}$  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。 ]

## 【0248】

$R s^{001}$  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。

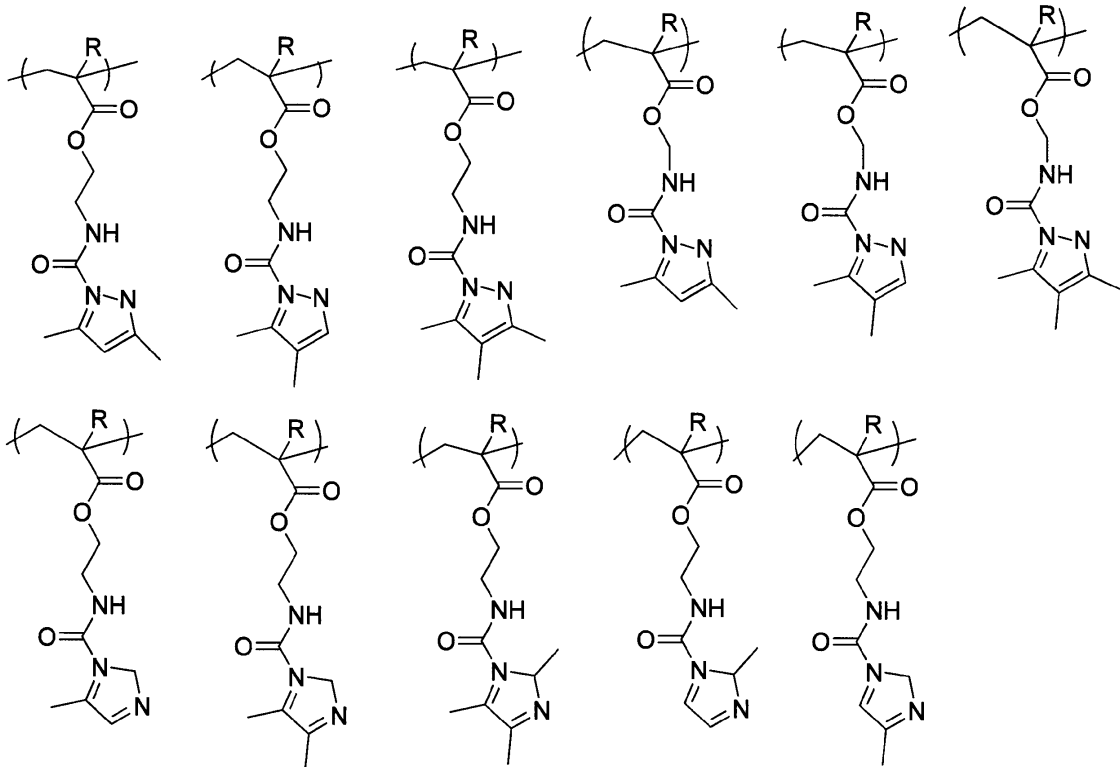
## 【0249】

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。

## 【0250】

30

## 【化55】



10

20

## 【0251】

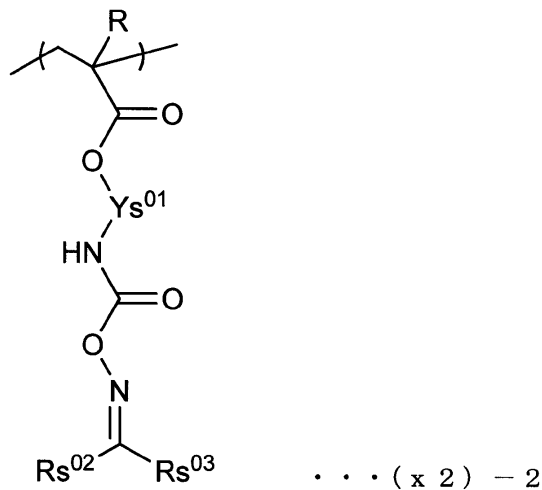
本発明において、高分子化合物(X)を含有する架橋剤組成物により被覆された第1のレジストパターンを解離温度以上に加熱すると、高分子化合物(X)中の構成単位(x2)中の保護基が脱離し、イソシアネート基が生成する。このイソシアネート基が、レジストパターン表面の水酸基、ラクトン、酸無水物及びエステル等(以下、「水酸基等」と記載する。)と反応し、架橋反応が進行するため、第1のレジストパターンを厚肉化することができる。

