

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 12 月 15 日(15.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/155347 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062214
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-130341 2010 年 6 月 7 日(07.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野 勲 (HIRANO Isao) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIST PATTERN FORMATION METHOD AND PATTERN MINIATURISATION AGENT

(54) 発明の名称: レジストパターン形成方法及びパターン微細化処理剤

(57) Abstract: The disclosed resist pattern formation method includes: a process (1) whereby a resist pattern is formed on a support body using a chemical amplification type positive resist composition; a process (2) whereby a pattern miniaturisation agent is applied to the resist pattern; a process (3) whereby the resist pattern that has been coated with the pattern miniaturisation agent undergoes a baking treatment; and a process (4) whereby the baked resist pattern undergoes alkaline development. The pattern miniaturisation agent includes an acid generating component and an organic solvent that does not dissolve the resist pattern formed in the aforementioned process (1).

(57) 要約: 支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する工程 (1) と、このレジストパターンに、パターン微細化処理剤を塗布する工程 (2) と、このパターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンにベーク処理を行う工程 (3) と、このベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する工程 (4) とを含むレジストパターン形成方法であって、上記パターン微細化処理剤は、酸発生剤成分と、上記工程 (1) で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有するレジストパターン形成方法、及びパターン微細化処理剤。



WO 2011/155347 A1

明 細 書

発明の名称：

レジストパターン形成方法及びパターン微細化処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、レジストパターンの微細化に有用なレジストパターン形成方法、及びこれに用いるパターン微細化処理剤に関する。

本願は、2010年6月7日に、日本に出願された特願2010-130341号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 支持体の上に微細なパターンを形成し、これをマスクとしてエッチングを行うことによって該パターンの下層を加工する技術（パターン形成技術）は、半導体分野においてICデバイスの作成等に広く採用され、大きな注目を浴びている。

微細パターンは、通常、有機材料からなり、例えばリソグラフィー法やナノインプリント法等の技術によって形成される。たとえばリソグラフィー法においては、基板等の支持体上に、レジスト材料からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。そして、上記レジストパターンをマスクとして、基板をエッチングにより加工する工程を経て半導体素子等が製造される。露光した部分の現像液に対する溶解性が増大するレジスト材料をポジ型、露光した部分の現像液に対する溶解性が低下するレジスト材料をネガ型という。

[0003] 近年、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。レジストパターンの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おり

、たとえばA r Fエキシマレーザーを用いたリソグラフィーにより、45 nmレベルの解像性でのパターン形成が可能となっている。また、解像性の更なる向上のために、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。

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性等のリソグラフィー特性が求められる。このような要求を満たすレジスト材料として、露光により酸を発生する酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物が用いられている。化学増幅型レジスト組成物には、一般的に、前記酸発生剤とともに、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分が配合されている。たとえばポジ型の化学増幅型レジスト組成物の基材成分としては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するものが用いられている。化学増幅型レジスト組成物の基材成分としては主に樹脂が用いられている。（たとえば、特許文献1参照）。

[0004] また、レジストパターンの微細化の手法としては、従来、感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジストパターン上に、酸性低分子化合物と前記レジストパターンを溶解しない溶媒とを含有するレジストパターン微細化組成物を塗布し、ベーク後、洗浄して前記レジストパターンを微細化する工程を含むレジストパターン形成方法が提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-241385号公報

特許文献2：特開2010-49247号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2に記載されたレジストパターン形成方法では、感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジストパターンが、レジストパタ

ーン微細化組成物の塗布により、シリコン基板から剥がれ、又はレジストパターン倒れが生じて解像しないという問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジストパターンの微細化に有用なレジストパターン形成方法、及びこれに用いるパターン微細化処理剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の第一の態様（*aspect*）であるレジストパターン形成方法は、支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する工程（１）と、該レジストパターンに、パターン微細化処理剤を塗布する工程（２）と、該パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンにベーク処理を行う工程（３）と、該ベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する工程（４）とを含むレジストパターン形成方法であって、前記パターン微細化処理剤は、酸発生剤成分と、前記工程（１）で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有することを特徴とする。

[0008] 本発明の第二の態様（*aspect*）であるパターン微細化処理剤は、前記第一の態様であるレジストパターン形成方法に用いるパターン微細化処理剤であって、酸発生剤成分と、前記工程（１）で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有することを特徴とする。

[0009] 本明細書および本請求の範囲において、「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状および環状の１価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

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

「低級アルキル基」は、炭素原子数１～５のアルキル基である。

「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。

「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。

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

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

[0010] 「（メタ）アクリル酸」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸と、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸の一方あるいは両方を意味する。

「（メタ）アクリル酸エステル」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリル酸エステルと、 α 位にメチル基が結合したメタクリル酸エステル的一方あるいは両方を意味する。

「（メタ）アクリレート」とは、 α 位に水素原子が結合したアクリレートと、 α 位にメチル基が結合したメタクリレート的一方あるいは両方を意味する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、レジストパターンの微細化に有用なレジストパターン形成方法、及びこれに用いるパターン微細化処理剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] ≪レジストパターン形成方法≫

本発明のレジストパターン形成方法は、支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する工程（１）と、該レジストパターンに、パターン微細化処理剤を塗布する工程（２）と、該パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンにベーク処理を行う工程（３）と、該ベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する工程（４）とを含む。

前記パターン微細化処理剤は、酸発生剤成分と、前記工程（１）で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有する。

該酸発生剤成分として具体的には、加熱により酸を発生する熱酸発生剤、

露光により酸を発生する光酸発生剤などが挙げられる。

かかるレジストパターン形成方法のなかで好適な方法としては、具体的には以下の方法が挙げられる。

[0013] 方法（Ⅰ）：支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する工程（Ⅰ－１）と、該レジストパターンに、加熱により酸を発生する熱酸発生剤を含有するパターン微細化処理剤を塗布する工程（Ⅰ－２）と、該パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンにベーク処理を行う工程（Ⅰ－３）と、該ベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する工程（Ⅰ－４）とを含む方法。

[0014] 方法（ⅠⅠ）：支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する工程（ⅠⅠ－１）と、該レジストパターンに、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有するパターン微細化処理剤を塗布する工程（ⅠⅠ－２）と、該パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンを露光する工程（ⅠⅠ－５）と、該露光後のレジストパターンにベーク処理を行う工程（Ⅰ－３）と、該ベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する工程（ⅠⅠ－４）とを含む方法。

[0015] <方法（Ⅰ）>

[工程（Ⅰ－１）]

工程（Ⅰ－１）では、支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する。

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

また、支持体としては、上述のような基板上に、無機系および／または有機系の膜が設けられたものであってもよい。無機系の膜としては、無機反射

防止膜（無機BARC）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機BARC）や多層レジスト法における下層膜が挙げられる。特に、有機膜が設けられていると、基板上に、高アスペクト比のパターンを形成でき、半導体の製造等において有用であることから好ましい。

ここで、多層レジスト法とは、基板上に、少なくとも一層の有機膜（下層膜）と、少なくとも一層のレジスト膜とを設け、上層の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。多層レジスト法には、基本的に、上層のレジスト膜と下層膜との二層構造とする方法と、これらのレジスト膜と下層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と、に分けられる。多層レジスト法によれば、下層膜により所要の厚みを確保することにより、レジスト膜を薄膜化し、高アスペクト比の微細パターン形成が可能となる。

無機系の膜は、たとえばシリコン系材料などの無機系の反射防止膜組成物を基板上に塗工し、焼成等することにより形成できる。

有機系の膜は、たとえば、当該膜を構成する樹脂成分等を有機溶剤に溶解した有機膜形成用材料を基板にスピナー等で塗布し、好ましくは200～300℃、好ましくは30～300秒間、より好ましくは60～180秒間の加熱条件でベーク処理することにより形成できる。

[0016] 化学増幅型ポジ型レジスト組成物（以下単に「ポジ型レジスト組成物」ともいう。）は、特に限定されず、公知の化学増幅型ポジ型レジスト組成物のなかから適宜選択して用いることができる。

ここで、「化学増幅型レジスト組成物」は、露光により酸を発生する酸発生剤成分を必須の成分として含有するものであり、該酸の作用により、当該化学増幅型レジスト組成物全体のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する性質を有する。たとえばポジ型の場合、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する。

工程（I-1）における化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、露光により

酸を発生する酸発生剤成分（Ｂ）と、酸解離性溶解抑制基を有する基材成分（Ａ）とを含有するものである。この化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜に対して露光および露光後ベークを行うと、前記酸発生剤成分（Ｂ）から発生する酸の作用により当該基材成分（Ａ）から酸解離性溶解抑制基が解離する。

この酸解離性溶解抑制基は、解離前は当該基材成分（Ａ）全体をアルカリ現像液に対して難溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、酸発生剤成分（Ｂ）から発生した酸の作用により解離する性質を有する基であり、この酸解離性溶解抑制基が解離することで、当該基材成分（Ａ）のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、該化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜に対して選択的露光および露光後ベークを行うと、レジスト膜の露光部が、酸発生剤成分（Ｂ）から発生した酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する一方で、未露光部はアルカリ現像液に対する溶解性が変化しないため、アルカリ現像により露光部のみが溶解除去され、レジストパターンが形成される。

かかる化学増幅型ポジ型レジスト組成物の具体例について、詳しくは後述する。

[0017] 支持体上に、ポジ型レジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法により形成できる。

たとえば、支持体上に、スピナーを用いる等の従来公知の方法を用いてポジ型レジスト組成物を塗布し、好ましくは $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度条件下、ベーク処理（プレベーク）を $40 \sim 120$ 秒間、より好ましくは $60 \sim 90$ 秒間施し、有機溶剤を揮発させることによりレジスト膜を形成できる。

レジスト膜の厚さは、好ましくは $30 \sim 500 \text{ nm}$ 、より好ましくは $50 \sim 450 \text{ nm}$ である。この範囲内とすることにより、レジストパターンを高解像度で形成できる、エッチングに対する十分な耐性が得られる等の効果がある。

[0018] 次に、上記のようにして形成したレジスト膜を、フォトマスクを介して選

択的に露光し、P E B処理を施し、現像してレジストパターンを形成する。

露光に用いる波長は、特に限定されず、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V（極紫外線）、V U V（真空紫外線）、E B（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。微細なレジストパターンを形成しやすいことから、A r Fエキシマレーザー、E U V、E Bのいずれかが好ましく、A r Fエキシマレーザーが特に好ましい。

フォトマスクとしては、特に限定されず、公知のものを利用でき、たとえば、遮光部の透過率が0%のバイナリーマスク（B i n a r y - M a s k）や、遮光部の透過率が6%のハーフトーン型位相シフトマスク（H T - M a s k）を用いることができる。

当該バイナリーマスクは、一般的には石英ガラス基板上に、遮光部としてクロム膜、酸化クロム膜等が形成されたものが用いられる。

該ハーフトーン型位相シフトマスクは、一般的には石英ガラス基板上に、遮光部としてM o S i（モリブデン・シリサイド）膜、クロム膜、酸化クロム膜、酸化窒化シリコン膜等が形成されたものが用いられる。

なお、本発明では、フォトマスクを介して行う露光に限定されず、フォトマスクを介さない露光、たとえばE B等による描画により選択的露光を行ってもよい。

[0019] レジスト膜の露光は、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）により行ってもよく、液浸露光により行ってもよい。

液浸露光では、上述したように、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスで満たされているレンズと支持体上のレジスト膜との間の部分を、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）で満たした状態で露光を行う。

より具体的には、液浸露光は、上記のようにして得られた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、所望のフォトマスクを介して露光

（浸漬露光）することによって実施できる。

液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きく、かつ、当該浸漬露光によって露光されるレジスト膜（工程（I-1）で形成されるレジスト膜）の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が好ましい。かかる溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180℃のものが好ましく、80～160℃のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体を、簡便な方法で除去でき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具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

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

[0020] 工程（I-1）では、レジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が増大するように、露光量およびPEB温度を設定する。つまり、露光およびPEBによりレジスト膜の露光部に供給されるエネルギー量が、該露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は増大し、一方、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は増大しないエネルギー量となるように、露光およびPEBを実施する。

より詳細に説明すると、化学増幅型ポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜は、露光およびPEBを行うことで、酸発生剤成分（B）からの酸の発生と、発生した酸の当該レジスト膜内での拡散と、該酸の作用による当該レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性の増大とが進行する。このとき、露光量およびPEBのベーク温度（PEB温度）が充分でなく、供給されるエネルギー量が充分でないと、露光部において、酸の発生および拡散が充分に進行せず、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が十分に増加しない。

そのため、露光部と未露光部との間のアルカリ現像液に対する溶解速度の差（溶解コントラスト）が小さく、現像しても良好なレジストパターンを形成できない。つまり、レジストパターンを形成するためには、当該レジスト膜の露光、PEBおよび現像を行った際に、該レジスト膜の露光部が、アルカリ現像液で溶解除去されるのに十分なアルカリ現像溶解性を発現する露光量およびPEB温度で、露光およびPEBを行う必要がある。

レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるためには、露光量、PEB温度ともにある程度以上の値が必要となる。たとえば露光量が少なすぎると、PEB温度を高くしても、アルカリ現像液に対する溶解性の増大は見られない。また、露光量が多くても、PEB温度が低すぎると、アルカリ現像液に対する溶解性の増大は見られない。

以下、露光後のレジスト膜に、アルカリ現像液で溶解除去されるのに十分なアルカリ現像溶解性を発現させることができるPEB温度を有効PEB温度ということがある。

[0021] 上記のうち、露光量については、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し得る程度であればよく、通常、レジスト膜の最適露光量（ E_{op1} ）が用いられる。ここで、「最適露光量」とは、当該レジスト膜を選択的に露光し、所定のPEB温度にてPEBを行い、現像した際に、レジストパターンが、設計パターン寸法の通りに忠実に再現される露光量をいう。

工程（I-1）でのPEB温度（ T_{pob1} ）は、当該露光量にて露光されたレジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し得る温度、つ

まり、レジスト膜の有効PEB温度の最低値 (T_{min1}) 以上の温度であればよい。すなわち、 $T_{min1} \leq T_{peb1}$ であればよい。

T_{peb1} は、使用するポジ型レジスト組成物の組成によっても異なるが、通常、 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内であり、 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ が好ましく、 $85 \sim 135^\circ\text{C}$ がより好ましい。

該PEB処理におけるベーク時間は、通常、 $40 \sim 120$ 秒間であり、好ましくは $60 \sim 90$ 秒間施される。

[0022] 適用しようとする露光量およびPEB温度が、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が増大するものであるかどうかは、以下の手順により判定できる。

レジスト膜に対し、工程 (I-1) で使用する露光光源 (たとえばArFエキシマレーザー、EB、EUV等) にて、露光量を変化させて露光し、所定のベーク温度で $30 \sim 120$ 秒間のPEB処理を行い、現像液として2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (23°C) を用いて現像を行う。

このとき、所定のベーク温度にて露光量を増加させていった際に、露光量が所定値以上になると、レジスト膜の露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度が 1 nm/秒 以上となる場合は、当該ベーク温度が、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が増大するベーク温度 (レジスト膜の T_{min1} 以上の温度) であると判定される。一方、露光量を増加させていっても、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解速度が 1 nm/秒 以上とはならず、それよりも低い溶解速度で飽和を示す場合は、当該ベーク温度が、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が増大しないベーク温度 (レジスト膜の T_{min1} 未満の温度) であると判定される。

また、このとき、アルカリ現像液に対する溶解速度が 1 nm/秒 以上となる変化が生じた時点の露光量以上の露光量が、当該PEB温度において、レジスト膜のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する露光量であると判定される。

[0023] 上記PEB処理の後、レジスト膜のアルカリ現像を行う。アルカリ現像は、一般的に現像液として用いられているアルカリ水溶液、例えば濃度0.1～10質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて、公知の方法により実施できる。かかるアルカリ現像により、レジスト膜の露光部が除去されてレジストパターンが形成される。

[0024] 上記アルカリ現像の後、純水等によるリンス処理を行ってもよい。

また、上記アルカリ現像後、さらに、ベーク処理（ポストベーク）を行ってもよい。ポストベークは（アルカリ現像やリンス処理後の水分をとばす目的で主に行われるため）、処理温度が、好ましくは120～160℃程度の条件で行われ、処理時間が、好ましくは30～90秒間である。

[0025] [工程（I-2）]

工程（I-2）では、工程（I-1）で形成されたレジストパターンに、加熱により酸を発生する熱酸発生剤を含有するパターン微細化処理剤を塗布する。

本発明において「加熱により酸を発生する熱酸発生剤」とは、好ましくは130℃以上、より好ましくは130～200℃、の加熱により酸を発生する成分を意味する。130℃以上の加熱により酸を発生する熱酸発生剤を用いると、露光を行わずにレジストパターンの微細化を良好に図ることができる。

熱酸発生剤を含有するパターン微細化処理剤の具体例について、詳しくは後述する。

工程（I-1）で形成されたレジストパターンにパターン微細化処理剤を塗布する方法としては、レジストパターン表面にパターン微細化処理剤をノズル等から吹き付ける方法、レジストパターン表面にパターン微細化処理剤をスピンコートする方法、又はレジストパターンをパターン微細化処理剤に浸漬する方法などが挙げられる。

[0026] [工程（I-3）]

工程（I-3）では、工程（I-2）でパターン微細化処理剤が塗布され

たレジストパターンにベーク処理を行う。

工程（I-1）で形成されたレジストパターンに、パターン微細化処理剤を塗布してからベーク処理を行うまでの時間（レジストパターンとパターン微細化処理剤との接触時間）は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の種類、パターン微細化処理剤の種類、用途に応じて適宜設定することができ、5～90秒間とすることが好ましく、5～30秒間とすることがより好ましい。

工程（I-3）におけるベーク処理は、ベーク処理の温度を、当該ベーク処理後のレジストパターンが工程（I-4）のアルカリ現像により除去されるように設定して行う。

ベーク処理の温度は、パターン微細化処理剤に含まれる熱酸発生剤の種類によっても異なるが、130℃以上であることが好ましく、130～200℃であることがより好ましい。ベーク処理の温度が好ましくは130℃以上であると、レジストパターンのアルカリ現像液に対する溶解性が増大しやすくなる。

ベーク時間は、40～120秒間が好ましく、60～90秒間がより好ましい。

かかるベーク処理を行うことにより、レジストパターン表面に塗布されてレジストパターン表面近傍まで浸透したパターン微細化処理剤に含まれる熱酸発生剤から酸が発生する。そして、その発生した酸は、レジストパターン表面近傍を拡散し、該レジストパターン表面近傍を構成する成分と反応する（後述の（A1）成分における酸解離性溶解抑制基の解離など）。これにより、該レジストパターン表面近傍のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。次いで、後段の工程（I-4）において、アルカリ現像を行うと、該レジストパターン表面近傍が除去される。

レジストパターン表面近傍のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する部分の割合（レジストパターン表面の層の厚さ）は、パターン微細化処理剤の組成（たとえば酸発生剤成分の種類、含有量など）、ベーク処理の温度、ベーク時間、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の組成等により制御できる。

[0027] [工程 (I-4)]

工程 (I-4) では、工程 (I-3) でのベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する。これにより、レジストパターン表面近傍が除去されて、工程 (I-1) で形成されたレジストパターンよりも微細な寸法のレジストパターンが形成される。

たとえば工程 (I-1) で形成されたレジストパターンがラインパターンの場合、該ライン幅がより狭くなった微細な寸法のラインパターンが形成される。また、工程 (I-1) で形成されたレジストパターンがドットパターンの場合、該ドットパターンの寸法 (ドット直径) がより小さくなった微細な寸法のドットパターンが形成される。

[0028] アルカリ現像は、アルカリ水溶液、例えば濃度 0.1 ~ 10 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液を用いて、公知の方法により実施できる。

上記アルカリ現像後、純水等によるリンス処理を行ってもよい。

また、上記アルカリ現像後、さらに、ベーク処理 (ポストベーク) を行ってもよい。ポストベークは (アルカリ現像やリンス処理後の水分を除去する目的で行われるため) 通常 100℃ 程度の条件で行われ、処理時間は、好ましくは 30 ~ 90 秒間である。

[0029] <方法 (II)>

[工程 (II-1)]

工程 (II-1) では、支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する。

その具体的な方法及び条件等は、工程 (I-1) と同様の方法及び条件等とすればよい。

[0030] [工程 (II-2)]

工程 (II-2) では、工程 (II-1) で形成されたレジストパターンに、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有するパターン微細化処理剤を塗布する。

光酸発生剤を含有するパターン微細化処理剤の具体例について、詳しくは後述する。

工程（I I - 1）で形成されたレジストパターンにパターン微細化処理剤を塗布する方法としては、レジストパターン表面にパターン微細化処理剤をノズル等から吹き付ける方法、レジストパターン表面にパターン微細化処理剤をスピンコートする方法、又はレジストパターンをパターン微細化処理剤に浸漬する方法などが挙げられる。

レジストパターンにパターン微細化処理剤を塗布した後、好ましくは80～150℃の温度条件下、ベーク処理（プレベーク）を40～120秒間、より好ましくは60～90秒間施し、有機溶剤を揮発させる。

[0031] [工程（I I - 5）]

工程（I I - 5）では、工程（I I - 2）で該パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンを露光する。該露光により、レジストパターン表面に塗布されてレジストパターン表面近傍まで浸透したパターン微細化処理剤に含まれる光酸発生剤から酸が発生する。

露光に用いる波長とフォトマスク等は、工程（I - 1）における露光と同様の波長とフォトマスク等とすればよい。

なお、露光は、フォトマスクを介して行う露光に限定されず、フォトマスクを介さない露光、たとえば全面露光、EB等による描画により選択的露光を行ってもよい。

[0032] [工程（I I - 3）]

工程（I I - 3）では、工程（I I - 5）での露光後のレジストパターンにベーク処理を行う。該ベーク処理を行うことにより、光酸発生剤から発生した酸は、レジストパターン表面近傍を拡散し、該レジストパターン表面近傍を構成する成分と反応する（後述の（A 1）成分における酸解離性溶解抑制基の解離など）。これにより、該レジストパターン表面近傍のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。次いで、後段の工程（I I - 4）において、アルカリ現像を行うと、該レジストパターン表面近傍が除去される。

ベーク処理の具体的な方法及び条件等は、工程（I-1）におけるPEBと同様の方法及び条件等とすればよい。

レジストパターン表面近傍のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する部分の割合（レジストパターン表面の層の厚さ）は、パターン微細化処理剤の組成（たとえば酸発生剤成分の種類、含有量など）、露光量、ベーク処理の温度、ベーク時間、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の組成等により制御できる。

[0033] [工程（II-4）]

工程（II-4）では、工程（II-3）でのベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する。これにより、レジストパターン表面近傍が除去されて、工程（II-1）で形成されたレジストパターンよりも微細な寸法のレジストパターンが形成される。

アルカリ現像の具体的な方法及び条件等は、工程（I-4）と同様の方法及び条件等とすればよい。

[0034] 本発明のレジストパターン形成方法は、上述した工程（1）～（4）を含み、所定のパターン微細化処理剤を用いる方法であれば、上記の方法（I）又は方法（II）に限定されず、その他の方法であってもよい。