## 【0252】

本発明において、構成単位(x2)は、下記一般式(x2)-2で表される構成単位であってよい。

## 【0253】

## 【化56】



40

[式中、Rは水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のハロゲン化アルキル基である。Ys<sup>01</sup>は2価の連結基、Rs<sup>02</sup>及びRs<sup>03</sup>はそれぞれ独立に、メチ

50

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。]

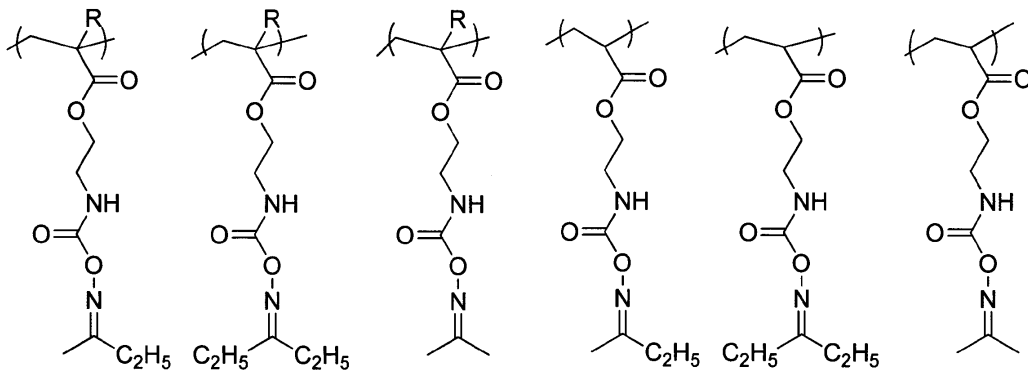
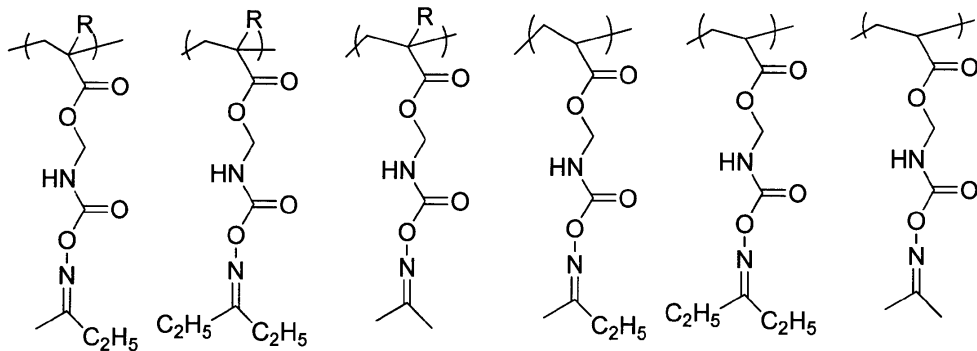
【0254】

(x2) - 2中、R、Ys<sup>01</sup> についての説明は前記同様である。

Rs<sup>02</sup> 及び Rs<sup>03</sup> 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。

【0255】

【化57】



【0256】

なお、構成単位(x2)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。

【0257】

高分子化合物(X)中の構成単位(x2)の割合は、高分子化合物(X)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。

構成単位(x2)を上記の範囲で含有する高分子化合物(X)を採用すると、架橋反応によりパターンを良好に厚肉化できると考えられる。

【0258】

(構成単位(hs))