また、上記の方法（I）又は方法（II）は、さらに、上述した以外の工程を含んでもよい。

[0035] <パターン微細化処理剤>

本発明のレジストパターン形成方法におけるパターン微細化処理剤は、酸発生剤成分と、前記工程（1）で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有する。

[0036] （酸発生剤成分）

酸発生剤成分としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤

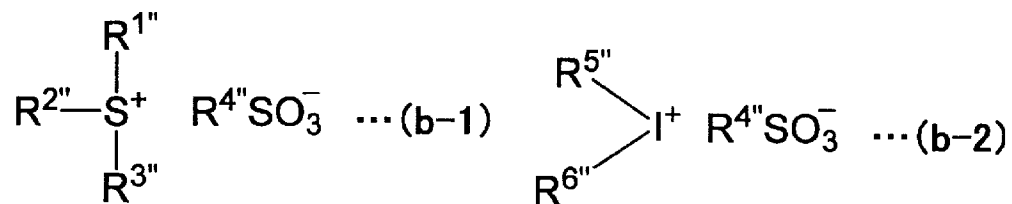
、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

これらの酸発生剤成分は、一般的に、露光により酸を発生する光酸発生剤（PAG）として知られているが、加熱により酸を発生する熱酸発生剤（TAG）としても機能する。

したがって、パターン微細化処理剤に使用可能な酸発生剤成分としては、従来、化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として公知のものの中から任意のものを利用することができる。

[0037] オニウム塩系酸発生剤としては、例えば下記一般式（b-1）又は（b-2）で表される化合物を用いることができる。

[0038] [化1]



〔式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し；式（b-1）における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよく； $\text{R}^{4''}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表し； $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。〕

[0039] 式（b-1）中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表す。なお、式（b-1）における $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。

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

[0040] $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6

～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基等で置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。

アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0041] $R^{1''} \sim R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

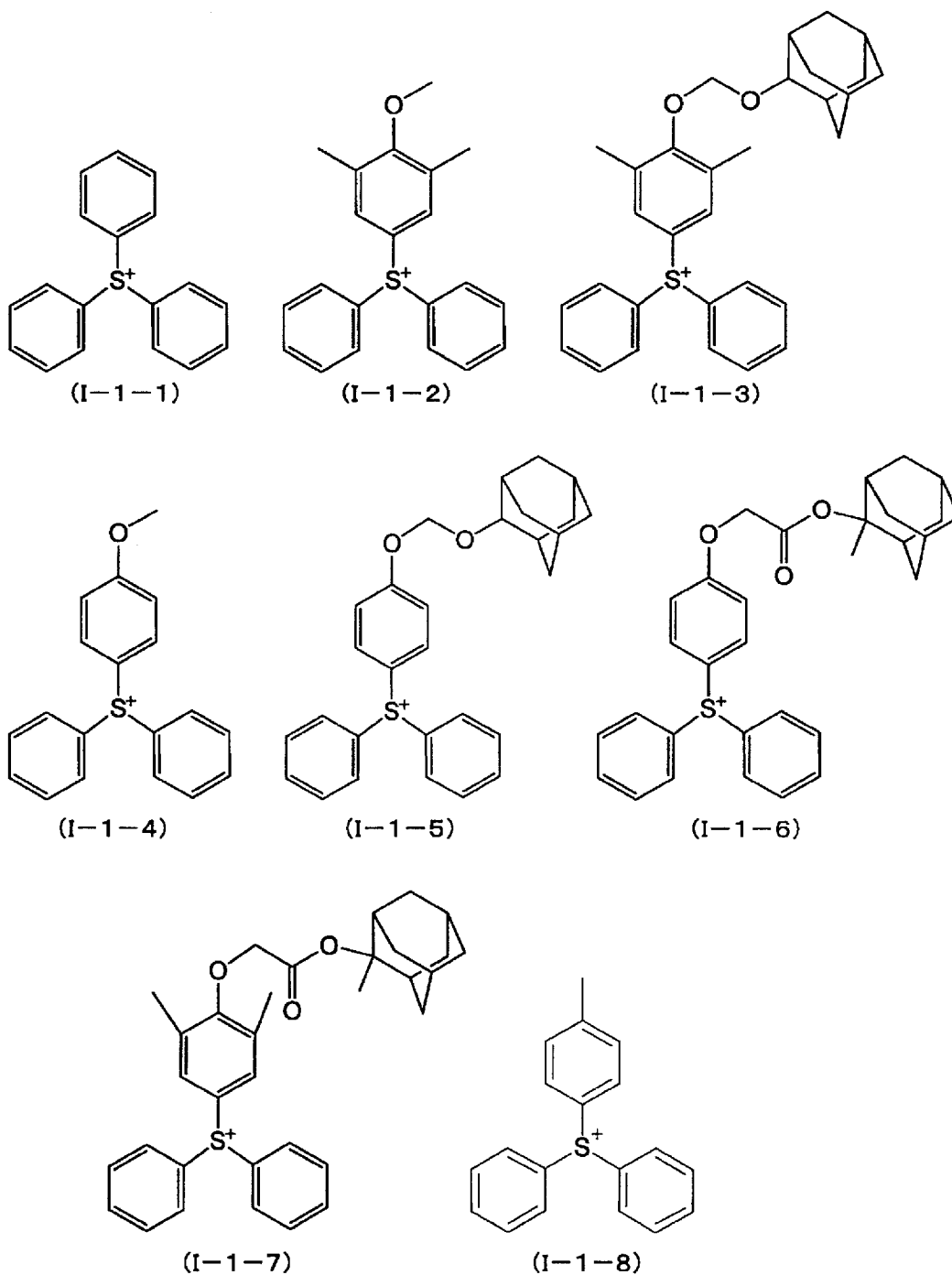
[0042] 式(b-1)における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、イオウ原子を含めて3～10員環を形成していることが好ましく、5～7員環を形成していることが特に好ましい。

式(b-1)における $R^{1''} \sim R^{3''}$ のうち、いずれか2つが相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成する場合、残りの1つは、アリール基で

あることが好ましい。前記アリール基は、前記 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

[0043] 式（b-1）で表される化合物のカチオン部の好ましいものとしては、トリフェニルメタン骨格を有する、下記式（I-1-1）～（I-1-8）で表されるカチオンが挙げられる。

[0044] [化2]

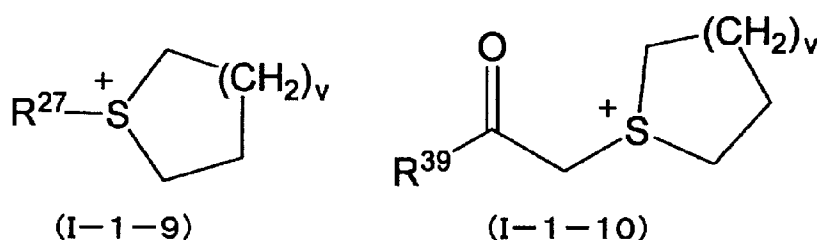


[0045] また、オニウム塩系酸発生剤のカチオン部としては、下記式（I-1-9）～（I-1-10）で表されるカチオンも好ましい。

下記式（I-1-9）～（I-1-10）中、 R^{27} 、 R^{39} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基又は炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、水酸基である。

v は1～3の整数であり、1または2が最も好ましい。

[0046] [化3]



[0047] $R^{4''}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基を表す。

$R^{4''}$ におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

$R^{4''}$ におけるハロゲン化アルキル基としては、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

ハロゲン化アルキル基においては、当該ハロゲン化アルキル基に含まれるハロゲン原子および水素原子の合計数に対するハロゲン原子の数の割合（ハ

ロゲン化率（％）が、１０～１００％であることが好ましく、５０～１００％であることが好ましく、１００％が最も好ましい。該ハロゲン化率が高いほど、酸の強度が強くなるため好ましい。

前記 $R^{4''}$ におけるアリール基は、炭素数６～２０のアリール基であることが好ましい。

前記 $R^{4''}$ におけるアルケニル基は、炭素数２～１０のアルケニル基であることが好ましい。

前記 $R^{4''}$ において、「置換基を有していてもよい」とは、前記直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアルケニル基における水素原子の一部または全部が置換基（水素原子以外の他の原子または基）で置換されていてもよいことを意味する。

$R^{4''}$ における置換基の数は、１つであってもよく、２つ以上であってもよい。

[0048] 前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、式： $X-Q^1-$ 〔式中、 Q^1 は酸素原子を含む２価の連結基であり、 X は置換基を有していてもよい炭素数３～３０の炭化水素基である。〕で表される基等が挙げられる。

前記ハロゲン原子、アルキル基としては、 $R^{4''}$ において、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子、アルキル基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0049] $X-Q^1-$ で表される基において、 Q^1 は、酸素原子を含む２価の連結基である。

Q^1 は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む２価の連結基としては、たとえば、酸素原子（エーテル結

合； $-O-$ ）、エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）、アミド結合（ $-C(=O)-NH-$ ）、カルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、カーボネート結合（ $-O-C(=O)-O-$ ）等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基；該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

該組み合わせとしては、たとえば、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ （式中、 $R^{91} \sim R^{93}$ はそれぞれ独立にアルキレン基である。）等が挙げられる。

$R^{91} \sim R^{93}$ におけるアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基の炭素数は、1～12が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。

該アルキレン基として、具体的には、たとえばメチレン基 [$-CH_2-$]； $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基；エチレン基 [$-CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 等のアルキルエチレン基；トリメチレン基（ n -プロピレン基） [$-CH_2CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基；テトラメチレン基 [$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$]； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基；ペンタメチレン基 [$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$]等が挙げられる。

Q^1 としては、エステル結合またはエーテル結合を含む2価の連結基が好ましく、なかでも、 $-R^{91}-O-$ 、 $-R^{92}-O-C(=O)-$ または $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$ が好ましい。

[0050] $X-Q^1-$ で表される基において、 X の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

[0051] 芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。該芳香族炭化水

素基の炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いたアリール基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。前記アリールアルキル基中のアルキル鎖の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0052] 該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。たとえば当該芳香族炭化水素基が有する芳香環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されていてもよく、当該芳香族炭化水素基が有する芳香環に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。

前者の例としては、前記アリール基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基、前記アリールアルキル基中の芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部が前記ヘテロ原子で置換されたヘテロアリールアルキル基等が挙げられる。

後者の例における芳香族炭化水素基の置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子 (=O) 等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t e r t -ブチル基であることが最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ

基、i s o -プロポキシ基、n -ブトキシ基、t e r t -ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記芳香族炭化水素基の置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

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

[0053] Xにおける脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

Xにおいて、脂肪族炭化水素基は、当該脂肪族炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよく、当該脂肪族炭化水素基を構成する水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。

Xにおける「ヘテロ原子」としては、炭素原子および水素原子以外の原子であれば特に限定されず、たとえばハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む置換基は、前記ヘテロ原子のみからなるものであってもよく、前記ヘテロ原子以外の基または原子を含む基であってもよい。

炭素原子の一部を置換する置換基として、具体的には、たとえば-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH- (Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、-S-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が環状である場合、これらの置換基を環構造中に含んでいてもよい。

水素原子の一部または全部を置換する置換基として、具体的には、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、酸素原子(=O)、シアノ基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*er*t*-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、*t*er*t*-ブチル基等の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。

[0054] 脂肪族炭化水素基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の飽和炭化水素基、直鎖状もしくは分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基、または環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族環式基)が好ましい。

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

分岐鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)としては、炭素数が3～20であることが好ましく、3～15であることがより好ましく、3～10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチル

ペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基などが挙げられる。

- [0055] 不飽和炭化水素基としては、炭素数が2～10であることが好ましく、2～5が好ましく、2～4が好ましく、3が特に好ましい。直鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基（アリル基）、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状の1価の不飽和炭化水素基としては、例えば、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基などが挙げられる。

不飽和炭化水素基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

- [0056] 脂肪族環式基としては、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。その炭素数は3～30であることが好ましく、5～30であることがより好ましく、5～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましく、6～12が最も好ましい。

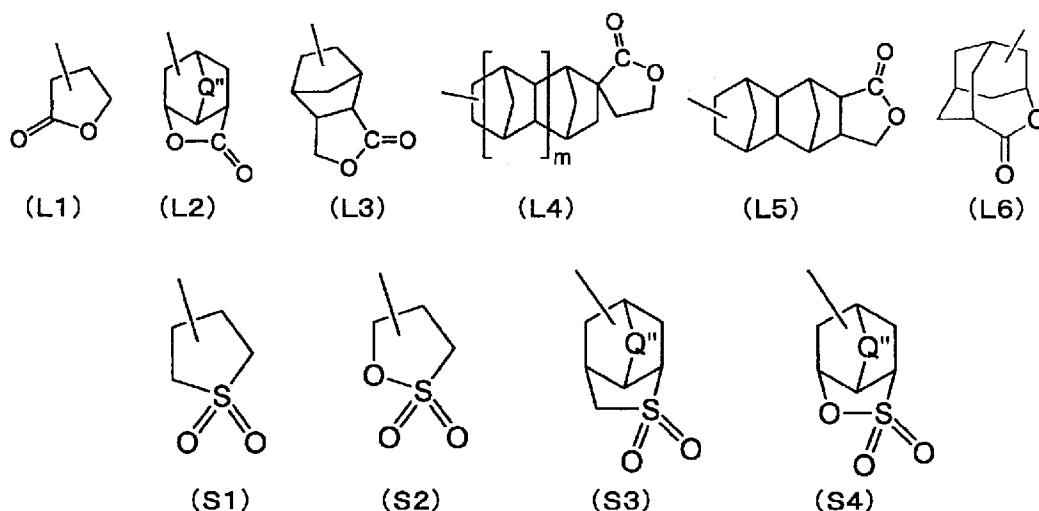
具体的には、たとえば、モノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基；アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含まない場合は、脂肪族環式基としては、多環式基が好ましく、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が好ましく、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基が最も好ましい。

脂肪族環式基が、その環構造中にヘテロ原子を含む置換基を含むものである場合、該ヘテロ原子を含む置換基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ が好ましい。かかる脂肪

族環式基の具体例としては、たとえば下記式 (L1) ~ (L6)、(S1) ~ (S4) で表される基等が挙げられる。

[0057] [化4]



[式中、Q'' は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、-O-、-S-、-O-R⁹⁴ -または-S-R⁹⁵-であり、R⁹⁴およびR⁹⁵はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、mは0または1の整数である。]

[0058] 式中、Q''、R⁹⁴およびR⁹⁵におけるアルキレン基としては、それぞれ、前記R⁹¹~R⁹³におけるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

これらの脂肪族環式基は、その環構造を構成する炭素原子に結合した水素原子の一部が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

前記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特に好ましい。

前記アルコキシ基、ハロゲン原子はそれぞれ前記水素原子の一部または全部を置換する置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0059] 上記のなかでも、かかるXとしては、置換基を有していてもよい環式基であることが好ましい。該環式基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水

素基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であってもよく、置換基を有していてもよい脂肪族環式基であることが好ましい。

前記芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよいナフチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

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

[0060] また、Xは、リソグラフィー特性、レジストパターン形状がより向上することから、極性部位を有するものが特に好ましい。

極性部位を有するものとしては、たとえば、上述したXの脂肪族環式基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子を含む置換基、すなわち、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hがアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 等、で置換されたものが挙げられる。

[0061] R^4 ”は、置換基として $X-Q^1-$ を有することが好ましい。この場合、 R^4 ”としては、 $X-Q^1-Y^1-$ [式中、 Q^1 およびXは前記と同じであり、 Y^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキレン基または置換基を有していてもよい炭素数1～4のフッ素化アルキレン基である。] で表される基が好ましい。

$X-Q^1-Y^1-$ で表される基において、 Y^1 のアルキレン基としては、前記 Q^1 で挙げたアルキレン基のうち炭素数1～4のものと同様のものが挙げられる。

Y^1 のフッ素化アルキレン基としては、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。

Y^1 として、具体的には、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$

$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ ； $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

[0062] Y^1 としては、フッ素化アルキレン基が好ましく、特に、隣接する硫黄原子に結合する炭素原子がフッ素化されているフッ素化アルキレン基が好ましい。かかる場合、酸発生剤成分から、強い酸強度を有する酸が発生する。これにより、より微細な寸法のレジストパターンが形成される。また、解像性、レジストパターン形状、リソグラフィー特性もより向上する。

このようなフッ素化アルキレン基としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等を挙げることができる。

これらの中でも、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}$

${}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ がより好ましく、 $-\text{CF}_2-$ が特に好ましい。

- [0063] 前記アルキレン基またはフッ素化アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が「置換基を有する」とは、当該アルキレン基またはフッ素化アルキレン基における水素原子またはフッ素原子の一部または全部が、水素原子およびフッ素原子以外の原子または基で置換されていることを意味する。

アルキレン基またはフッ素化アルキレン基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基等が挙げられる。

- [0064] 前記式(b-2)中、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、それぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のすべてが、アリール基であることが好ましい。

$\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のアリール基としては、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

$\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のアルキル基としては、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ は、すべてフェニル基であることが最も好ましい。

式(b-2)中の $\text{R}^{4''}$ としては、上記式(b-1)における $\text{R}^{4''}$ と同様のものが挙げられる。

- [0065] 式(b-1)、(b-2)で表されるオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノ

ナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（４－ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４－メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（４－tert－ブチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル（１－（４－メトキシ）ナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－フェニルテトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メチルフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート；１－（４－メトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオ

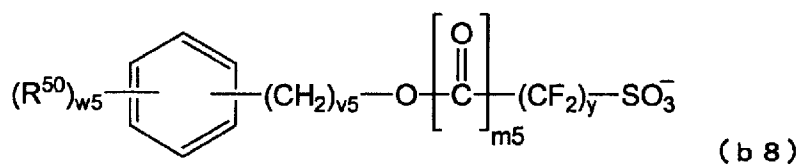
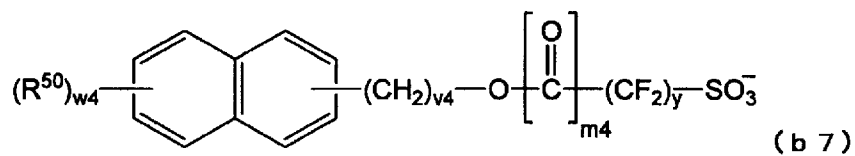
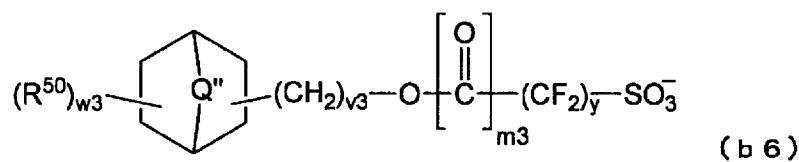
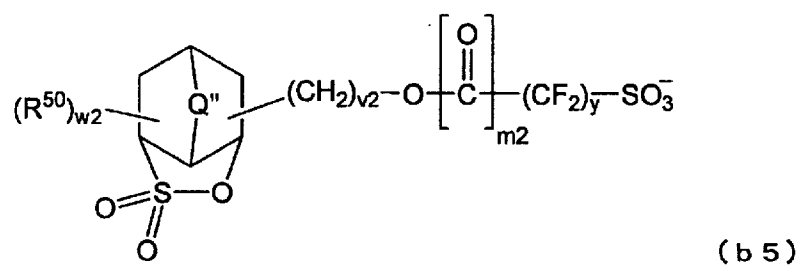
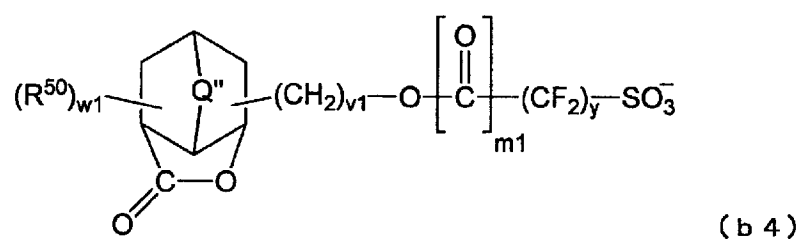
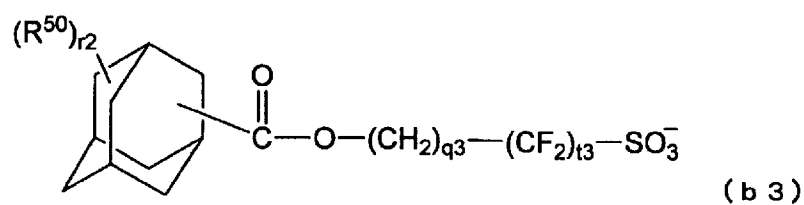
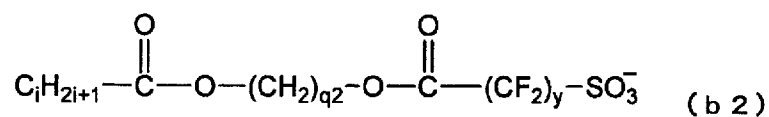
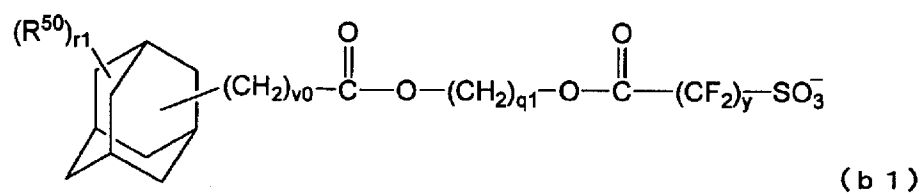
ロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート； 1-（4-エトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート； 1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート； 1-フェニルテトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート； 1-（4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート； 1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート； 1-（4-メチルフェニル）テトラヒドロチオピラニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

[0066] また、これらのオニウム塩のアニオン部を、メタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネート、1-アダマンタンスルホネート、2-ノルボルナンスルホネート等のアルキルスルホネート； d-カンファ-10-スルホネート、ベンゼンスルホネート、パーフルオロベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート等のスルホネートにそれぞれ置き換えたオニウム塩も用いることができる。

[0067] また、これらのオニウム塩のアニオン部を、下記式（b 1）～（b 8）のいずれかで表されるアニオンに置き換えたオニウム塩も用いることができる。

[0068]

[化5]



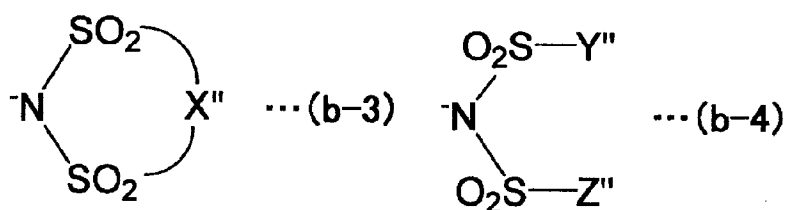
[式中、 y は 1 ～ 3 の整数であり、 $q_1 \sim q_2$ はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数であり、 q_3 は 1 ～ 12 の整数であり、 t_3 は 1 ～ 3 の整数であり、 $r_1 \sim r_2$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、 i は 1 ～ 20 の整数であり、 R^{50} は置換基であり、 $m_1 \sim m_5$ はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $v_0 \sim v_5$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、 $w_1 \sim w_5$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数であり、 Q'' は前記と同じである。]

[0069] 置換基 R^{50} としては、前記 X において、脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

R^{50} に付された符号 ($r_1 \sim r_2$ 、 $w_1 \sim w_5$) が 2 以上の整数である場合、当該化合物中の複数の R^{50} はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

[0070] また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式 (b-1) 又は (b-2) において、アニオン部 ($R^{4''} SO_3^-$) を下記一般式 (b-3) 又は (b-4) で表されるアニオンに置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる (カチオン部は前記式 (b-1) 又は (b-2) におけるカチオン部と同様)。

[0071] [化6]



[式中、 X'' は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基を表し； Y'' 、 Z'' は、それぞれ独立に、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。]

[0072] X'' は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は 2 ～ 6 であり

、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

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

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

また、X”のアルキレン基またはY”、Z”のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また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。

該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0073] また、オニウム塩系酸発生剤としては、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部(R⁴”SO₃⁻)を、R^a-COO⁻〔式中、R^aはアルキル基又はフッ素化アルキル基である。〕に置き換えたオニウム塩系酸発生剤も用いることができる(カチオン部は前記式(b-1)又は(b-2)におけるカチオン部と同様)。

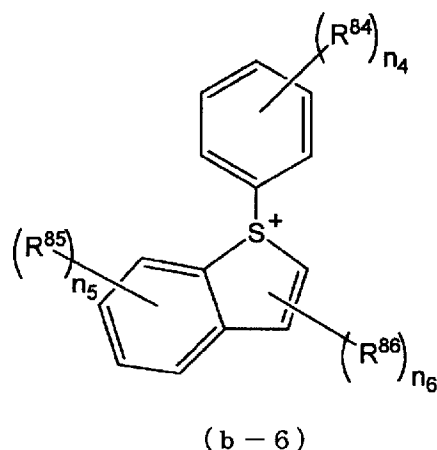
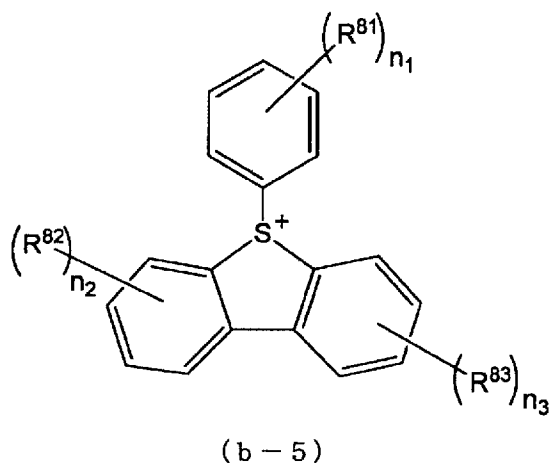
前記式中、R^aとしては、前記R⁴”と同様のものが挙げられる。

上記「R^a-COO⁻」の具体例としては、たとえばトリフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、1-アダマンタンカルボン酸イオン等が挙げられる。

[0074] また、下記一般式(b-5)または(b-6)で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩をオニウム塩系酸発生剤として用いることもできる。

[0075]

[化7]



[式中、 $R^{81} \sim R^{86}$ はそれぞれ独立してアルキル基、アセチル基、アルコキシ基、カルボキシ基、水酸基またはヒドロキシアルキル基であり； $n_1 \sim n_5$ はそれぞれ独立して0～3の整数であり、 n_6 は0～2の整数である。]

[0076] $R^{81} \sim R^{86}$ において、アルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、なかでも直鎖または分岐鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、又は*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

アルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、なかでも直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

ヒドロキシアルキル基は、上記アルキル基中の一個又は複数個の水素原子がヒドロキシ基に置換した基が好ましく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

$R^{81} \sim R^{86}$ に付された符号 $n_1 \sim n_6$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{81} \sim R^{86}$ はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

n_1 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1であり、さらに好ましくは0である。

n_2 および n_3 は、好ましくはそれぞれ独立して0又は1であり、より好ましくは0である。

n_4 は、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。

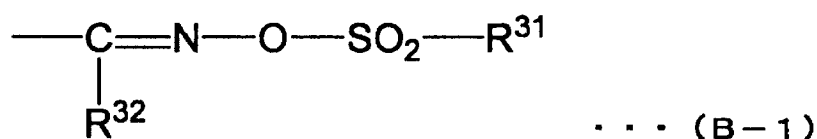
n_5 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは0である。

n_6 は、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。

[0077] 式（b-5）または（b-6）で表されるカチオン部を有するスルホニウム塩のアニオン部は、特に限定されず、これまで提案されているオニウム塩系酸発生剤のアニオン部と同様のものであってよい。かかるアニオン部としては、たとえば上記一般式（b-1）または（b-2）で表されるオニウム塩系酸発生剤のアニオン部（ $R^{4''}SO_3^-$ ）等のフッ素化アルキルスルホン酸イオン；上記一般式（b-3）又は（b-4）で表されるアニオン等が挙げられる。

[0078] 本明細書において、オキシムスルホネート系酸発生剤とは、下記一般式（B-1）で表される基を少なくとも1つ有する化合物であって、放射線の照射（露光）によって酸を発生する特性を有するものである。この様なオキシムスルホネート系酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物用として多用されているので、任意に選択して用いることができる。

[0079] [化8]



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

[0080] R^{31} 、 R^{32} の有機基は、炭素原子を含む基であり、炭素原子以外の原子（たとえば水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等）を有していてもよい。

R^{31} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基またはアリール基が好ましい。これらのアルキル基、アリール基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、特に制限はなく、たとえばフッ素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基またはアリール基の水素原子

の一部若しくは全部が置換基で置換されていることを意味する。

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

アリール基は、炭素数 4～20 が好ましく、炭素数 4～10 がより好ましく、炭素数 6～10 が最も好ましい。アリール基としては、特に、部分的または完全にハロゲン化されたアリール基が好ましい。なお、部分的にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味し、完全にハロゲン化されたアリール基とは、水素原子の全部がハロゲン原子で置換されたアリール基を意味する。

R^{31} としては、特に、置換基を有さない炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基が好ましい。

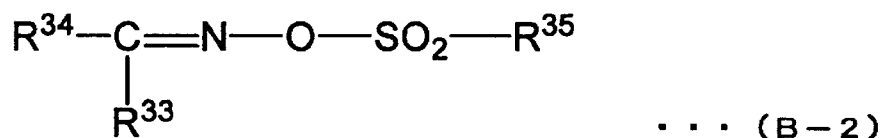
R^{32} の有機基としては、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基、アリール基またはシアノ基が好ましい。 R^{32} のアルキル基、アリール基としては、前記 R^{31} で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

R^{32} としては、特に、シアノ基、置換基を有さない炭素数 1～8 のアルキル基、または炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基が好ましい。

[0081] オキシムスルホネート系酸発生剤として、さらに好ましいものとしては、下記一般式（B-2）または（B-3）で表される化合物が挙げられる。

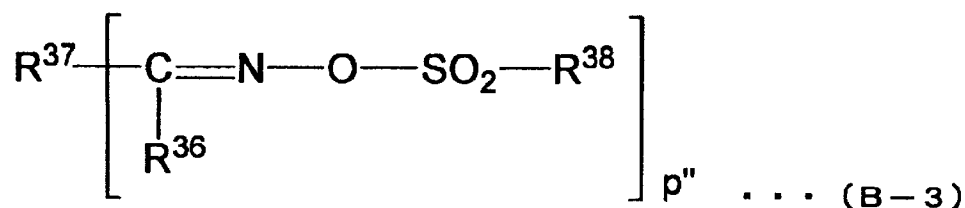
[0082]

[化9]



[式 (B-2) 中、 R^{33} は、シアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{34} はアリール基である。 R^{35} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。]

[0083] [化10]



[式 (B-3) 中、 R^{36} はシアノ基、置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 R^{37} は2または3価の芳香族炭化水素基である。 R^{38} は置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基である。 p'' は2または3である。]

[0084] 前記一般式 (B-2) において、 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1~10であることが好ましく、炭素数1~8がより好ましく、炭素数1~6が最も好ましい。

R^{33} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{33} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが特に好ましい。

R^{34} のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル (b i p h e n y l) 基、フルオレニル (f l u o r e n y l) 基、ナフチル基、アントリル (a n t h r y l) 基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、およびこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸

素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリール基等が挙げられる。これらのなかでも、フルオレニル基が好ましい。

R^{34} のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。該置換基におけるアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。また、該ハロゲン化アルキル基は、フッ素化アルキル基であることが好ましい。

R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6が最も好ましい。

R^{35} としては、ハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましい。

R^{35} におけるフッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子が50%以上フッ素化されていることが好ましく、70%以上フッ素化されていることがより好ましく、90%以上フッ素化されていることが、発生する酸の強度が高まるため特に好ましい。最も好ましくは、水素原子が100%フッ素置換された完全フッ素化アルキル基である。

[0085] 前記一般式(B-3)において、 R^{36} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{33} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{37} の2または3価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{34} のアリール基からさらに1または2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

R^{38} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基としては、上記 R^{35} の置換基を有さないアルキル基またはハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。

p'' は、好ましくは2である。

[0086] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p -トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p -クロロベンゼン

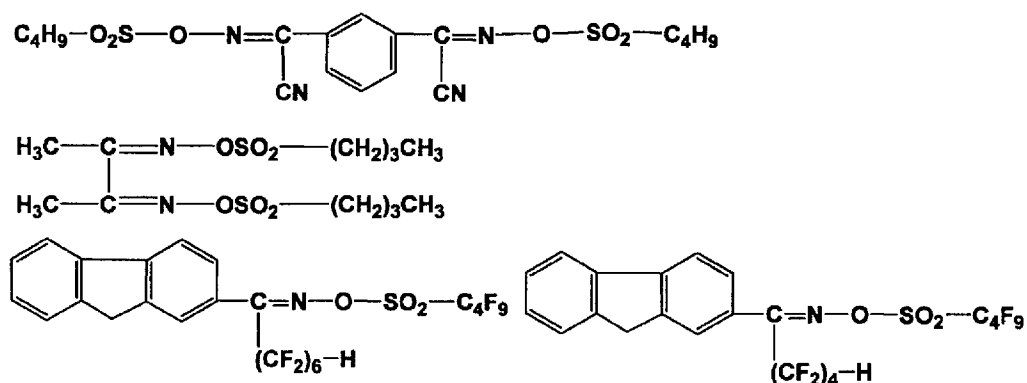
スルホニルオキシイミノ) -ベンジルシアニド、 α - (4 -ニトロベンゼン
スルホニルオキシイミノ) -ベンジルシアニド、 α - (4 -ニトロ -2 -トリ
フルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) -ベンジルシアニド、
 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) -4 -クロロベンジルシアニド、
 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) -2, 4 -ジクロロベンジルシア
ニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) -2, 6 -ジクロロベンジ
ルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) -4 -メトキシベン
ジルシアニド、 α - (2 -クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) -4 -
メトキシベンジルシアニド、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) -チ
エン -2 -イルアセトニトリル、 α - (4 -ドデシルベンゼンスルホニルオ
キシイミノ) -ベンジルシアニド、 α - [(p -トルエンスルホニルオキシ
イミノ) -4 -メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(ドデシルベン
ゼンスルホニルオキシイミノ) -4 -メトキシフェニル] アセトニトリル、
 α - (トシルオキシイミノ) -4 -チエニルシアニド、 α - (メチルスルホ
ニルオキシイミノ) -1 -シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (メチル
スルホニルオキシイミノ) -1 -シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メ
チルスルホニルオキシイミノ) -1 -シクロヘプテニルアセトニトリル、
 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) -1 -シクロオクテニルアセトニト
リル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) -1 -シクロペ
ンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミ
ノ) -シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミ
ノ) -エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) -
プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)
-シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオキシ
イミノ) -シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニ
ルオキシイミノ) -1 -シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルス
ルホニルオキシイミノ) -1 -シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イ
ソプロピルスルホニルオキシイミノ) -1 -シクロペンテニルアセトニトリ

ル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-*p*-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-*p*-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。

また、特開平9-208554号公報（段落[0012]～[0014]の[化18]～[化19]）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤、国際公開第04/074242号パンフレット（65～85頁目のExample 1～40）に開示されているオキシムスルホネート系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、好適なものとして以下のものを例示することができる。

[0087] [化11]



[0088] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホ

ニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

また、特開平 11-035551 号公報、特開平 11-035552 号公報、特開平 11-035573 号公報に開示されているジアゾメタン系酸発生剤も好適に用いることができる。

また、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類としては、例えば、特開平 11-322707 号公報に開示されている、1, 3-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、1, 4-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ブタン、1, 6-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、1, 10-ビス（フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカン、1, 2-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）エタン、1, 3-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）プロパン、1, 6-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）ヘキサン、1, 10-ビス（シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル）デカンなどを挙げることができる。

[0089] さらに、酸発生剤成分としては、p-デシルーフェニルスルホン酸 N, N-ジメチルーN-ヒドロキシエチルアミン、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート等も好適なものとして挙げられる。

[0090] 上記のなかで、130℃以上の加熱により酸を発生する熱酸発生剤として具体的には、

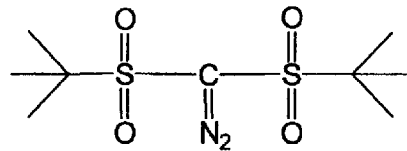
ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン（下記化学式（TAG-1）で表される化合物）、

p-デシルーフェニルスルホン酸 N, N-ジメチルーN-ヒドロキシエ

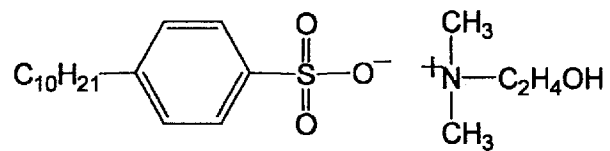
チルアミン（下記化学式（TAG-2）で表される化合物）、

2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート等が挙げられる。

[0091] [化12]



(TAG-1)



(TAG-2)

[0092] パターン微細化処理剤中、酸発生剤成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明におけるパターン微細化処理剤中、酸発生剤成分の含有量は、0.01～5質量%が好ましく、0.025～1質量%がより好ましく、0.05～0.50質量%がさらに好ましい。

酸発生剤成分の含有量が下限値以上であると、所定の塗布量で、レジストパターンのアルカリ現像液に対する適度な溶解性が得られやすくなる。一方、酸発生剤成分の含有量が上限値以下であれば、所定の塗布量で、レジストパターンがアルカリ現像液に対して溶解しすぎず、レジストパターン寸法の過度な変動が抑制される。

[0093] (工程(1)で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤)

本発明において「レジストパターンを溶解しない」とは、支持体上に化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布し、乾燥させて、23℃条件下、膜厚0.2μmのレジスト膜を形成し、これを有機溶剤に浸漬したときに、60分後においても、該レジスト膜の消失または膜厚の顕著な変動が生じない（好ましくは、該レジスト膜の膜厚が0.16μm以下とならない。）ことを示す。

パターン微細化処理剤は、このレジストパターンを溶解しない有機溶剤を含有することで、工程(1)で形成されるレジストパターンにパターン微細化処理剤を塗布した際、パターン微細化処理剤中の有機溶剤によるレジスト

パターンの溶解を抑制でき、レジストパターンの形状の悪化や消失、レジストパターンとパターン微細化処理剤との界面でのミキシングの発生等を防止することができる。

[0094] このレジストパターンを溶解しない有機溶剤としては、前記工程（１）〔工程（Ⅰ－１）、（ⅠⅠ－１）〕で形成されるレジストパターンを溶解せず、かつ、前記の酸発生剤成分を溶解し得るものであればよい。なかでも、このレジストパターンを溶解しない有機溶剤は、アルコール系有機溶剤、フッ素系有機溶剤、及び水酸基を有さないエーテル系有機溶剤からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。そのなかでも、支持体上への塗布性、パターン微細化処理剤に配合される酸発生剤成分の溶解性の点から、アルコール系有機溶剤が好ましい。

ここで、「アルコール系有機溶剤」とは、脂肪族炭化水素の水素原子の少なくとも１つが水酸基で置換された化合物であって、常温、常圧下で液体である化合物である。前記脂肪族炭化水素を構成する主鎖の構造は、鎖状構造であってもよく、環状構造であってもよく、該鎖状構造中に環状構造を有していてもよく、また、該鎖状構造中にエーテル結合を含むものであってもよい。

「フッ素系有機溶剤」とは、フッ素原子を含む化合物であって、常温、常圧下で液体である化合物である。

「水酸基を有さないエーテル系有機溶剤」とは、その構造中にエーテル結合（ $C-O-C$ ）を有し、水酸基を有さず、かつ、常温常圧下で液体である化合物である。該水酸基を有さないエーテル系有機溶剤は、さらに、水酸基に加えてカルボニル基も有さないことが好ましい。

[0095] アルコール系有機溶剤としては、１価アルコール、２価アルコール、２価アルコールの誘導体等が好ましい。

１価アルコールとしては、炭素数にもよるが、１級または２級の１価アルコールが好ましく、なかでも１級の１価アルコールが最も好ましい。

ここで１価アルコールとは、炭素および水素のみから構成される炭化水素

化合物の水素原子の1つが水酸基で置換された化合物を意味し、2価以上の多価アルコールの誘導体は含まれない。該炭化水素化合物は、鎖状構造のものであってもよく、環状構造を有するものであってもよい。

2価アルコールとは、前記炭化水素化合物の水素原子の2つが水酸基で置換された化合物を意味し、3価以上の多価アルコールの誘導体は含まれない。

2価アルコールの誘導体としては、2価アルコールの水酸基の1つが置換基（アルコキシ基、アルコキシアルキルオキシ基等）で置換された化合物が挙げられる。

[0096] アルコール系有機溶剤の沸点（常圧下）は、50～160℃であることが好ましく、65～150℃であることがさらに好ましく、75～135℃であることが塗布性、保存時の組成の安定性、およびベーク処理における加熱温度の観点から最も好ましい。

かかるアルコール系有機溶剤として具体的には、鎖状構造のものとして、プロピレングリコール（PG）；1-ブトキシ-2-プロパノール（PGB）、*n*-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-ヘプタノール、5-メチル-1-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-（2-ブトキシエトキシ）エタノール、*n*-ペンチルアルコール、*s*-ペンチルアルコール、*t*-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、イソブタノール（イソブチルアルコール又は2-メチル-1-プロパノールとも称する。）、イソプロピルアルコール、2-エチルブタノール、ネオペンチルアルコール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、エタノール、メタノール等が挙げられる。

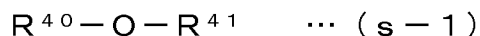
また、環状構造を有するものとして、シクロペンタンメタノール、1-シクロペンチルエタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール

(CM)、シクロヘキサンエタノール、1, 2, 3, 6-テトラヒドロベンジルアルコール、*exo*-ノルボルネオール、2-メチルシクロヘキサノール、シクロヘプタノール、3, 5-ジメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0097] アルコール系有機溶剤のなかでは、鎖状構造の1価アルコールまたは2価アルコールの誘導体が好ましく、1-ブトキシ-2-プロパノール(PGB)；イソブタノール(2-メチル-1-プロパノール)、4-メチル-2-ペンタノール、*n*-ブタノール、エタノールが好ましく、エタノールが最も好ましい。

[0098] フッ素系有機溶剤としては、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0099] 水酸基を有さないエーテル系有機溶剤としては、下記一般式(s-1)で表される化合物が好適なものとして挙げられる。



[式中、 R^{40} 、 R^{41} はそれぞれ独立して1価の炭化水素基であり、 R^{40} と R^{41} とが結合して環を形成していてもよい。-O-はエーテル結合を示す。]

[0100] 前記式中、 R^{40} 、 R^{41} の炭化水素基としては、たとえばアルキル基、アリール基等が挙げられ、アルキル基が好ましい。なかでも、 R^{40} 、 R^{41} のいずれもアルキル基であることが好ましく、 R^{40} と R^{41} とが、同じアルキル基であることがより好ましい。

R^{40} 、 R^{41} の各アルキル基としては、特に制限はなく、たとえば炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基等が挙げられる。該アルキル基は、その水素原子の一部または全部がハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

該アルキル基としては、パターン微細化処理剤の塗布性が良好なこと等から、炭素数1~15であることが好ましく、炭素数1~10であることがより好ましい。具体的には、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、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、*n*-ブチル基、イソペンチル基が特に好ましい。

前記アルキル基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

R^{40} 、 R^{41} の各アリール基としては、特に制限はなく、たとえば炭素数6～12のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。

該アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることがより好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよい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、エトキシ基がより好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子であることが好ましい。

また、上記式においては、 R^{40} と R^{41} とが結合して環を形成していてもよい。

R^{40} および R^{41} は、それぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～10のアルキレン基）であって、 R^{40} と、 R^{41} とが結合して環を形成する。また、アルキレン基の炭素原子は、酸素原子で置換されていてもよい。

かかるエーテル系有機溶剤の具体例としては、たとえば1,8-シネオール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

[0101] 水酸基を有さないエーテル系有機溶剤の沸点（常圧下）は、30～300℃であることが好ましく、100～200℃であることがより好ましく、140～180℃であることがさらに好ましい。該温度範囲の下限值以上であることにより、パターン微細化処理剤の塗布ムラが抑制され、塗布性が向上する。一方、上限値以下であることにより、ベーク処理によって該エーテル系有機溶剤がレジスト膜中から十分に除かれる等、ベーク処理時の加熱温度の観点から好ましい。

[0102] 水酸基を有さないエーテル系有機溶剤の具体例としては、たとえば1, 8-シネオール（沸点176℃）、ジブチルエーテル（沸点142℃）、ジイソペンチルエーテル（沸点171℃）、ジオキサン（沸点101℃）、アニソール（沸点155℃）、エチルベンジルエーテル（沸点189℃）、ジフェニルエーテル（沸点259℃）、ジベンジルエーテル（沸点297℃）、フェネトール（沸点170℃）、ブチルフェニルエーテル、テトラヒドロフラン（沸点66℃）、エチルプロピルエーテル（沸点63℃）、ジイソプロピルエーテル（沸点69℃）、ジヘキシルエーテル（沸点226℃）、ジプロピルエーテル（沸点91℃）等が挙げられる。

水酸基を有さないエーテル系有機溶剤としては、レジストパターンの溶解を抑制する効果が良好なことから、環状または鎖状のエーテル系有機溶剤であることが好ましく、なかでも1, 8-シネオール、ジブチルエーテルおよびジイソペンチルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

[0103] パターン微細化処理剤中、前記のレジストパターンを溶解しない有機溶剤は、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。

本発明におけるパターン微細化処理剤中、前記のレジストパターンを溶解しない有機溶剤の含有量は、特に限定されず、通常、該パターン微細化処理剤が、レジストパターン上に塗布可能な濃度の液体となる量が用いられる。例えば、パターン微細化処理剤の固形分濃度が1～30質量%の範囲内となるように用いられる。

[0104] パターン微細化処理剤は、酸発生剤成分とレジストパターンを溶解しない有機溶剤に加えて、他の成分を含有してもよい

他の成分としては、界面活性剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0105] <化学増幅型ポジ型レジスト組成物>