構成単位(hs)は、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位である。

ここで、「ヒドロキシスチレン誘導體」とは、ヒドロキシスチレンの 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體(好適には、ベンゼン環に上述のような置換基が結合したもの等)を含む概念とする。ヒドロキシスチレンのベンゼン環に結合した水酸

10

20

30

40

50

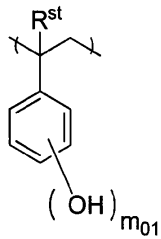
基の数は、1～3の整数であることが好ましく、1であることがより好ましい。なお、ヒドロキシステレンの位（位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことである。

「ヒドロキシステレンから誘導される構成単位」とは、ヒドロキシステレン又はヒドロキシステ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。

構成単位（hs）としては、下記一般式（I）で表される構成単位（hs1）が挙げられる。

【0259】

【化58】



... (I)

10

（式中、 $R^{st}$  は水素原子またはメチル基を表し、 $m_{01}$  は1～3の整数を表す。）

【0260】

上記一般式（I）で表される構成単位（hs1）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。

20

$m_{01}$  は、1～3の整数である。これらのうち、 $m_{01}$  は1であることが好ましい。

水酸基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることから、mが1であり、かつp-位に水酸基を有するものが好ましい。 $m_{01}$  が2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

【0261】

高分子化合物（X）中の構成単位（hs）の割合は、高分子化合物（X）を構成する全構成単位に対し、1～99モル%が好ましく、1～97モル%がより好ましく、1～98モル%がさらに好ましい。

嵩高い構成単位（hs）の割合が上記の範囲である高分子化合物（X）を採用すると、レジストパターン表面を厚肉化しやすくなる。

30

【0262】

本発明において、高分子化合物（X）は上記構成単位（x1）、構成単位（st）、構成単位（x2）、構成単位（hs）をそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上の構成単位を有する高分子化合物を採用してもよい。

本発明においては、構成単位（x1）と、ラクトン含有環式基を含む構成単位（a2）との共重合体、構成単位（x1）と、ラクトン含有環式基を含む構成単位（a2）と、上記構成単位（a4）との共重合体、構成単位（x1）と、構成単位（st）との共重合体、が好ましい。

【0263】

40

高分子化合物（X）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。

本発明においては、ラジカル重合時に、高分子化合物（X）の分散度が1.5以下となるように制御してもよい。

【0264】

本発明において、高分子化合物（X）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、1500～5000000がより好ましく、2000～3000000が最も好ましい。

50

高分子化合物(X)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することができると考えられる。

【0265】

高分子化合物(X)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。

【0266】

〔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。

10

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。

【0267】

工程Bにおいては、上述したシュリンク剤組成物を、第1のレジストパターンを被覆するように塗布できればいずれの方法を用いても良く、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができ、好ましくはスピンコート法によりシュリンク剤組成物を塗布する。

20

【0268】

〔工程C〕

工程Cにおいて、前記レジストパターン表面に、現像液不溶性領域を形成する。

図1(c)に示すように、第1のレジストパターン2の表面には脱保護によりカルボン酸等が生成した状態である。ここに、前記高分子化合物(X)を含有するシュリンク剤組成物を被覆すると、例えば、前記構成単位(x1)を含む高分子化合物(X)を用いた場合には、第1のレジストパターン表面のカルボン酸等と、構成単位(x1)中の塩基とが中和し、後の工程Dにおける現像時に現像液に対し、現像液不溶性領域が形成される。

30

より具体的には、図1(c)に示したように、レジストパターン2の表面に現像液不溶性領域2aを形成する。

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。これにより、不溶な残留溶剤を除去でき、更には、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。

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。

40

【0269】

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。

【0270】

シュリンク剤組成物として、構成単位(x2)を有する高分子化合物(X)を含有するものを用いた場合、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。これにより、不溶な残留溶剤を除去でき、更には、イソ