本発明のレジストパターン形成方法において用いる、化学増幅型ポジ型レジスト組成物（以下単に「ポジ型レジスト組成物」ともいう。）は、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下「（B）成分」という。）と、酸解離性溶解抑制基を有する基材成分（A）（以下「（A）成分」という。）とを含有するものであり、これまで提案されている多数の化学増幅型ポジ型レジスト組成物のなかから適宜選択して用いることができる。

かかるポジ型レジスト組成物においては、露光により（B）成分から酸が発生すると、該酸の作用により（A）成分の酸解離性溶解抑制基が解離し、（A）成分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。そのため、レジストパターンの形成において、当該ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜に対して選択的に露光すると、露光部はアルカリ現像液に対して可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して難溶性のまま変化しないため、アルカリ現像により露光部のみが除去され、レジストパターンが形成される。

[0106] [（A）成分]

（A）成分は、酸解離性溶解抑制基を有する基材成分である。

「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物である。基材成分としては、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、また、ナノレベルのレジストパターンを形成しやすい。

前記基材成分として用いられる「分子量が500以上の有機化合物」は、非重合体と重合体とに大別される。

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、分子量が500以上4000未満の非重合体を「低分子化合

物」という。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下、分子量が1000以上の重合体を「樹脂」ということがある。

重合体の場合、「分子量」としてはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

（A）成分は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂成分（A1）（以下「（A1）成分」ということがある。）であってもよく、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物成分（A2）（以下「（A2）成分」ということがある。）であってもよく、これらの混合物であってもよい。

本発明においては、（A）成分が（A1）成分を含有することが好ましい。

以下、（A1）成分および（A2）成分の好ましい態様をより具体的に説明する。

[0107] [（A1）成分]

（A1）成分としては、従来の化学増幅型のKrF用ポジ型レジスト組成物、ArF用ポジ型レジスト組成物、EB用ポジ型レジスト組成物、EUV用ポジ型レジスト組成物等のベース樹脂として提案されているもののなかから、レジストパターン形成時に用いる露光光源の種類に応じて適宜選択できる。

前記ベース樹脂として、具体的には、親水基（水酸基、カルボキシ基等）を有する樹脂の当該親水基を酸解離性溶解抑制基で保護したものが挙げられる。

当該親水基を有する樹脂としては、たとえばノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン（PHS）やヒドロキシスチレン-スチレン共重合体等の、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合していてもよいヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を有する樹脂（PHS系樹脂）、 α 位

の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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を有するアクリル系樹脂等が挙げられる。

これらは、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0108] 本発明において、「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のエチレン性二重結合が開裂して形成される構成単位である。

「ヒドロキシステレン」とは、 α 位の炭素原子（フェニル基が結合する炭素原子）に水素原子が結合しているヒドロキシステレンをいう。

「 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合していてもよいヒドロキシステレン」とは、ヒドロキシステレンのほか、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は基が結合しているもの、並びにそれらの誘導体も含む概念とする。具体的には、少なくともベンゼン環と、該ベンゼン環に結合する水酸基が維持されており、たとえば、ヒドロキシステレンの α 位に結合する水素原子が、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の置換基に置換されたもの、ならびに、ヒドロキシステレンの水酸基が結合したベンゼン環に、さらに炭素数１～５のアルキル基が結合したものや、この水酸基が結合したベンゼン環に、さらに１～２個の水酸基が結合したもの（このとき、水酸基の数の合計は２～３である。）等を包含するものとする。

[0109] 「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形成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、 α 位の炭素原子（アクリル酸のカルボニル基が結合する炭素原子）に水素原子が結合しているアクリル酸エステルをいう。

「 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合していてもよいアクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルのほか、 α 位の炭素原子に

水素原子以外の原子又は基が結合しているものも含む概念とする。

[0110] 「 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合していてもよい」における、水素原子以外の原子としてはハロゲン原子等が挙げられ、置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、炭素数1～5のヒドロキシアルキル基等が挙げられる。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る。なお、アクリル酸エステルから誘導される構成単位の α 位（ α 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことを意味する。

ヒドロキシステレンまたはアクリル酸エステルにおいて、 α 位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

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

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

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

[0111] 本発明において、ポジ型レジスト組成物における（A 1）成分としては、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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を有するものが好ましい。

なかでも、（A 1）成分は、特に、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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解離性溶解抑制基を含む構成単位（a 1）を有するものが好ましい。

また、（A 1）成分は、構成単位（a 1）に加えて、さらに、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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ラクトン含有環式基を含む構成単位（a 2）を有するものが好ましい。

また、（A 1）成分は、構成単位（a 1）に加えて、さらに、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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（a 3）を有するものが好ましい。

また、（A 1）成分は、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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—S（=O）₂—含有環式基を含む構成単位（a 0）を有するものが好ましい。

また、本発明においては、（A 1）成分が、前記構成単位（a 1）～（a 3）、（a 0）以外のその他の構成単位を有していてもよい。

[0112] ・構成単位（a 1）：

構成単位（a 1）は、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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解離性溶解抑制基を含む構成単位である。

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

1) 成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性を増大させるものである。

構成単位 (a 1) における酸解離性溶解抑制基としては、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性溶解抑制基として提案されているものを使用することができる。一般的には、(メタ)アクリル酸等におけるカルボキシ基と環状または鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基; アルコキシアルキル基等のアセタール型酸解離性溶解抑制基などが広く知られている。

「第3級アルキルエステル」とは、カルボキシ基の水素原子が、鎖状または環状のアルキル基で置換されることによりエステルを形成しており、そのカルボニルオキシ基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) の末端の酸素原子に、前記鎖状または環状のアルキル基の第3級炭素原子が結合している構造を示す。この第3級アルキルエステルにおいては、酸が作用すると、酸素原子と第3級炭素原子との間で結合が切断される。

なお、前記鎖状または環状のアルキル基は置換基を有していてもよい。

以下、カルボキシ基と第3級アルキルエステルを構成することにより、酸解離性となっている基を、便宜上、「第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基」という。

[0113] 第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基、脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が挙げられる。

ここで、「脂肪族分岐鎖状」とは、芳香族性を持たない分岐鎖状の構造を有することを示す。「脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基」の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和又は不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。

脂肪族分岐鎖状酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、 $-\text{C}(\text{R}^{71})(\text{R}^{72})(\text{R}^{73})$ で表される基が挙げられる。式中、 $\text{R}^{71} \sim \text{R}^{73}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~5の直鎖状のアルキル基である。 $-\text{C}(\text{R}^{71})(\text{R}^{72})$

(R^{73}) で表される基は、炭素数が 4～8 であることが好ましく、具体的には *tert*-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-メチル-2-ペンチル基、3-メチル-3-ペンチル基などが挙げられる。特に *tert*-ブチル基が好ましい。

[0114] 「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。

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

該脂肪族環式基の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基 (炭化水素基) であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、該炭化水素基は、飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。前記基本の環を構成する炭素数は 5～30 が好ましい。

該脂肪族環式基は、多環式基であることが好ましい。

該脂肪族環式基としては、例えば、炭素数 1～5 のアルキル基、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基や、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。また、これらのモノシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基またはポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基の環を構成する炭素原子の一部がエーテル性酸素原

子（－Ｏ－）で置換されたものであってもよい。

脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、

（ｉ）１価の脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性溶解抑制基に隣接する原子（たとえば－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－における－Ｏ－）と結合する炭素原子に置換基（水素原子以外の原子または基）が結合して第３級炭素原子が形成されている基；

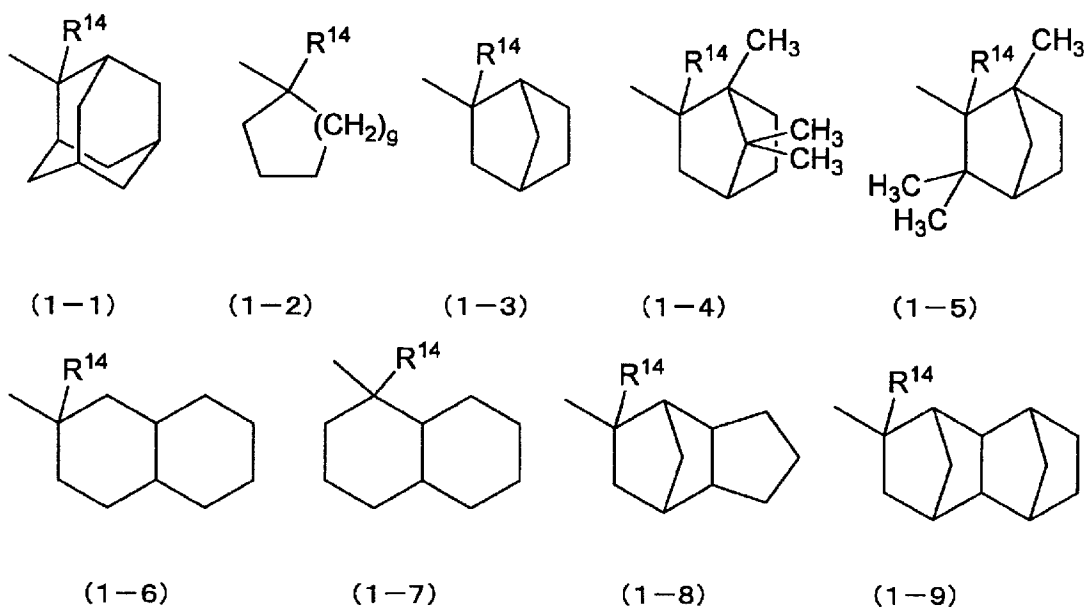
（ｉｉ）１価の脂肪族環式基と、これに結合する第３級炭素原子を有する分岐鎖状アルキレンとを有する基等が挙げられる。

前記（ｉ）の基において、脂肪族環式基の環骨格上、当該酸解離性溶解抑制基に隣接する原子と結合する炭素原子に結合する置換基としては、たとえばアルキル基が挙げられる。該アルキル基としては、たとえば後述する式（１－１）～（１－９）中の R^{14} と同様のものが挙げられる。

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

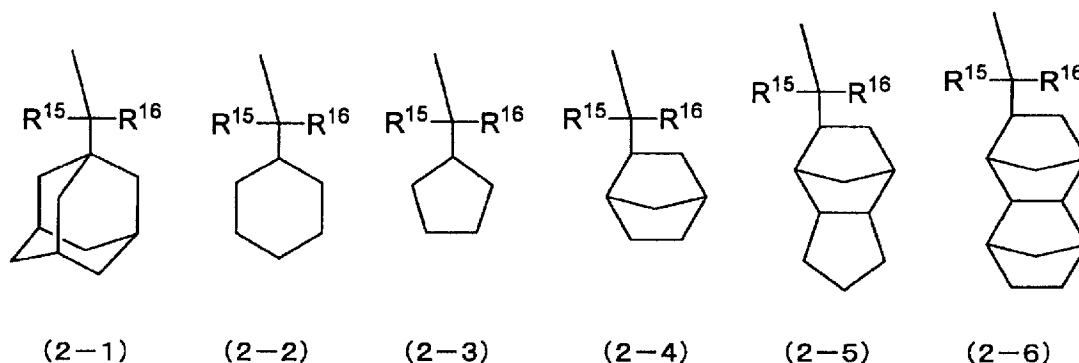
前記（ｉｉ）の基の具体例としては、たとえば、下記一般式（２－１）～（２－６）で表される基等が挙げられる。

[0115] [化13]



[式中、 R^{14} はアルキル基であり、 g は０～８の整数である。]

[0116] [化14]



[式中、 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立してアルキル基である。]

[0117] 上記 R^{14} のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

該直鎖状のアルキル基は、炭素数が1～5であることが好ましく、1～4がより好ましく、1または2がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基または*n*-ブチル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

前記分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が3～10であることが好ましく、3～5がより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基であることが最も好ましい。

g は0～3の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましい。

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

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

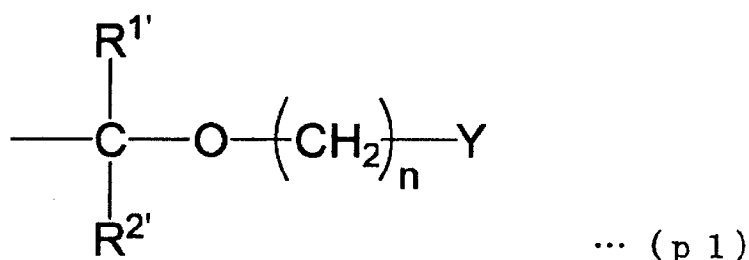
また、式(1-1)～(1-9)、(2-1)～(2-6)中、環を構成する炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該置換

基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基が挙げられる。

[0118] 「アセタール型酸解離性溶解抑制基」は、一般的に、カルボキシ基、水酸基等のアルカリ可溶性基末端の水素原子と置換して酸素原子と結合している。そして、露光により酸が発生すると、この酸が作用して、アセタール型酸解離性溶解抑制基と、当該アセタール型酸解離性溶解抑制基が結合した酸素原子との間で結合が切断される。

アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、たとえば、下記一般式（p 1）で表される基が挙げられる。

[0119] [化15]



[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表し、 n は 0 ～ 3 の整数を表し、 Y は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または脂肪族環式基を表す。]

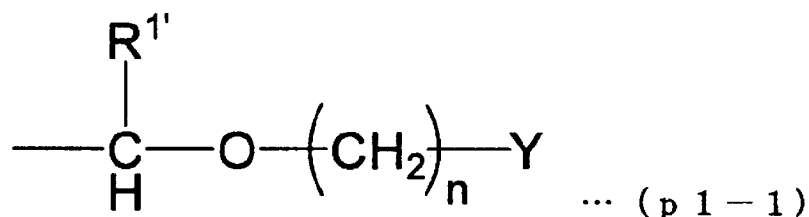
[0120] 前記式（p 1）中、 n は、0 ～ 2 の整数であることが好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 が最も好ましい。

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

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

[0121]

[化16]

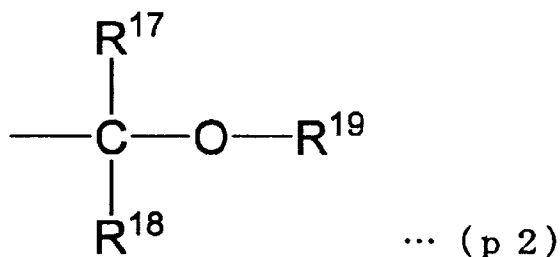
[式中、 $\text{R}^{1'}$ 、 n 、 Y は上記と同じである。]

[0122] Y のアルキル基としては、上記アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の置換基として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

[0123] また、アセタール型酸解離性溶解抑制基としては、下記一般式（p 2）で示される基も挙げられる。

[0124] [化17]



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

[0125] R^{17} 、 R^{18} において、アルキル基の炭素数は、好ましくは1～15であり、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、エチル基、メチル基が好ましく、メ

チル基が最も好ましい。

特に R^{17} 、 R^{18} の一方が水素原子で、他方がメチル基であることが好ましい。

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

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

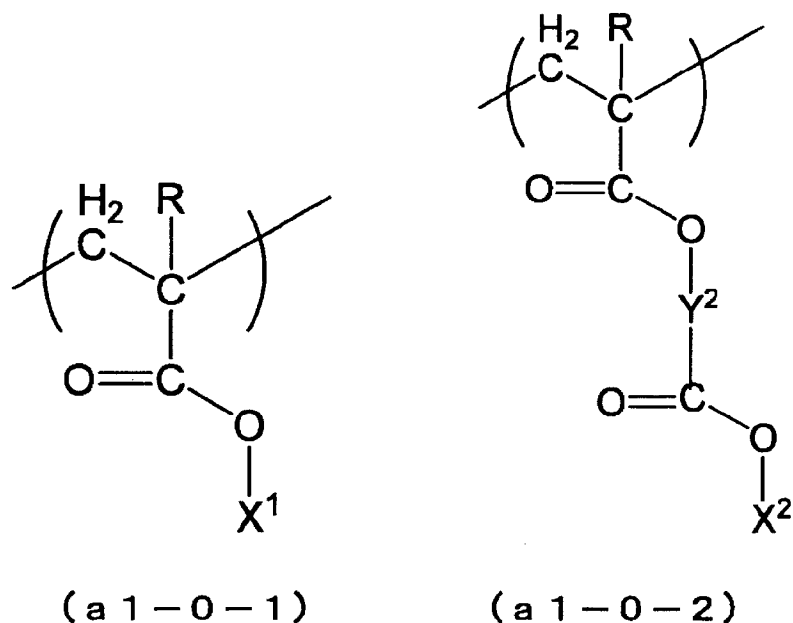
R^{19} が環状の場合は炭素数 4 ～ 15 であることが好ましく、炭素数 4 ～ 12 であることがさらに好ましく、炭素数 5 ～ 10 が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原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

また、上記式 (p 2) においては、 R^{17} 及び R^{19} がそれぞれ独立に直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基）であって、 R^{19} の末端と R^{17} の末端とが結合していてもよい。

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

[0126] 構成単位 (a 1) として、より具体的には、下記一般式 (a 1-0-1) で表される構成単位、下記一般式 (a 1-0-2) で表される構成単位等が挙げられる。

[0127] [化18]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり；X¹は酸解離性溶解抑制基であり；Y²は2価の連結基であり；X²は酸解離性溶解抑制基である。]

[0128] 一般式(a 1 - 0 - 1)において、Rのアルキル基、ハロゲン化アルキル基は、それぞれ、上記アクリル酸エステルについての説明で、 α 位の置換基として挙げたアルキル基、ハロゲン化アルキル基と同様のものが挙げられる。Rとしては、水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

X¹は、酸解離性溶解抑制基であれば特に限定されることはなく、たとえば上述した第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基、アセタール型酸解離性溶解抑制基などを挙げることができ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基が好ましい。

一般式(a 1 - 0 - 2)において、Rは上記と同様である。

X²は、式(a 1 - 0 - 1)中のX¹と同様である。

Y²の2価の連結基としては、特に限定されず、たとえばアルキレン基、2価の脂肪族環式基、2価の芳香族環式基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等

が挙げられる。

Y²がアルキレン基である場合、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～6であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが特に好ましく、炭素数1～3であることが最も好ましい。

Y²が2価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、水素原子が2個以上除かれた基であること以外は上記「脂肪族環式基を含有する酸解離性溶解抑制基」で挙げた脂肪族環式基と同様のものが挙げられる。Y²における脂肪族環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカンまたはテトラシクロデカンから水素原子が2個以上除かれた基が特に好ましい。

Y²が2価の芳香族環式基である場合、該芳香族環式基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。芳香族炭化水素環としては、炭素数が6～15であることが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環又はナフタレン環が特に好ましい。

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

[0129] Y²がヘテロ原子を含む2価の連結基である場合、ヘテロ原子を含む2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ (Hはアルキル基、アシル基等の置換基で置換されていてもよい。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、式 $-A-O-B-$ で表される基、式 $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ で表される基等が挙げられる。ここで、式 $-A-O-B-$ または $-[A-C(=O)-O]_m-B-$ 中、AおよびBは、それぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、 $-O-$ は酸素原子で

あり、 m' は0～3の整数である。

Y^2 が $-NH-$ である場合、その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。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。

[0130] Y^2 が $-A-O-B-$ または $-[A-C(=O)-O]_{m'}-B-$ である場合、AおよびBは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。炭化水素基が「置換基を有する」とは、該炭化水素基における水素原子の一部または全部が、水素原子以外の基または原子で置換されていることを意味する。

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

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

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

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

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

H_2 —、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

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

[0131] 環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基）、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか、又は鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

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

環状の脂肪族炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数3～6のモノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしてはシクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。

多環式基としては、炭素数7～12のポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等が挙げられる。

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

(=O) 等が挙げられる。

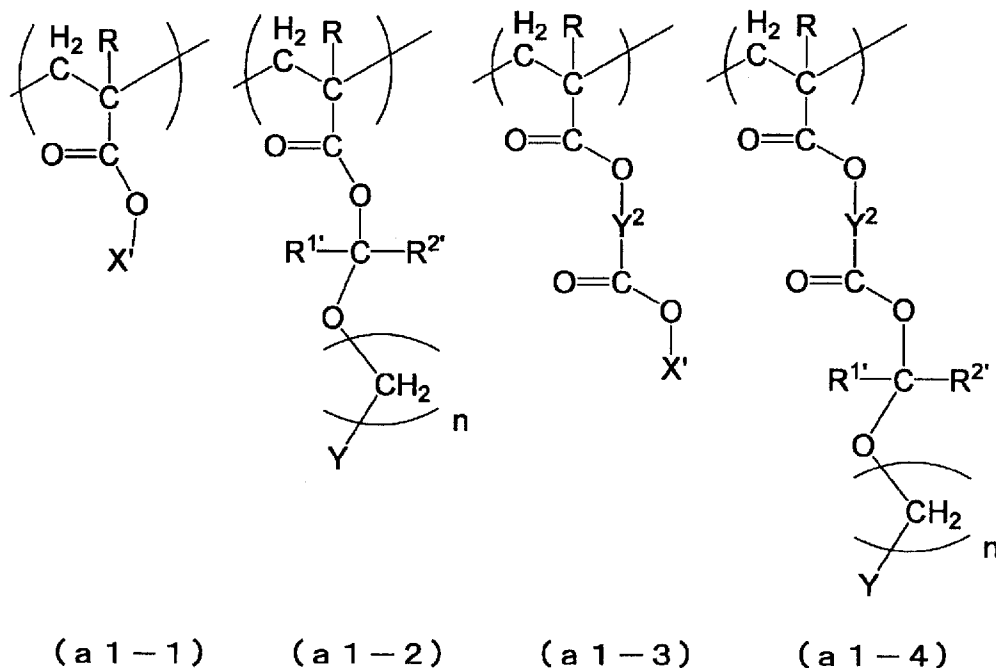
[0132] Aとしては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエチレン基が特に好ましい。

Bとしては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、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。

また、式—[A—C(=O)—O]_{m'}—B—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が最も好ましい。

[0133] 構成単位(a1)として、より具体的には、下記一般式(a1-1)～(a1-4)で表される構成単位が挙げられる。

[0134] [化19]



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

[0135] 式中、 X' は、前記第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基と同様のものが挙げられる。

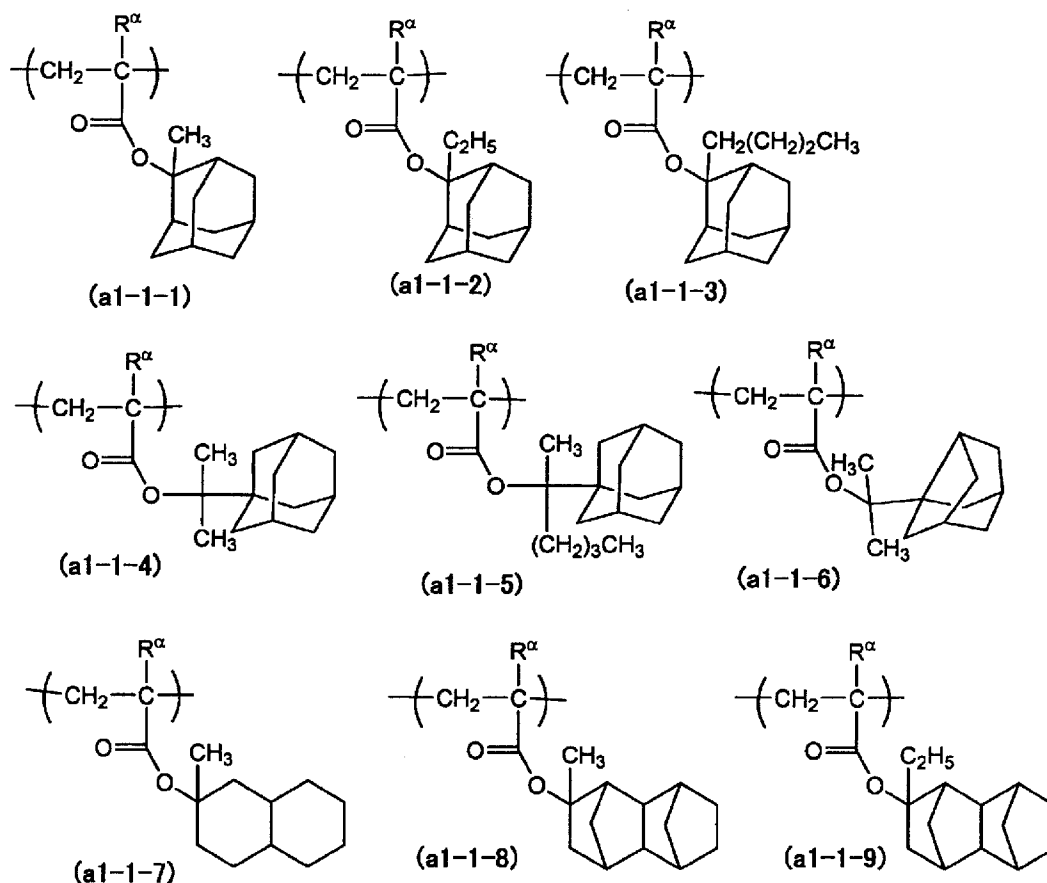
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y としては、それぞれ、上述の「アセタール型酸解離性溶解抑制基」の説明において挙げた一般式（p 1）における $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 n 、 Y と同様のものが挙げられる。

Y^2 としては、上記一般式（a 1-0-2）における Y^2 と同様のものが挙げられる。

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

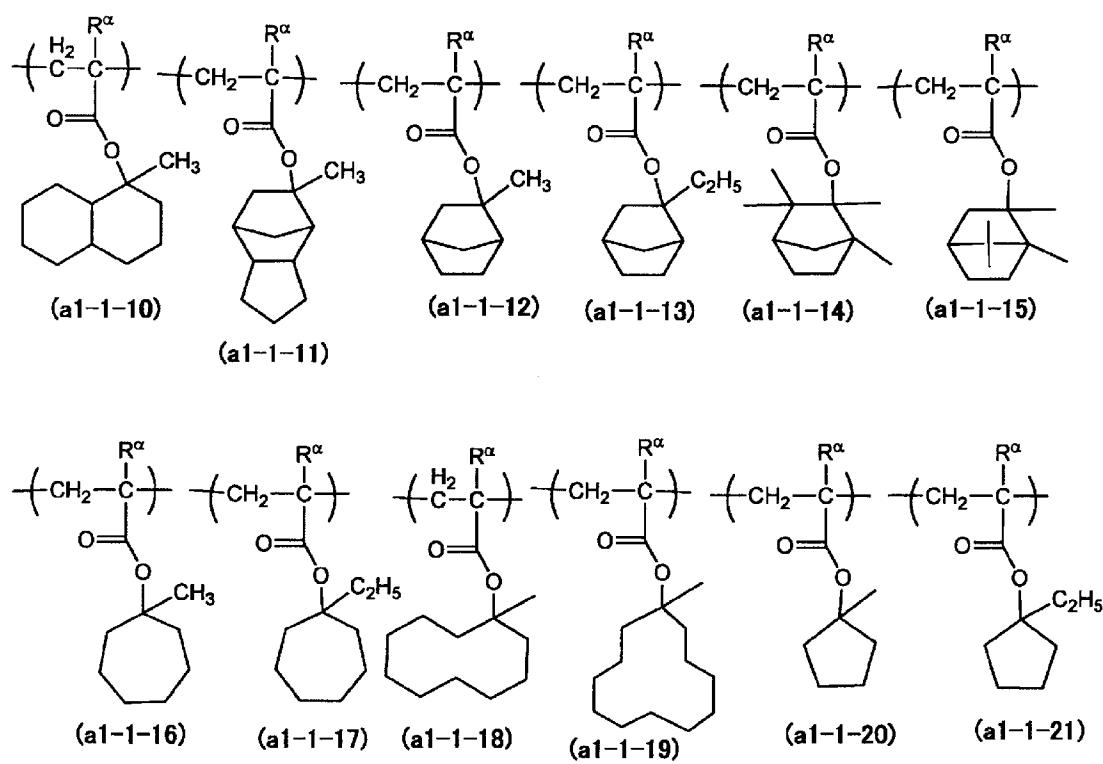
以下の各式中、 R^α は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0136] [化20]



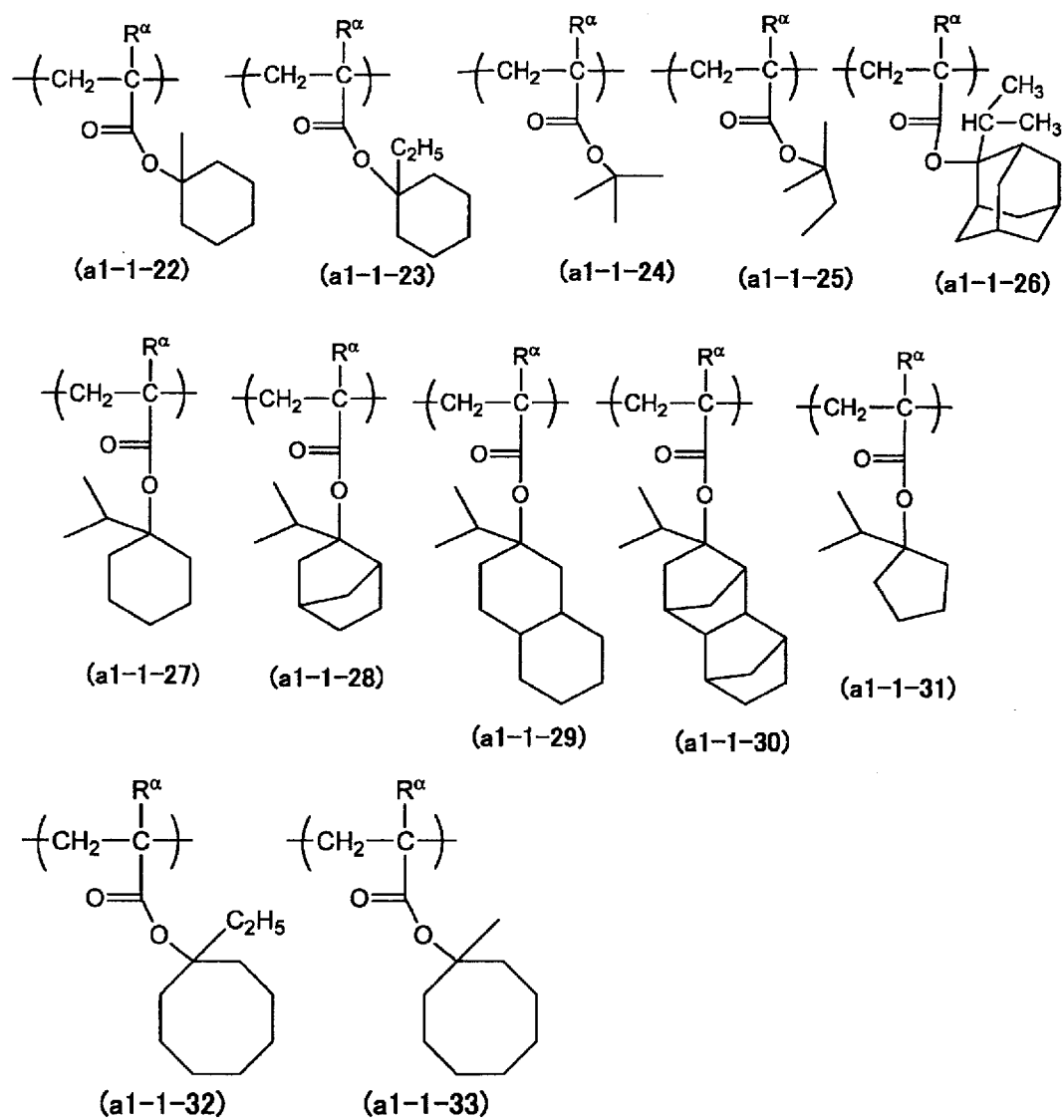
[0137]

[化21]



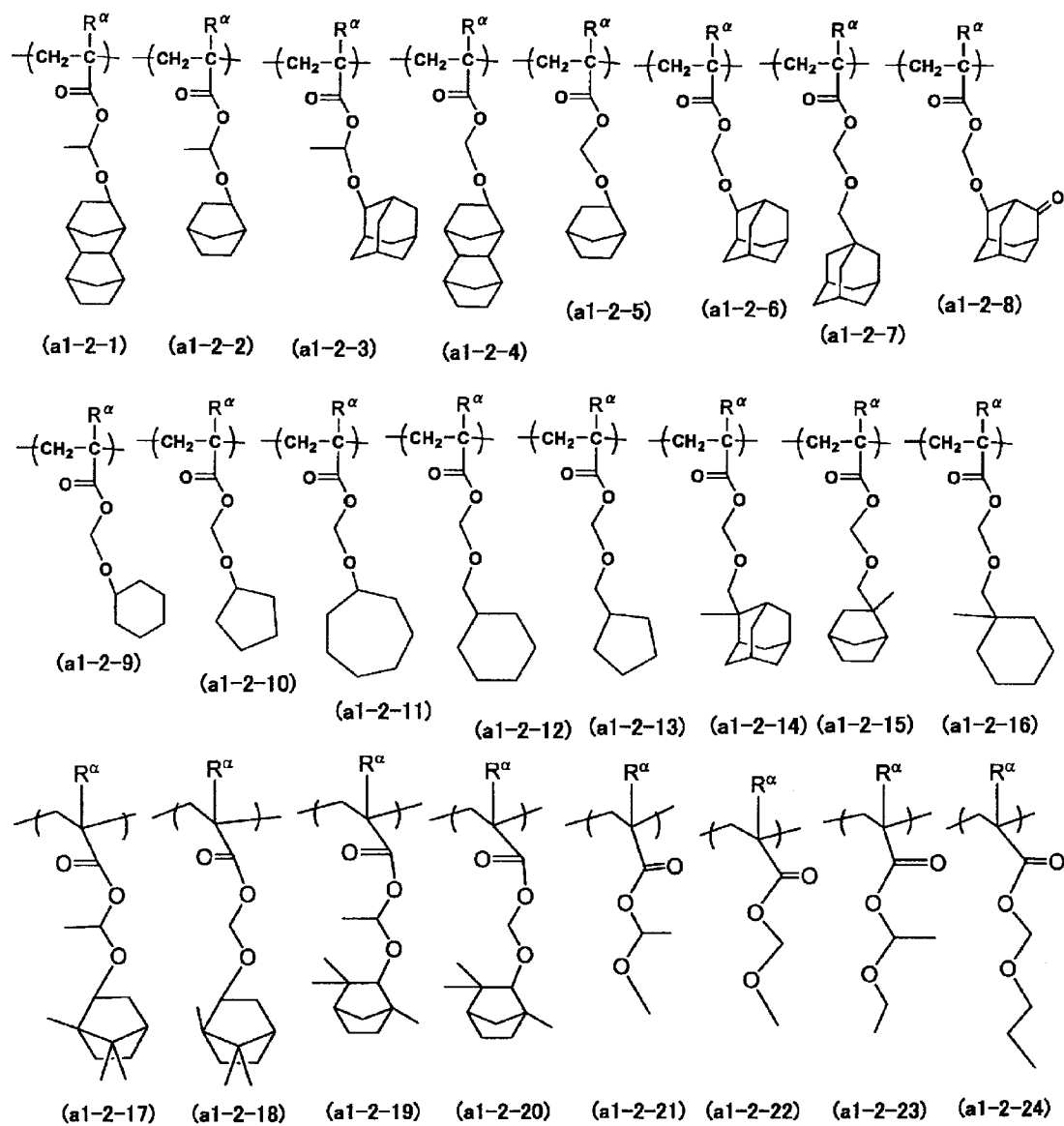
[0138]

[化22]



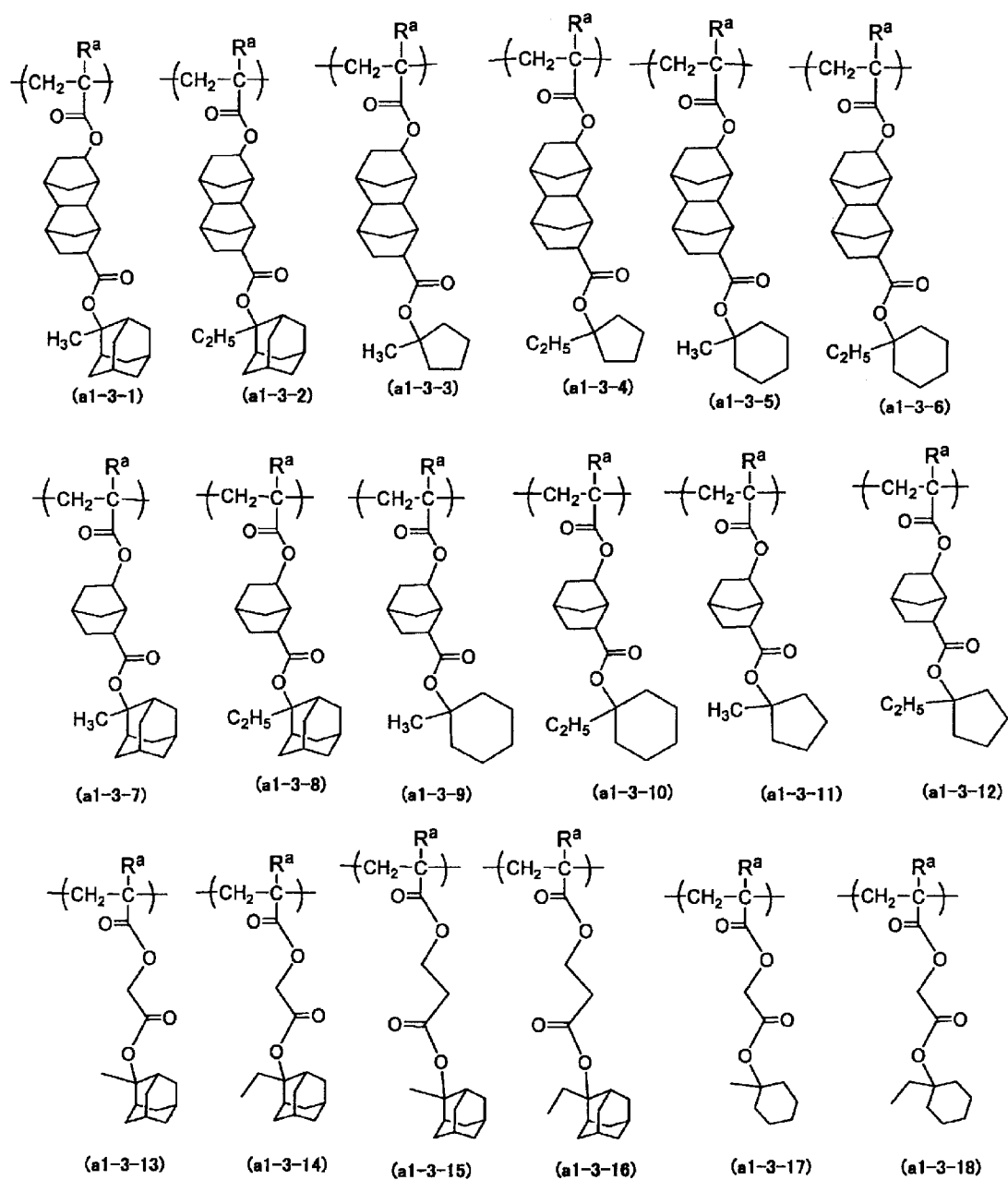
[0139]

[化23]



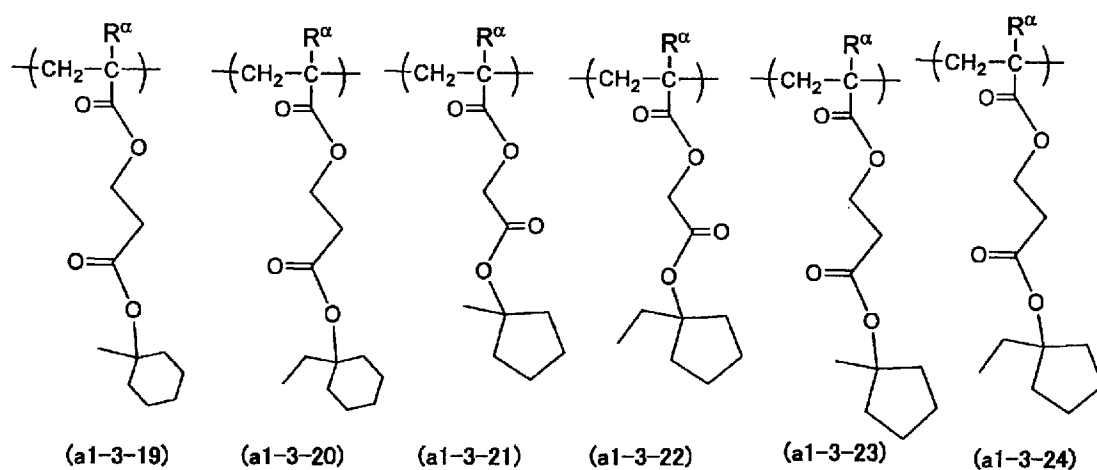
[0140]

[化24]

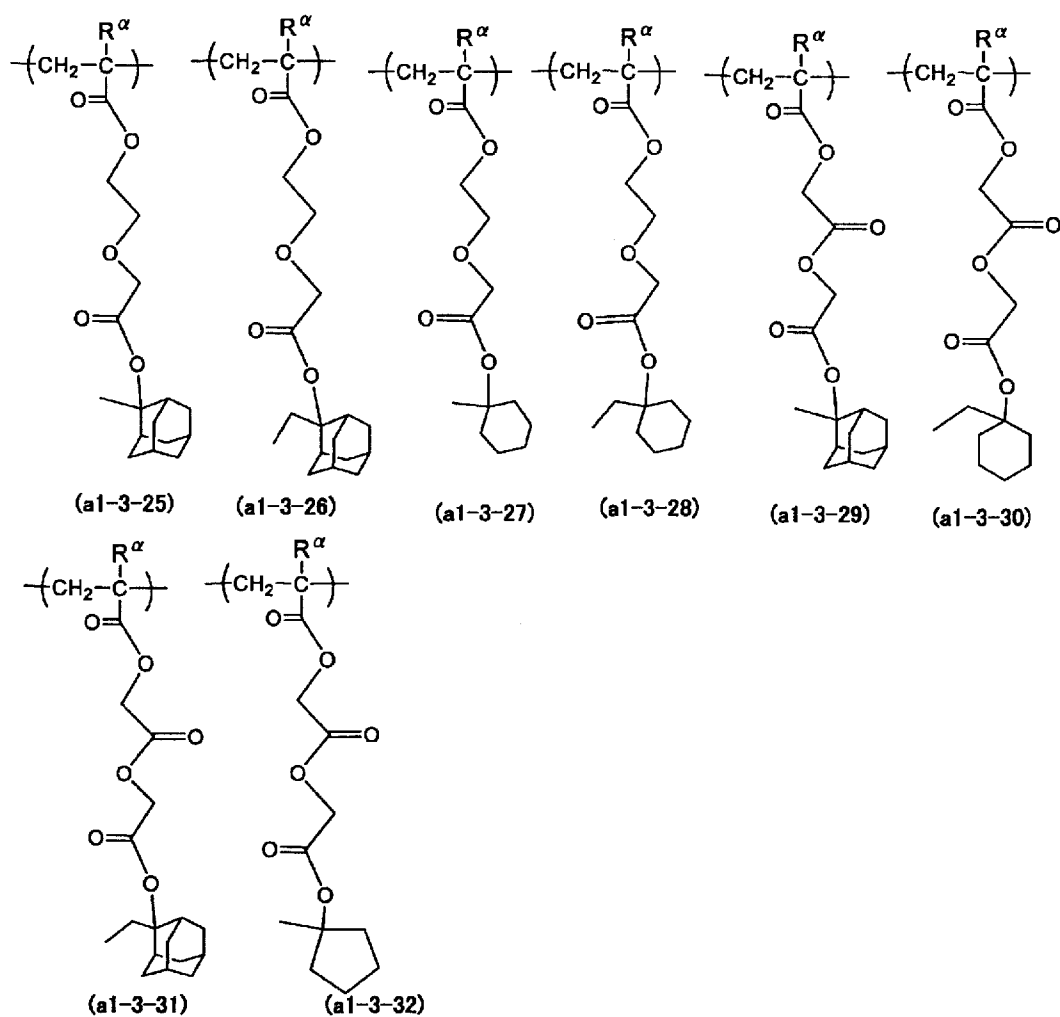


[0141]

[化25]

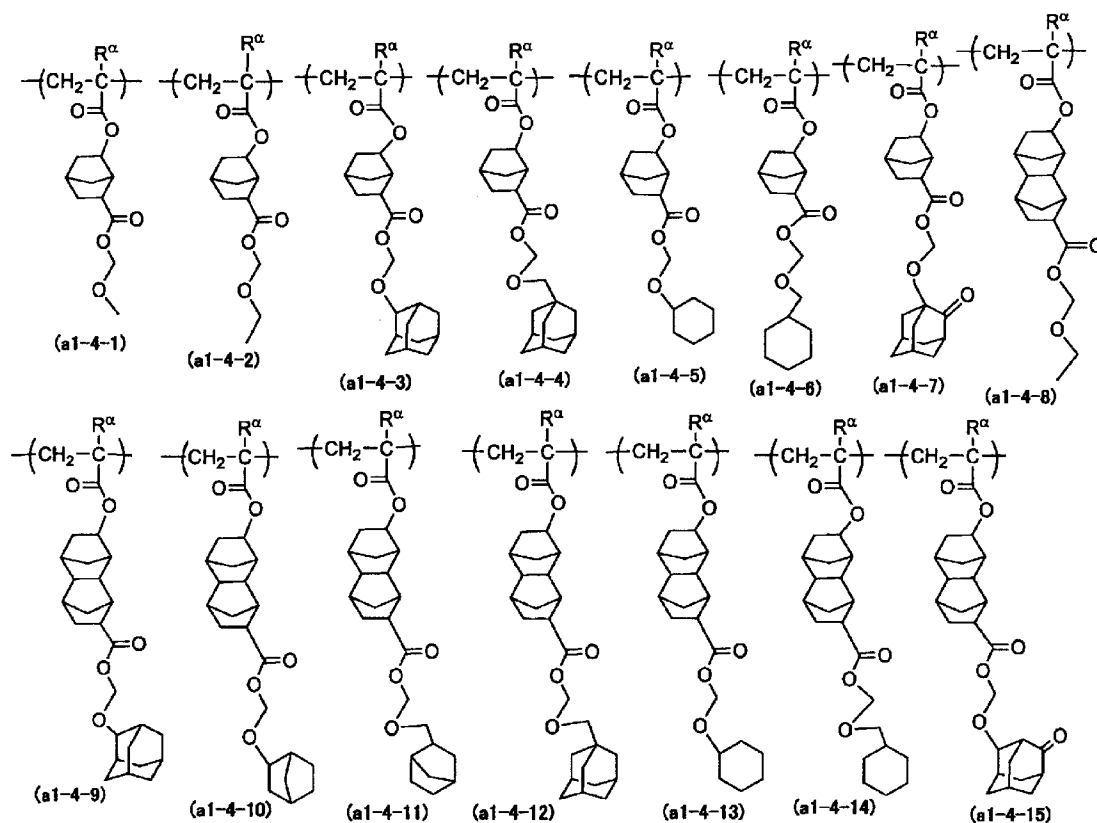


[0142] [化26]