50

シアネート基が発生することによりレジストパターン表面での架橋反応が進行する。

加熱の温度及び時間は、用いるレジスト材料の種類、架橋性組成物の種類、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、80 ~ 200 が好ましく、より好ましくは、100 ~ 170 である。加熱時間は30 ~ 300 秒間が好ましく、30 ~ 120 秒間がより好ましく、30 ~ 80 秒間が特に好ましい。

#### 【0271】

シュリンク剤組成物として、構成単位 ( s t )、構成単位 ( h s )、構成単位 ( a 2 )、構成単位 ( a 4 ) 等を含有する高分子化合物 ( X ) を含有するものを採用した場合には、レジストパターン表面に高分子化合物 ( X ) が付着し、厚肉化し、現像液不溶性領域を形成することができる。

10

#### 【0272】

##### [工程D]

本発明は、前記被覆された第1のレジストパターンを現像する工程Dを有する。

工程Dにより、前記工程C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。

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 ) 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。

20

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。

工程Dにより、図1 ( d ) に示すように、レジストパターン2の表面に、現像液不溶性領域2aが形成されたことにより厚肉化されたパターンが形成される。これにより、ホールパターンが縮小された、縮小パターンを形成することができる。

30

#### 【0273】

##### シュリンク剤組成物

本発明の第2の態様は、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、高分子化合物 ( X ) を含有し、前記高分子化合物 ( X ) の分散度 ( 重量平均分子量 / 数平均分子量 ) が1.5以下であることを特徴とするシュリンク剤組成物である。

本発明のシュリンク剤組成物に関する説明は、前記本発明の第1の態様のレジストパターン形成方法で用いたシュリンク剤組成物に関する説明と同様である。

#### 【0274】

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 ) は、高分子化合物 ( X ) における分子量1000以下の成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン面積において全面積に対して20%以下となる量であることが好ましい。

40

また、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 ) は、高分子化合物 ( X ) における、酢酸ブチルに対する溶解度が5nm/s以下である成分の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのパターン面積において全面積に対して20%以下となる量であることが好ましい。

さらに、本発明のシュリンク剤組成物は、有機溶剤を含有することが好ましい。

#### 【0275】

本発明のシュリンク剤組成物は、レジストパターンを良好に厚肉化することができ、例

50

えばレジスト組成物を用いて形成したホールパターンを縮小した、縮小パターンを形成することができる。

【0276】

シュリンク剤組成物の製造方法

本発明の第3の態様は、再沈殿により精製する工程を有する本発明の第2の態様のシュリンク剤組成物の製造方法である。

上述の通り、本発明の第2の態様のシュリンク剤組成物は、高分子化合物(X)を含有し、前記高分子化合物(X)の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下である。本発明の第2の態様のシュリンク剤組成物が含有する高分子化合物(X)を所定の分散度とするため、高分子化合物(X)を再沈殿により精製する工程を有する。

10

具体的には、高分子化合物(X)を構成するモノマーをラジカル重合等により重合し、本発明の第1の態様において説明した再沈殿方法により、精製することにより、分散度が1.5以下の高分子化合物(X)を得ることができる。