[0143]

[化27]



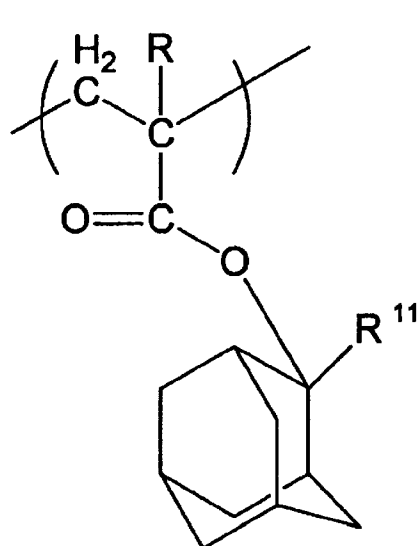
[0144] 構成単位（a 1）としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位（a 1）としては、上記の中でも、一般式（a 1-1）または（a 1-3）で表される構成単位が好ましく、具体的には、前記式（a 1-1-1）～（a 1-1-4）、（a 1-1-20）～（a 1-1-23）、式（a 1-1-26）、式（a 1-1-32）～（a 1-1-33）および式（a 1-3-25）～（a 1-3-32）で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。

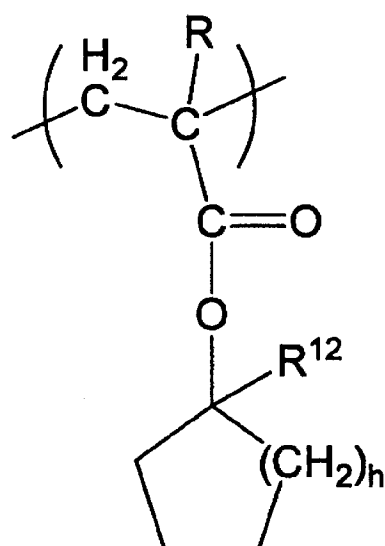
さらに、構成単位（a 1）としては、式（a 1-1-1）～（a 1-1-3）および式（a 1-1-26）で表される構成単位を包括する下記一般式（a 1-1-01）で表されるもの、式（a 1-1-16）～（a 1-1-17）、（a 1-1-20）～（a 1-1-23）および式（a 1-1-32）～（a 1-1-33）で表される構成単位を包括する下記一般式（a 1

－１－０２）で表されるもの、式（a 1－３－２５）～（a 1－３－２６）で表される構成単位を包括する下記一般式（a 1－３－０１）で表されるもの、式（a 1－３－２７）～（a 1－３－２８）で表される構成単位を包括する下記一般式（a 1－３－０２）で表されるもの、式（a 1－３－２９）～（a 1－３－３２）の構成単位を包括する下記一般式（a 1－３－０３）で表されるものが好ましい。

[0145] [化28]



(a1-1-01)



(a1-1-02)

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

[0146] 一般式（a 1－１－０１）において、Rについては上記と同様である。

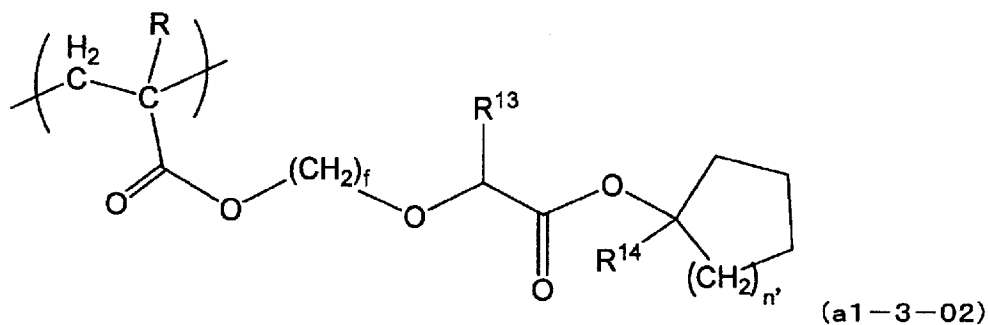
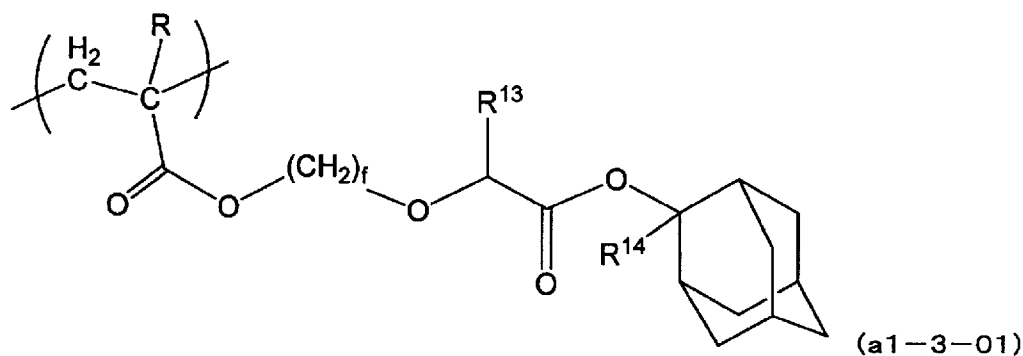
R¹¹のアルキル基は、Rにおけるアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

一般式（a 1－１－０２）において、Rについては上記と同様である。

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

hは１又は２が好ましく、２が最も好ましい。

[0147] [化29]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示し；R¹⁴はアルキル基であり、R¹³は水素原子またはメチル基であり、fは1～10の整数であり、n'は1～6の整数である。]

[0148] 式(a1-3-01)または(a1-3-02)中、Rについては上記と同様である。

R¹³は、水素原子が好ましい。

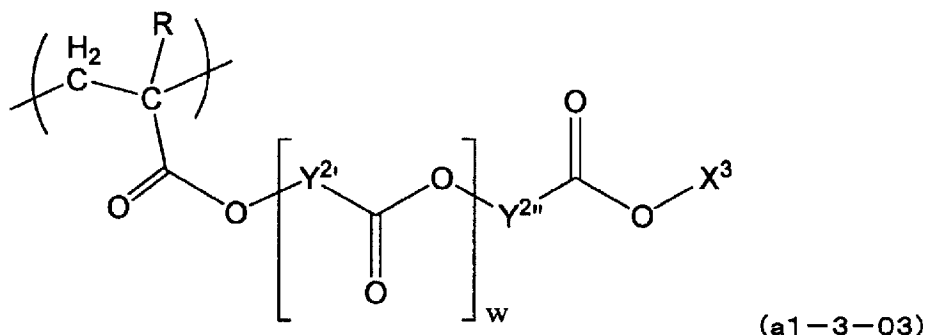
R¹⁴のアルキル基は、前記式(1-1)～(1-9)中のR¹⁴と同様であり、メチル基、エチル基またはイソプロピル基が好ましい。

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

n'は1または2が最も好ましい。

[0149]

[化30]



[式中、Rは前記と同じであり、 $Y^{2'}$ および $Y^{2''}$ はそれぞれ独立して2価の連結基であり、 X^3 は酸解離性溶解抑制基であり、 w は0～3の整数である。]

[0150] 式(a1-3-03)中、 $Y^{2'}$ 、 $Y^{2''}$ における2価の連結基としては、前記一般式(a1-3)における Y^2 と同様のものが挙げられる。

$Y^{2'}$ 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、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

$Y^{2''}$ 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、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基がさらに好ましい。中でも、炭素数1～5の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基が最も好ましい。

X^3 における酸解離性溶解抑制基は、前記と同様のものが挙げられ、第3級アルキルエステル型酸解離性溶解抑制基であることが好ましく、上述した(i) 1価の脂肪族環式基の環骨格上に第3級炭素原子を有する基がより好ましく、中でも、前記一般式(1-1)で表される基が好ましい。

w は0～3の整数であり、 w は、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が最も好ましい。

[0151] (A1)成分中、構成単位(a1)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位に対し、10～80モル%が好ましく、20～70モル%がよ

り好ましく、25～50モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、レジスト組成物とした際に容易にパターンを得ることができ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0152] ・構成単位 (a 2) :

構成単位 (a 2) は、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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ラクトン含有環式基を含む構成単位である。

ここで、ラクトン含有環式基とは、 $-O-C(=O)-$ 構造を含むひとつの環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつの目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

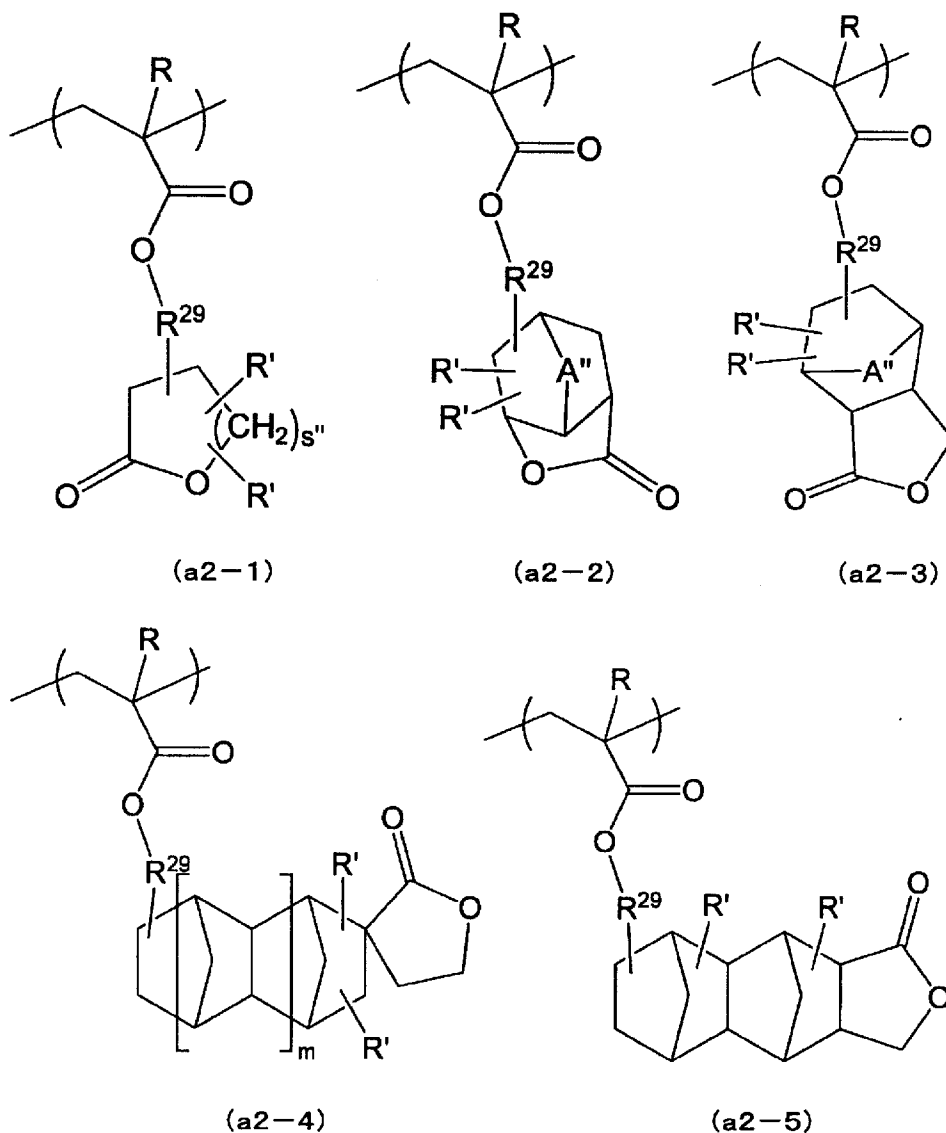
構成単位 (a 2) のラクトン環式基は、(A 1) 成分をレジスト膜の形成に用いた場合に、レジスト膜の基板への密着性を高めたり、水を含有する現像液との親和性を高めたりするうえで有効なものである。

構成単位 (a 2) におけるラクトン環式基としては、特に限定されことなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては、4～6員環ラクトンから水素原子を1つ除いた基、たとえば β -プロピオノラクトンから水素原子を1つ除いた基、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基、 δ -バレロラクトンから水素原子を1つ除いた基等が挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン環を有する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から水素原子一つを除いた基が挙げられる。

構成単位 (a 2) の例として、より具体的には、下記一般式 (a 2-1) ～ (a 2-5) で表される構成単位が挙げられる。

[0153]

[化31]



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のハロゲン化アルキル基であり；R'はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基または-COOR''であり、R''は水素原子またはアルキル基であり；R²⁹は単結合または2価の連結基であり、s''は0～2の整数であり；A''は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり；mは0または1である。]

[0154] 一般式(a2-1)～(a2-5)におけるRは、前記構成単位(a1)

におけるRと同様である。

R'の炭素数1～5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

R'の炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。

R'は、工業上入手が容易であること等を考慮すると、水素原子が好ましい。

R"におけるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

R"が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～5であることがさらに好ましい。

R"が環状のアルキル基の場合は、炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ましい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

A"は、炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子(—O—)または硫黄原子(—S—)であることが好ましく、炭素数1～5のアルキレン基または—O—がより好ましい。炭素数1～5のアルキレン基としては、メチレン基またはジメチルメチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

R²⁹は単結合または2価の連結基である。該2価の連結基としては、前記一般式(a1—O—2)中のY²で説明した2価の連結基と同様ものが挙げられる。それらの中でも、アルキレン基、エステル結合(—C(=O)—O—

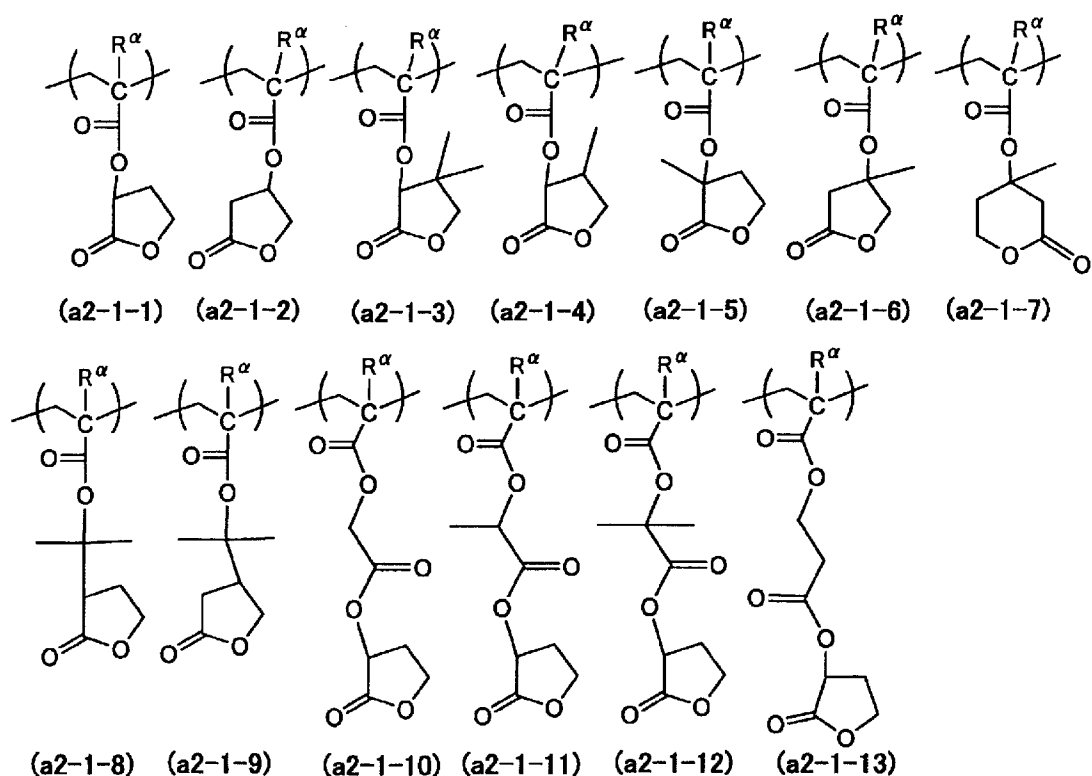
）、またはそれらの組み合わせが好ましい。R²⁹における2価の連結基としてのアルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。具体的には、前記Y²の説明中、Aにおける脂肪族炭化水素基で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

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

式(a2-1)中、s''は1～2であることが好ましい。

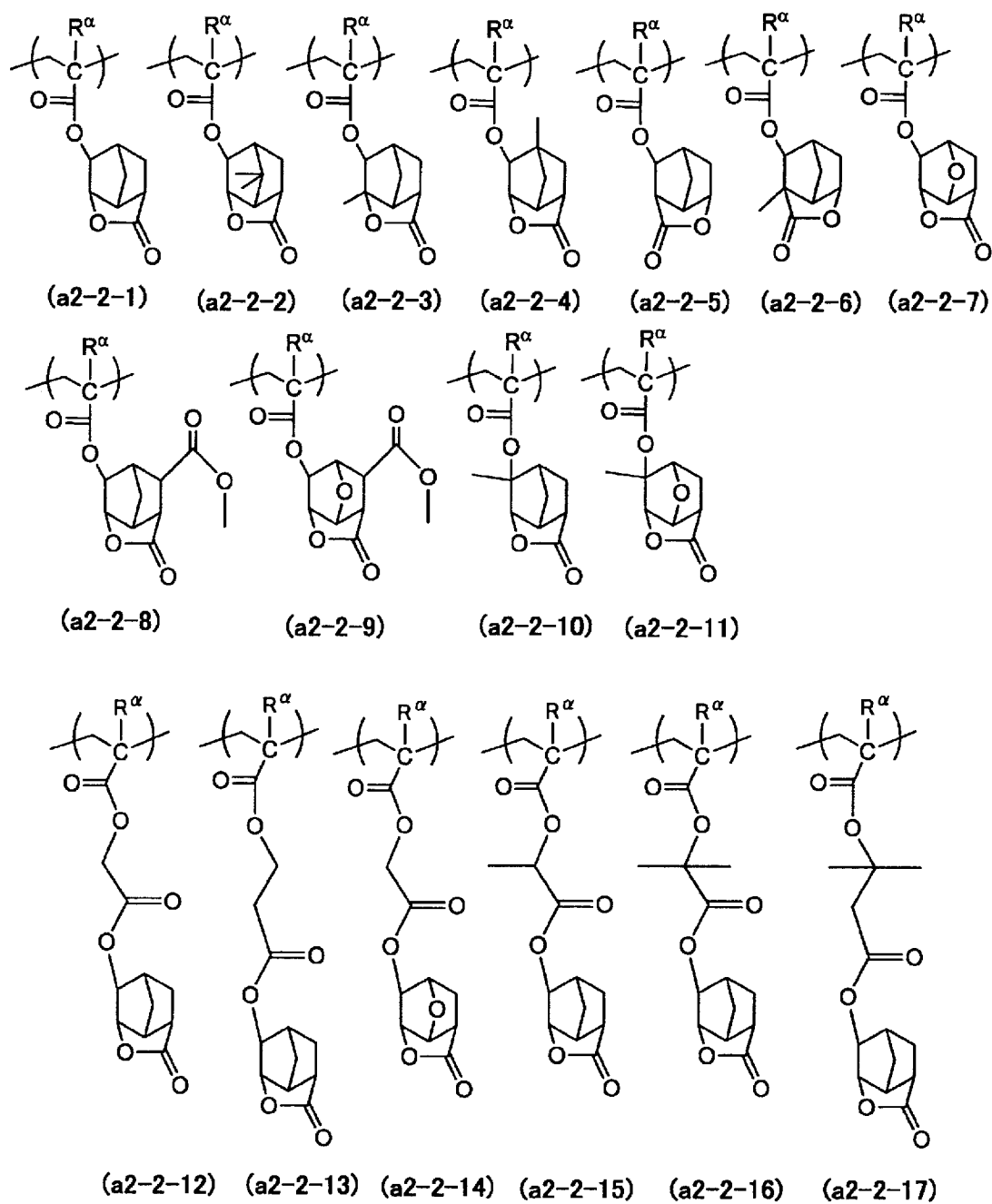
以下に、前記一般式(a2-1)～(a2-5)で表される構成単位的具体例を例示する。以下の各式中、R^αは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

[0155] [化32]



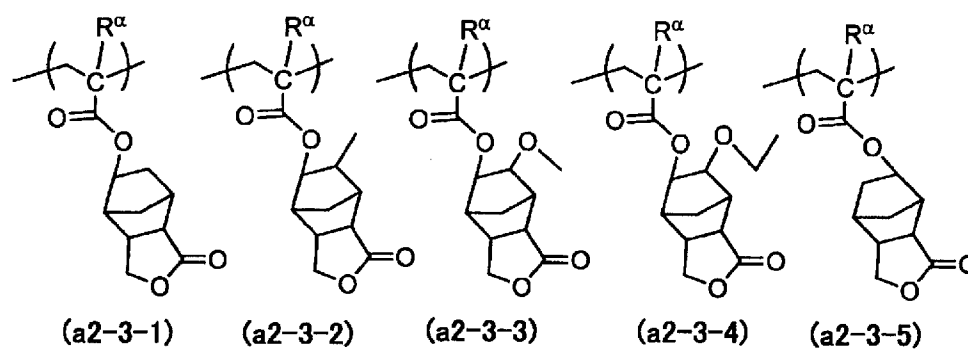
[0156]

[化33]