【実施例】

【0277】

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。

【0278】

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。

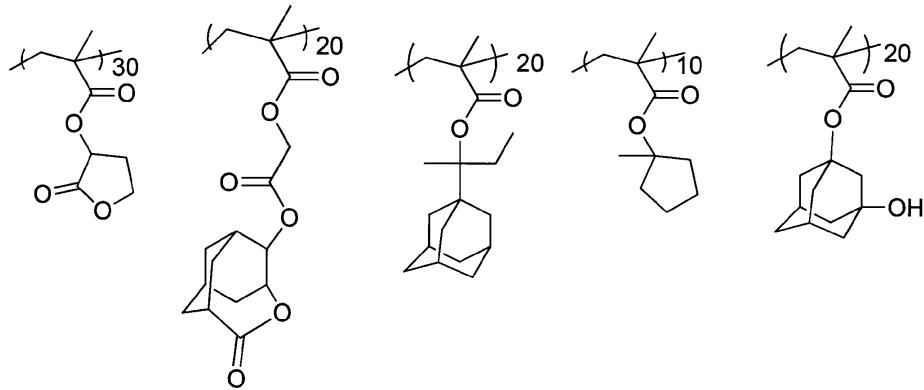
20

<レジスト組成物の調製>

100質量部の下記高分子化合物(A)-1、6質量部の下記化合物(B)-1、3質量部の下記化合物(D)-1、1.5質量部の下記高分子化合物(F)-1、100質量部の - ブチロラクトン、及び4000質量部の溶剤(PGMEA/PGME/シクロヘキサノン(質量比45/30/25)の混合溶媒)を混合し、レジスト組成物を調整した。

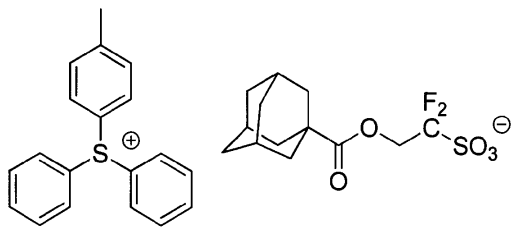
【0279】

## 【化59】



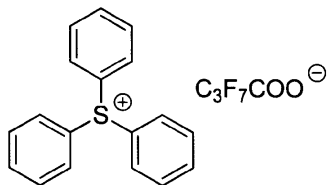
10

... (A) - 1  
Mw : 9000

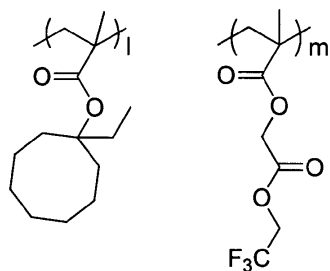


... (B) - 1

20



... (D) - 1



... (F) - 1

30

(モル比 : 1 / m = 23 / 77)、Mwは23100、Mw/Mnは1.78。

## 【0280】

<レジストパターンの形成>

12インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリューサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚89nmの有機系反射防止膜を形成した。

40

次いで、該膜上に、上記のレジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、温度105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85nm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。

次いで、酢酸ブチルを用いて、13秒間の溶剤現像を行った。

その後、80（PEB（ ））で60秒間の露光後加熱処理を行った。

50

その結果、下記のホールパターン（「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1：75nmマスク/110nmピッチ/60nmCH

ターゲット2：155nmマスク/300nmピッチ/60nmCH

【0281】

[工程A]

<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、10.00g(58.77mmol)の化合物1、13.24g(58.77mmol)の化合物2を34.86g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11.17mmol添加し、溶解させ滴下液を作成した。

10

上記滴下液を窒素雰囲気下、80℃に加熱した12.33の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。

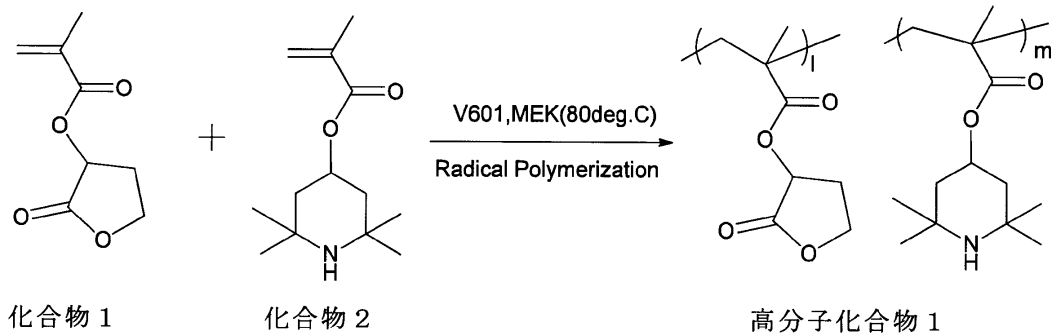
得られた反応重合液を大量のn-ヘプタンに滴下して重合体を析出させる操作を行い、沈殿した白色粉体を濾別、n-ヘプタンにて洗浄、乾燥して、目的物である高分子化合物1を16.97g得た。下記に反応式を示す。

この高分子化合物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(600MHz <sup>13</sup>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。

20

【0282】

【化60】



30

【0283】

上記と同様の方法により、下記表に示すモノマー組成の高分子化合物2~7をそれぞれ合成し、合成した高分子化合物1~7をそれぞれ酢酸ブチルに溶解し、シュリンク剤組成物1~7を調製した。高分子化合物1~7の濃度はそれぞれ1.6質量部とした。

40

【0284】

【表 1】

| 高分子化合物 | モノマー組成   | 組成比           | Mw     | Mw/Mn |
|--------|----------|---------------|--------|-------|
| 1      | M1/M2    | 50.4/49.6     | 52300  | 2.11  |
| 2      | M1/M2    | 50.3/49.5     | 63000  | 1.45  |
| 3      | M1/M2    | 50.7/49.3     | 62500  | 2.15  |
| 4      | M4/M3/M2 | 40.5/54.3/5.2 | 55700  | 2.05  |
| 5      | M4/M3/M2 | 40.1/54.8/5.1 | 67300  | 1.47  |
| 6      | M5/M2    | 90.1/9.9      | 90100  | 1.92  |
| 7      | M5/M2    | 90.5/9.5      | 115000 | 1.38  |

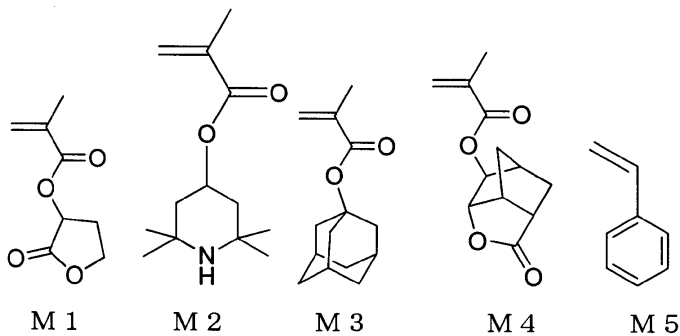
10

## 【0285】

上記表中、モノマーを示す記号（M1～M5）はそれぞれ下記の化学構造のモノマーを意味する。

## 【0286】

## 【化61】



20

## 【0287】

<シュリンク剤組成物の塗布>

上記シュリンク剤組成物1～7をそれぞれ前記で得たレジストパターンを被覆するようにスピナーを用いて塗布した。

シュリンク剤組成物の塗布膜厚は60nmとした。実施例とシュリンク剤組成物との対応を表2に示す。

## 【0288】

## 【表2】

|       |             |
|-------|-------------|
| 実施例 1 | シュリンク剤組成物 2 |
| 実施例 2 | シュリンク剤組成物 5 |
| 実施例 3 | シュリンク剤組成物 7 |
| 比較例 1 | シュリンク剤組成物 1 |
| 比較例 2 | シュリンク剤組成物 3 |
| 比較例 3 | シュリンク剤組成物 4 |
| 比較例 4 | シュリンク剤組成物 6 |

40

## 【0289】

## [工程 B]

上記[工程 A]で得られた、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し、シュリンク剤組成物と、レジストパターンとを反応させた。この時の加熱温度を「Shrink bake ( )」として、下記表3中に記載する。加熱時間は60秒

50

間とした。

【 0 2 9 0 】

[ 工程 C ]