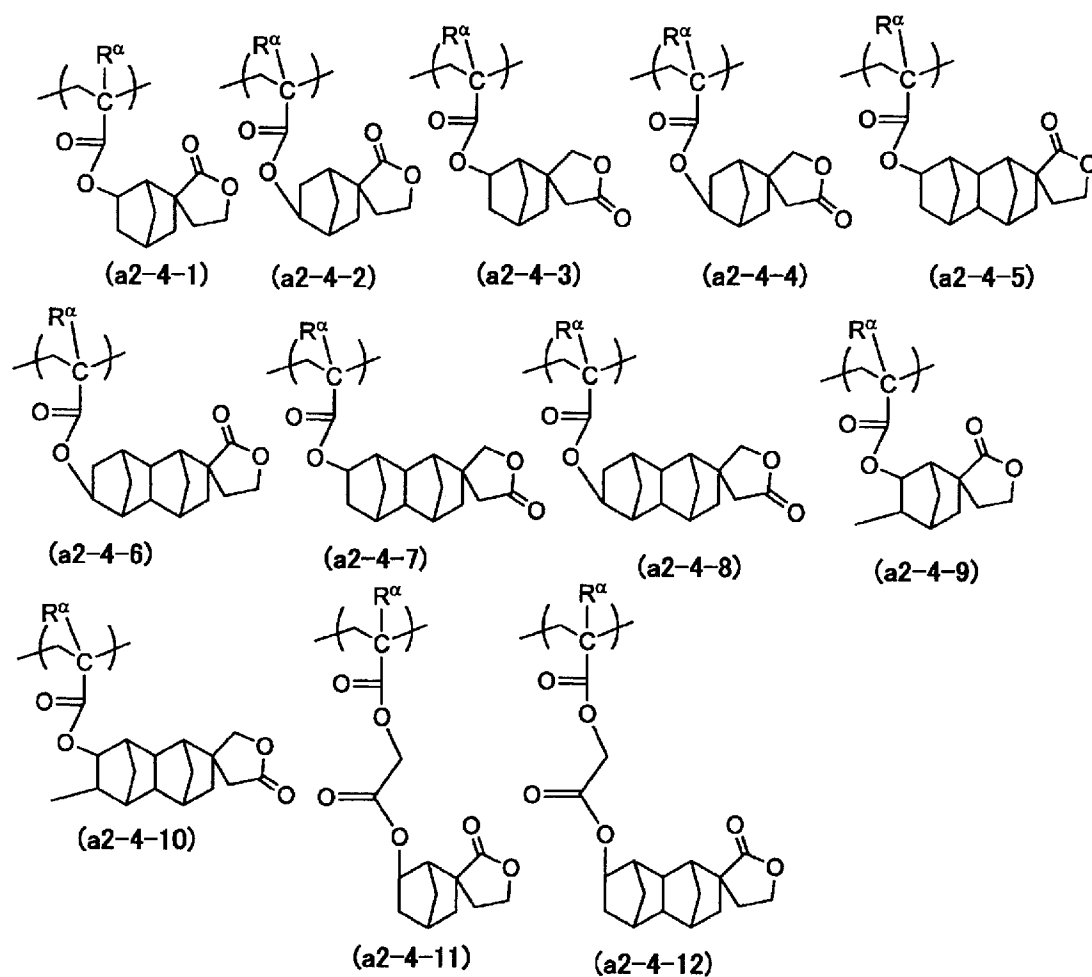


[0157]

[化34]

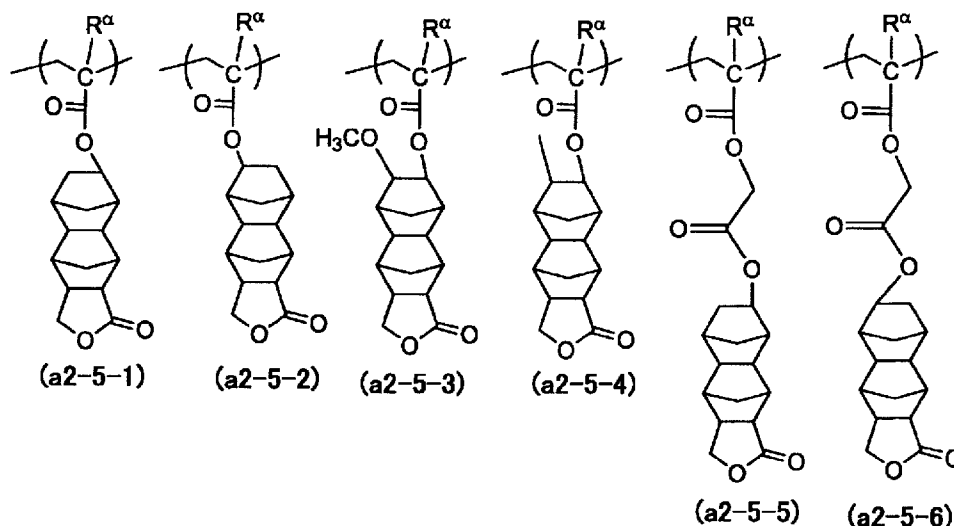


[0158] [化35]



[0159]

[化36]



[0160] (A1) 成分において、構成単位 (a2) としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

構成単位 (a2) としては、前記一般式 (a2-1) ~ (a2-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく、一般式 (a2-1) ~ (a2-3) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種がより好ましい。なかでも、化学式 (a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-2-1)、(a2-2-7)、(a2-3-1) および (a2-3-5) で表される構成単位からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

(A1) 成分中、構成単位 (a2) の割合は、当該 (A1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、5 ~ 60 モル% が好ましく、10 ~ 50 モル% がより好ましく、20 ~ 50 モル% がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a2) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0161] ・構成単位 (a3) :

構成単位 (a3) は、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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である。

(A 1) 成分が構成単位 (a 3) を有することにより、(A) 成分の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

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

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

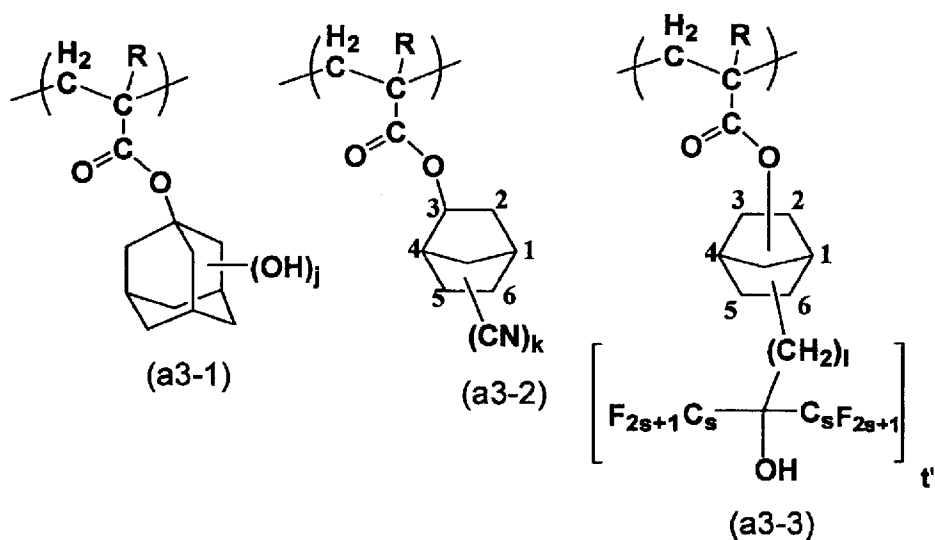
前記極性基が結合する脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）や、環状の脂肪族炭化水素基（環式基）が挙げられる。該環式基としては、単環式基でも多環式基でもよく、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。該環式基としては多環式基であることが好ましく、炭素数は7～30であることがより好ましい。

構成単位 (a 3) としては、水酸基、シアノ基、カルボキシ基またはフッ素化アルコー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。

[0162] 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場合、構成単位 (a 3) としては、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い。

また、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が多環式基の場合、構成単位 (a 3) としては、下記式 (a 3-1) で表される構成単位、一般式 (a 3-2) で表される構成単位、一般式 (a 3-3) で表される構成単位等が好ましい。中でも、一般式 (a 3-1) で表される構成単位が好ましい。

[0163] [化37]



(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。)

[0164] 式 (a 3-1) 中、jは1又は2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。jが2の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位と5位に結合しているものが好ましい。jが1の場合は、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

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。

式 (a 3-2) 中、kは1であることが好ましい。シアノ基はノルボルニル基の5位または6位に結合していることが好ましい。

式 (a 3-3) 中、t'は1であることが好ましい。lは1であることが好ましい。sは1であることが好ましい。式 (a 3-3) において、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。

[0165] 構成単位（a 3）としては、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

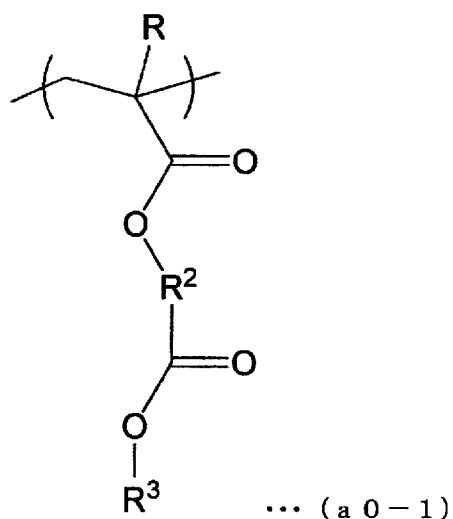
（A 1）成分中、構成単位（a 3）の割合は、当該（A 1）成分を構成する全構成単位に対し、５～５０モル％であることが好ましく、５～４０モル％がより好ましく、５～２５モル％がさらに好ましい。下限値以上とすることにより構成単位（a 3）を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0166] ・構成単位（a 0）：

構成単位（a 0）は、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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－S（＝O）₂－含有環式基を含む構成単位である。

構成単位（a 0）のなかで好適なものとしては、たとえば下記一般式（a 0－１）で表される構成単位が挙げられる。

[0167] [化38]



[式（a 0－１）中、Rは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のハロゲン化アルキル基であり、R²は２価の連結基であり、R³はそ

の環骨格中に—S(=O)₂—を含む環式基である。]

[0168] 前記式(a 0-1)中、Rは、前記構成単位(a 1)におけるRと同様である。

前記式(a 0-1)中、R²は2価の連結基である。

R²としては、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

R²における炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよく、上記一般式(a 1-0-2)中のY²についての説明のなかで例示した「Aにおける炭化水素基」と同様である。

R²におけるヘテロ原子を含む2価の連結基は、上記一般式(a 1-0-2)中のY²における「ヘテロ原子を含む2価の連結基」と同様である。

[0169] 本発明において、R²の2価の連結基としては、アルキレン基、2価の脂肪族環式基またはヘテロ原子を含む2価の連結基が好ましい。これらの中でも、アルキレン基が特に好ましい。

R²がアルキレン基である場合、該アルキレン基は、炭素数1~10であることが好ましく、炭素数1~6であることがさらに好ましく、炭素数1~4であることが特に好ましく、炭素数1~3であることが最も好ましい。具体的には、前記で挙げた直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基と同様のものが挙げられる。

R²が2価の脂肪族環式基である場合、該脂肪族環式基としては、前記「構造中に環を含む脂肪族炭化水素基」で挙げた環状の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

該脂肪族環式基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンから水素原子が二個以上除かれた基であることが特に好ましい。

[0170] R²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は、—O—、—C(=O)—O—、—C(=O)—、—O—C(=O)—O—、—C(=O)—NH—、—NR⁰⁴—(R⁰⁴はアルキル基、ア

シル基等の置換基である。)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、式 $-A-O-B-$ で表される基、式 $-[A-C(=O)-O]_d-B-$ で表される基等が挙げられる。ここで、AおよびBはそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、上述したA、Bと同様である。dは0～3の整数である。

AおよびBにおける置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、上述した R^2 における「置換基を有していてもよい2価の炭化水素基」として挙げたものと同様のものが挙げられる。

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

Bとしては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、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。

また、式 $-[A-C(=O)-O]_d-B-$ で表される基において、d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が最も好ましい。

[0171] R^2 は、その構造中に酸解離性部位を有していてもよいし、有していなくてもよい。

「酸解離性部位」とは、 R^2 の構造内における、露光により発生する酸が作用して解離する部位をいう。 R^2 が酸解離性部位を有する場合、好ましくは第三級炭素原子を有する酸解離性部位を有することが好ましい。

[0172] 前記式(a 0-1)中、 R^3 は、その環骨格中に $-S(=O)_2-$ を含む環式基である。具体的には、 R^3 は、 $-S(=O)_2-$ における硫黄原子(S)が環式基の環骨格の一部を形成する環式基である。

R^3 における環式基とは、その環骨格中に $-S(=O)_2-$ を含む環を含有

する環式基を示し、該環をひとつの目の環として数え、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。R³における環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

なかでも、R³は、その環骨格中に $\text{—O—S(=O)}_2\text{—}$ を含む環式基、すなわち $\text{—O—S(=O)}_2\text{—}$ 中の —O—S— が環骨格の一部を形成するスルトン(sultone)環、であることが特に好ましい。

R³における環式基は、炭素数が3～30であることが好ましく、4～20であることがより好ましく、4～15であることがさらに好ましく、4～12であることが特に好ましい。

ただし、該炭素数は、環骨格を構成する炭素原子の数であり、置換基における炭素数を含まないものとする。

R³における環式基は、脂肪族環式基であってもよく、芳香族環式基であってもよく、脂肪族環式基であることが好ましい。

R³における脂肪族環式基としては、上述したR²における炭化水素基、すなわち「Aにおける炭化水素基」の説明において例示した環状の脂肪族炭化水素基の環骨格を構成する炭素原子の一部が $\text{—S(=O)}_2\text{—}$ または $\text{—O—S(=O)}_2\text{—}$ で置換されたものが挙げられる。

より具体的には、たとえば、前記単環式基としては、その環骨格を構成する $\text{—CH}_2\text{—}$ が $\text{—S(=O)}_2\text{—}$ で置換されたモノシクロアルカンから水素原子1つを除いた基、その環を構成する $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ が $\text{—O—S(=O)}_2\text{—}$ で置換されたモノシクロアルカンから水素原子1つを除いた基等が挙げられる。また、前記多環式基としては、その環骨格を構成する $\text{—CH}_2\text{—}$ が $\text{—S(=O)}_2\text{—}$ で置換されたポリシクロアルカン(ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等)から水素原子1つを除いた基、その環を構成する $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ が $\text{—O—S(=O)}_2\text{—}$ で置換されたポリシクロアルカンから水素原子1つを除いた基等が挙げられる。

[0173] R³における環式基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、た

例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、酸素原子(=O)、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ 、ヒドロキシアルキル基、シアノ基等が挙げられる。 R'' は水素原子又はアルキル基を示し、上述した R'' と同様である。

該置換基としてのアルキル基は、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

該置換基としてのアルコキシ基は、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、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基が酸素原子($-\text{O}-$)に結合した基が挙げられる。

該置換基としてのハロゲン原子は、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。

該置換基としてのハロゲン化アルキル基は、前記置換基としてのアルキル基として挙げた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。

前記 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}''$ における R'' は、いずれも、水素原子または炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基であることが好ましい。

R'' が直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基の場合は、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～5であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

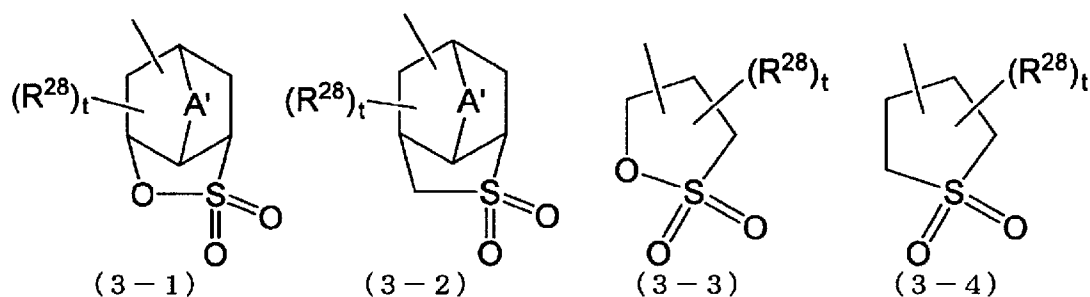
R'' が環状のアルキル基の場合は、炭素数3～15であることが好ましく、炭素数4～12であることがさらに好ましく、炭素数5～10が最も好ま

しい。具体的には、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいモノシクロアルカン；ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。より具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

該置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数が1～6であるものが好ましく、具体的には、前記置換基としてのアルキル基として挙げたアルキル基の水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換された基が挙げられる。

R^3 として、より具体的には、下記一般式(3-1)～(3-4)で表される基が挙げられる。

[0174] [化39]



[式中、 A' は酸素原子若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、酸素原子又は硫黄原子であり； t は0～2の整数であり； R^{28} はアルキル基、アルコキシ基、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又はシアノ基であり、 R'' は水素原子又はアルキル基である。]

[0175] 前記一般式(3-1)～(3-4)中、 A' は、酸素原子($-O-$)若しくは硫黄原子($-S-$)を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

A' における炭素数1～5のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖

状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、*n*－プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。

該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に－Ｏ－または－Ｓ－が介在する基が挙げられ、たとえば－Ｏ－ＣＨ₂－、－ＣＨ₂－Ｏ－ＣＨ₂－、－Ｓ－ＣＨ₂－、－ＣＨ₂－Ｓ－ＣＨ₂－等が挙げられる。

A' としては、炭素数 1～5 のアルキレン基または－Ｏ－が好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

t は 0～2 の整数のいずれであってもよく、0 が最も好ましい。

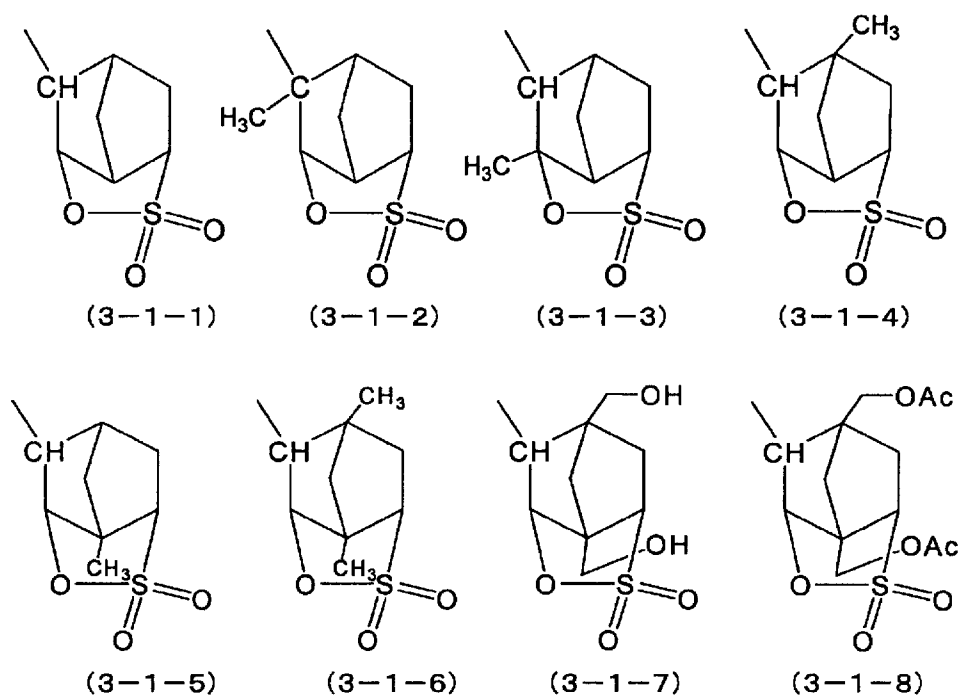
t が 2 である場合、複数の R²⁸ は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

R²⁸におけるアルキル基、アルコキシ基、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 R³における環式基が有していてもよい置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基、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同様のものが挙げられる。

以下に、前記一般式（３－１）～（３－４）で表される具体的な環式基を例示する。なお、式中の「Ac」はアセチル基を示す。

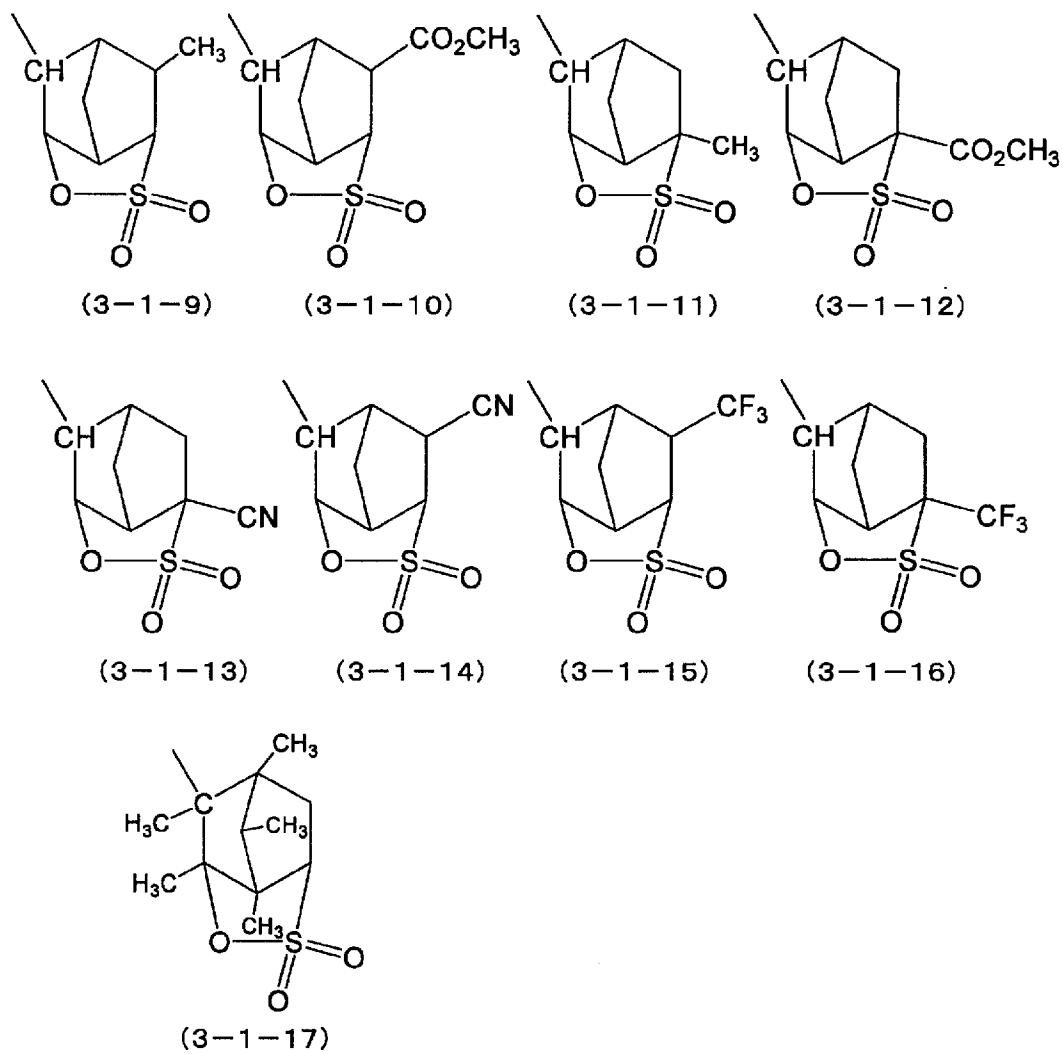
[0176]

[化40]



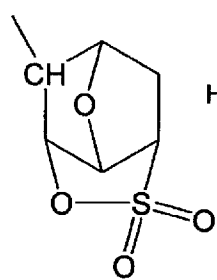
[0177]

[化41]

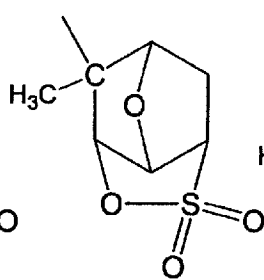


[0178]

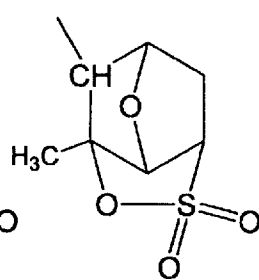
[化42]



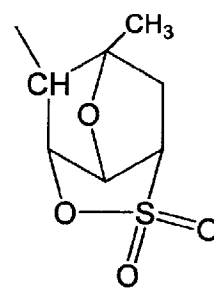
(3-1-18)



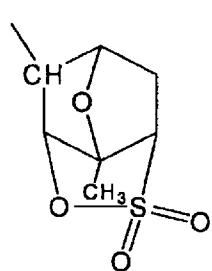
(3-1-19)



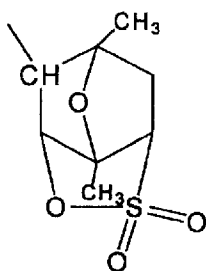
(3-1-20)



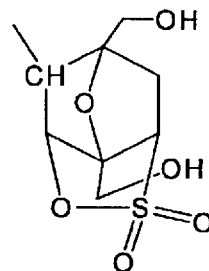
(3-1-21)



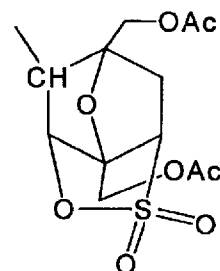
(3-1-22)



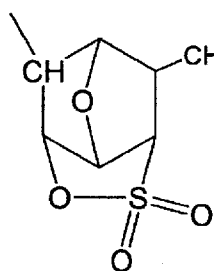
(3-1-23)



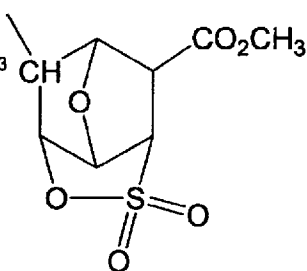
(3-1-24)



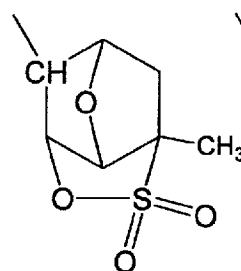
(3-1-25)



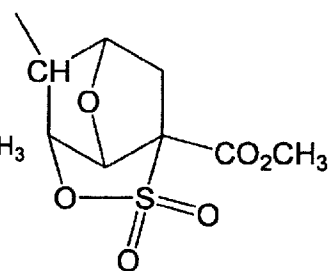
(3-1-26)



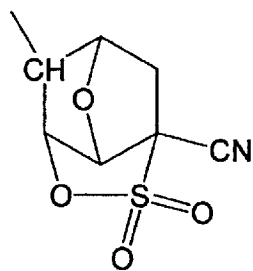
(3-1-27)



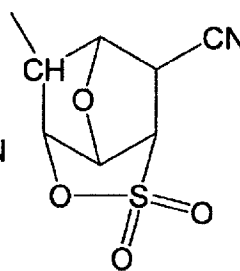
(3-1-28)



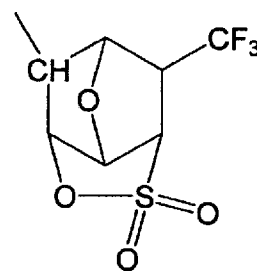
(3-1-29)



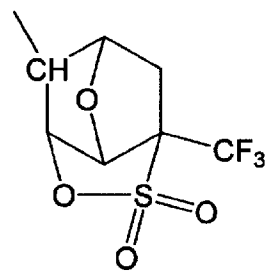
(3-1-30)



(3-1-31)



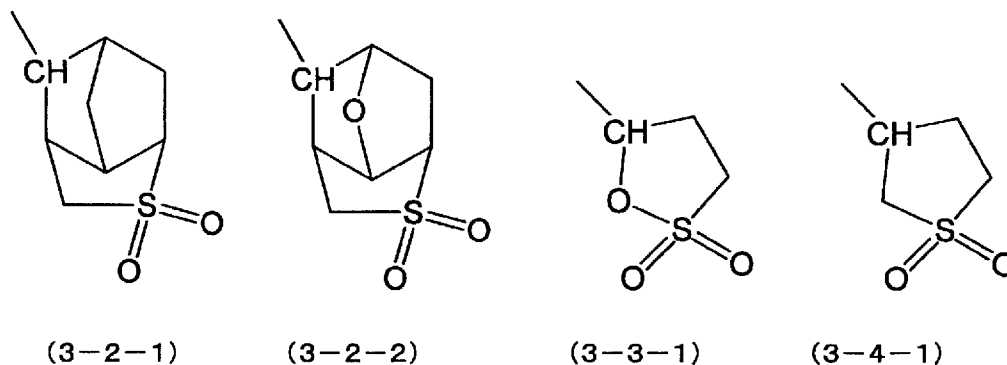
(3-1-32)



(3-1-33)

[0179]

[化43]



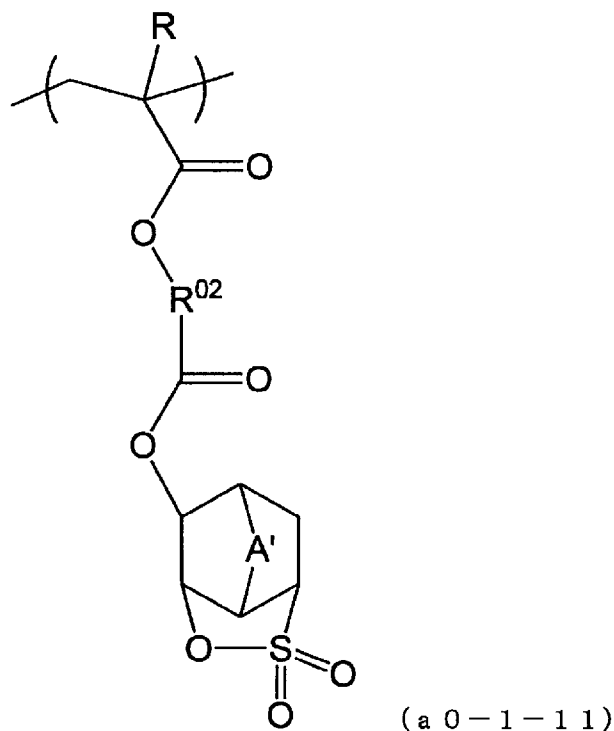
[0180] 上記の中でも、 R^3 としては、前記一般式(3-1)、(3-3)又は(3-4)で表される環式基が好ましく、前記一般式(3-1)で表される環式基であることが特に好ましい。

R^3 として具体的には、前記化学式(3-1-1)、(3-1-18)、(3-3-1)及び(3-4-1)で表される環式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(3-1-1)で表される環式基が最も好ましい。

[0181] 本発明において、構成単位(a0)としては、下記一般式(a0-1-1)で表される構成単位が特に好ましい。

[0182]

[化44]



[式中、Rは前記と同じであり、 R^{02} は直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基又は $-A-C(=O)-O-B-$ （A、Bは前記と同じである。）であり、 A' は前記と同じである。]

[0183] R^{02} における直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～8がより好ましく、1～5がさらに好ましく、1～3が特に好ましく、1～2が最も好ましい。

$-A-C(=O)-O-B-$ において、A、Bは、それぞれ直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基が特に好ましい。具体的には、 $-(CH_2)_2-C(=O)-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-C(=O)-(CH_2)_2-$ が挙げられる。

A' はメチレン基、酸素原子（ $-O-$ ）または硫黄原子（ $-S-$ ）であることが好ましい。

[0184] 構成単位（a 0）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

(A 1) 成分中の構成単位 (a 0) の割合は、(A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、1 ~ 60 モル%であることが好ましく、5 ~ 55 モル%がより好ましく、10 ~ 50 モル%がさらに好ましく、15 ~ 45 モル%が最も好ましい。下限値以上とすることにより、形成されるレジストパターンの露光余裕度 (EL マージン)、LWR (ラインワイズラフネス) 等のリソグラフィ特性に優れる。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。

[0185] ・他の構成単位：

(A 1) 成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記構成単位 (a 1) ~ (a 3)、(a 0) 以外の他の構成単位を含んでいてもよい。

該他の構成単位は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3)、(a 0) に分類されない他の構成単位であれば特に限定されるものではなく、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用（好ましくは ArF エキシマレーザ用）等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

該他の構成単位としては、例えば、酸非解離性の脂肪族多環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 4) 等が挙げられる。

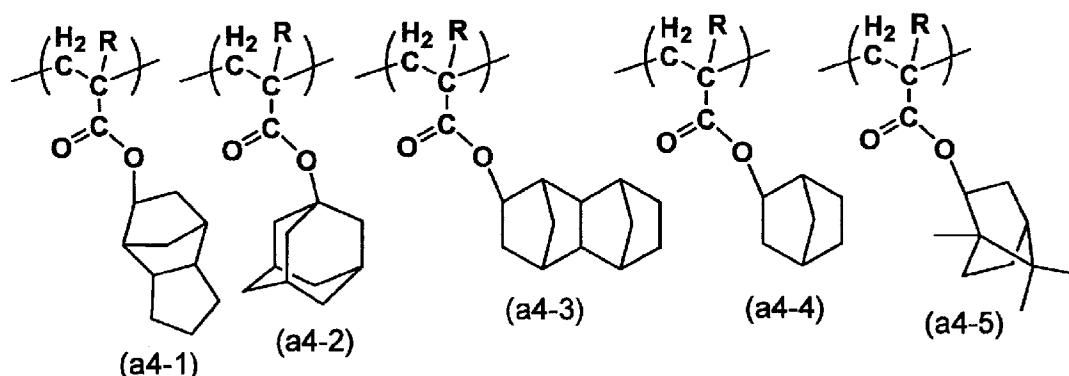
[0186] ・・構成単位 (a 4)：

構成単位 (a 4) における脂肪族多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArF エキシマレーザ用、KrF エキシマレーザ用（好ましくは ArF エキシマレーザ用）等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。特にトリシクロデシル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基から選ばれる少なくとも 1 種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

これらの多環式基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

構成単位（a 4）として、具体的には、下記一般式（a 4－1）～（a 4－5）の構造のものを例示することができる。

[0187] [化45]



（式中、Rは前記と同じである。）

[0188] 構成単位（a 4）を（A 1）成分に含有させる際には、（A 1）成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位（a 4）を1～30モル%含有させることが好ましく、10～20モル%含有させることがより好ましい。

[0189] （A 1）成分は、構成単位（a 1）を有する重合体であることが好ましい。また、（A 1）成分としては、構成単位（a 1）と、構成単位（a 0）及び構成単位（a 2）からなる群から選択される少なくとも一種の構成単位と、を有する共重合体であることが好ましく、また、これらの構成単位に加えて、さらに、構成単位（a 3）を有する共重合体であることも好ましい。

かかる共重合体としては、たとえば、構成単位（a 1）、（a 2）および（a 3）からなる共重合体；構成単位（a 1）、（a 2）、（a 3）および（a 0）からなる共重合体；構成単位（a 1）、（a 2）、（a 3）および（a 4）からなる共重合体等が例示できる。

（A）成分において、（A 1）成分としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0190] （A 1）成分の質量平均分子量（Mw）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算基準）は、特に限定されるものではなく、1000～50000が好ましく、1500～30000がよ

り好ましく、2000～20000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに十分なレジスト溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が良好である。

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

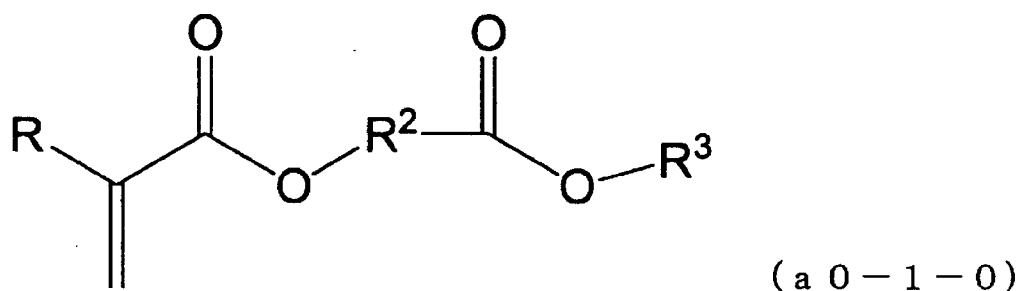
[0191] (A1)成分は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

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

[0192] 各構成単位を誘導するモノマーは、市販のものを用いてもよく、公知の方法を利用して合成してもよい。

たとえば、構成単位(a0)を誘導するモノマーとしては、下記一般式(a0-1-0)で表される化合物(以下「化合物(a0-1-0)」という。)が挙げられる。

[0193] [化46]



[式 (a O - 1 - O) 中、R、R²およびR³はそれぞれ前記と同じである。
]

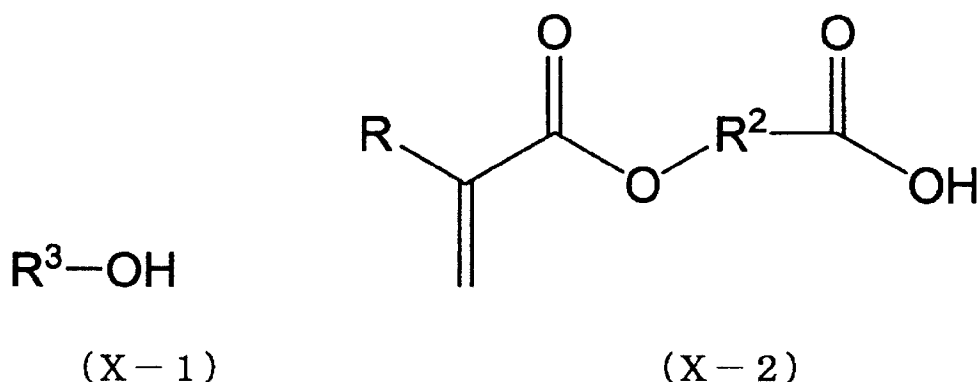
[0194] かかる化合物 (a O - 1 - O) の製造方法は特に限定されず、公知の方法を利用して製造できる。

たとえば、塩基の存在下、下記一般式 (X - 1) で表される化合物 (X - 1) が反応溶媒に溶解した溶液に、下記一般式 (X - 2) で表される化合物 (X - 2) を添加し、反応させることにより、上記化合物 (a O - 1 - O) が得られる。

塩基としては、たとえば水素化ナトリウム、K₂CO₃、Cs₂CO₃等の無機塩基；トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。縮合剤としては、例えばエチルジイソプロピルアミノカルボジイミド (EDCI) 塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボキシイミド (DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド、カルボジイミダゾール等のカルボジイミド試薬やテトラエチルピロホスフェイト、ベンゾトリアゾール-N-ヒドロキシトリスジメチルアミノホスホニウムヘキサフルオロリン化物塩 (BOP試薬) 等が挙げられる。

また、必要に応じて酸を用いてもよい。酸としては、脱水縮合等で通常用いられるものを使用することができ、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0195] [化47]



[0196] [(A2) 成分]

(A2) 成分としては、分子量が500以上4000未満であって、上述の(A1)成分の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基と、親水性基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部が上記酸解離性溶解抑制基で置換されたものが挙げられる。

(A2) 成分は、たとえば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や、耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが好ましく、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、たとえば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルメタン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-フルオロ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、及び2-(2, 3,

4-トリヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパン等のビスフェノール型化合物; トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、及びビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン等のトリスフェノール型化合物; 2, 4-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-5-ヒドロキシフェノール、及び2, 6-ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール等のリニア型3核体フェノール化合物; 1, 1-ビス[3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル]イソプロパン、ビス[2, 5-ジメチル-3-(4-ヒドロキ

シー５－メチルベンジル）－４－ヒドロキシフェニル]メタン、ビス[２，
５－ジメチル－３－（４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシフェニル
]メタン、ビス[３－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジル）－４
－ヒドロキシ－５－メチルフェニル]メタン、ビス[３－（３，５－ジメチ
ル－４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシ－５－エチルフェニル]メ
タン、ビス[３－（３，５－ジエチル－４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒ
ドロキシ－５－メチルフェニル]メタン、ビス[３－（３，５－ジエチル－
４－ヒドロキシベンジル）－４－ヒドロキシ－５－エチルフェニル]メタン
、ビス[２－ヒドロキシ－３－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジ
ル）－５－メチルフェニル]メタン、ビス[２－ヒドロキシ－３－（２－ヒ
ドロキシ－５－メチルベンジル）－５－メチルフェニル]メタン、ビス[４
－ヒドロキシ－３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－５－メチル
フェニル]メタン、及びビス[２，５－ジメチル－３－（２－ヒドロキシ－
５－メチルベンジル）－４－ヒドロキシフェニル]メタン等のリニア型４核
体フェノール化合物；２，４－ビス[２－ヒドロキシ－３－（４－ヒドロキ
シベンジル）－５－メチルベンジル]－６－シクロヘキシルフェノール、２
，４－ビス[４－ヒドロキシ－３－（４－ヒドロキシベンジル）－５－メチ
ルベンジル]－６－シクロヘキシルフェノール、及び２，６－ビス[２，５
－ジメチル－３－（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－ヒドロキ
シベンジル]－４－メチルフェノール等のリニア型５核体フェノール化合物
等のリニア型ポリフェノール化合物；１－[１－（４－ヒドロキシフェニル
）イソプロピル]－４－[１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチル
]ベンゼン、及び１－[１－（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）イソ
プロピル]－４－[１，１－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）
エチル]ベンゼン等の多核枝分かれ型化合物；フェノール、ｍ－クレゾール
、ｐ－クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合
物の２～１２核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない
。

酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

[0197] (A) 成分としては、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

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

[0198] [(B) 成分]

(B) 成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

このような酸発生剤としては、上述したパターン微細化処理剤における酸発生剤成分のなかで説明した「露光により酸を発生する酸発生剤」と同様のものが挙げられる。

(B) 成分としては、これらの酸発生剤を 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

ポジ型レジスト組成物における (B) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.5～50 質量部が好ましく、1～40 質量部がより好ましい。上記範囲とすることでパターン形成が充分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

[0199] [任意成分]

本発明において用いうるポジ型レジスト組成物は、さらに、任意の成分として、含窒素有機化合物成分（以下「(D) 成分」という。）を含有してもよい。

(D) 成分としては、酸拡散制御剤、すなわち露光により前記 (B) 成分から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであれば特に限定されず、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いればよい。

(D) 成分としては、通常、低分子化合物（非重合体）が用いられている。(D) 成分としては、たとえば、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミンが挙げられ、脂肪族アミンが好ましく、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂

脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとは、1つ以上の脂肪族基を有するアミンであり、該脂肪族基は炭素数が1～20であることが好ましい。

脂肪族アミンとしては、たとえば、アンモニア NH_3 の水素原子の少なくとも1つを、炭素数20以下のアルキル基またはヒドロキシアルキル基で置換したアミン（アルキルアミンまたはアルキルアルコールアミン）又は環式アミンが挙げられる。

アルキルアミンおよびアルキルアルコールアミンの具体例としては、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリー-*n*-ペンチルアミン、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリー-*n*-ヘプチルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、トリー-*n*-ノニルアミン、トリー-*n*-デシルアミン、トリー-*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、トリーイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリー-*n*-オクタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアミンおよび／またはアルキルアルコールアミンが好ましい。

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6～10のものが好ましく、具体

的には、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等が挙げられる。

その他の脂肪族アミンとしては、トリス (2-メトキシメトキシエチル) アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシプロポキシ) エチル} アミン、トリス [2- {2- (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ} エチル] アミン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、たとえば、アニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピロール、インドール、ピラゾール、イミダゾールまたはこれらの誘導体、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、2, 2'-ジビリジル、4, 4'-ジビリジルなどが挙げられる。

(D) 成分は、1種を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。

(D) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対して、通常、0.01~5.0 質量部の範囲で用いられる。上記範囲とすることにより、レジストパターン形状、引き置き経時安定性等 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer) が向上する。

[0200] 本発明において用いうるポジ型レジスト組成物は、さらに、任意の成分として、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 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern-wise exposure of the resist layer) 等の向上の目的で、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 (以下「(E) 成分」という。) を含有してもよい。

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

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

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

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

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

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

(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。

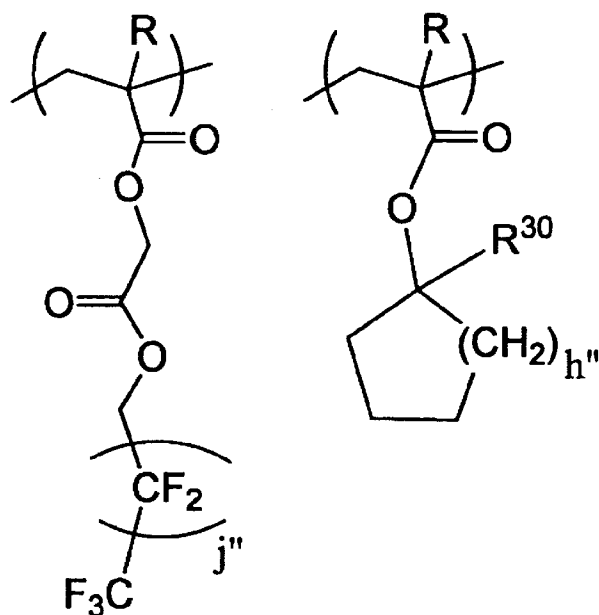
[0201] 本発明において用いうるポジ型レジスト組成物は、さらに、任意の成分として、塩基解離性基を含有する構成単位(f1)を有する高分子化合物(F1) (以下「(F1)成分」という。)を含有してもよい。

(F1)成分としては、たとえば米国特許出願公開第2009/0197204号明細書に記載のものが挙げられる。

(F1)成分のなかで好適なものとしては、特に下記の様な構成単位を有するもの(含フッ素高分子化合物(F1-1))が挙げられる。

[0202]

[化48]



(F 1 - 1)

[式 (F 1 - 1) 中、Rは水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基又は炭素数 1～5 のハロゲン化アルキル基であり、複数の R はそれぞれ同じであっても異なってもよい。j'' は 0～3 の整数であり、R³⁰ は炭素数 1～5 のアルキル基であり、h'' は 1～6 の整数である。]

[0203] 式 (F 1 - 1) 中、R は、前記構成単位 (a 1) における R と同様である。

。

j'' は、0～2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 が最も好ましい。

。

R³⁰ は、R における炭素数 1～5 のアルキル基と同様であり、メチル基又はエチル基が特に好ましく、エチル基が最も好ましい。

h'' は、3 又は 4 が好ましく、4 が最も好ましい。

[0204] (F 1) 成分の質量平均分子量 (Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、2000～100000 が好ましく、3000～100000 がより好ましく、4000～50000 がさらに好ましく、5000～50000 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、レジストとして用いるのに充

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

また、分散度 (M_w/M_n) は 1.0 ~ 5.0 が好ましく、1.0 ~ 3.0 がより好ましく、1.2 ~ 2.8 が最も好ましい。

[0205] (F1) 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。

ポジ型レジスト組成物における (F1) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.1 