上記 [ 工程 B ] の後、酢酸ブチルを用いて 1 3 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、レジストパターンが厚肉化され、ホールが縮小された縮小パターンが形成された。

【 0 2 9 1 】

表 3 中、「 S . V . ( n m ) 7 5 M / 1 1 0 P 」は、 1 1 0 ピッチのパターンにおける、第 1 のレジストパターンのホール直径との差を示し、「 S . V . ( n m ) 1 5 5 M / 3 0 0 P 」は、 3 0 0 ピッチのパターンにおける、第 1 のレジストパターンのホール直径との差を示す。また、「 I - D B i a s ( n m ) 」は、「 S . V . ( n m ) 7 5 M / 1 1 0 P 」と「 S . V . ( n m ) 1 5 5 M / 3 0 0 P 」との差を示す。

10

【 0 2 9 2 】

[ スカム評価 ]

上記で得られた縮小パターンの形状を、側長 SEM および断面 SEM にて観察し、下記判定基準で評価した。

( 判定基準 )

： 現像後にスカムが発生しなかった。

× : 現像後にスカムが発生した。

20

【 0 2 9 3 】

【 表 3 】

|       | Shrink Bake (°C) | Dose (mJ/cm <sup>2</sup> ) | S.V.(nm) 75M/110P | S.V.(nm) 155M/300P | I-D Bias (nm) | スカム |
|-------|------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|---------------|-----|
| 実施例 1 | 100              | 33                         | 12.1              | 13.0               | 0.9           | ○   |
| 実施例 2 | 100              | 33                         | 17.5              | 18.1               | 0.6           | ○   |
| 実施例 3 | 100              | 33                         | 19.2              | 20.0               | 0.8           | ○   |
| 比較例 1 | 100              | 33                         | 10.4              | 11.6               | 1.2           | ○   |
| 比較例 2 | 100              | 33                         | 10.9              | 12.0               | 1.1           | ○   |
| 比較例 3 | 100              | 33                         | 15.9              | 16.8               | 0.9           | ○   |
| 比較例 4 | 100              | 33                         | 17.2              | 18.5               | 1.3           | ○   |

30

【 0 2 9 4 】

上記結果に示したとおり、分散度が 1 . 5 以下の高分子化合物を用いたシュリンク剤組成物を採用した場合には、S.V. が向上した。

【 符号の説明 】

40

【 0 2 9 5 】

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

【 図 1 】

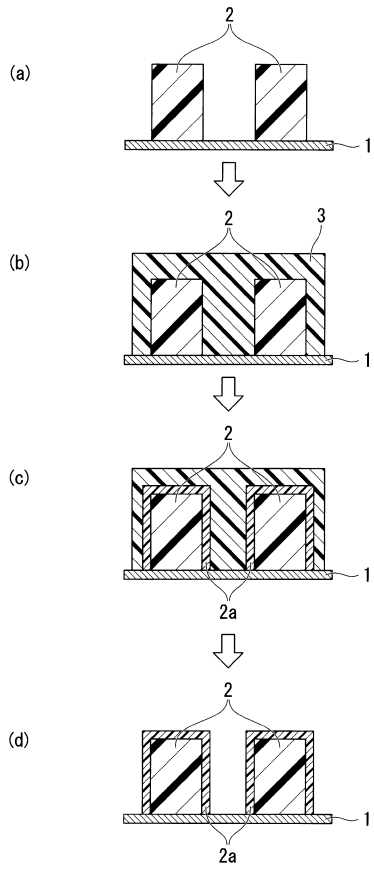


図 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 F 7/20 5 0 5

- (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
- (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

審査官 塚田 剛士

- (56)参考文献 特開2015-087749(JP,A)  
韓国公開特許第10-2014-0120212(KR,A)  
国際公開第2010/007976(WO,A1)  
特開2011-059583(JP,A)  
特開2010-169894(JP,A)  
特開2016-006493(JP,A)  
特開2016-035576(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )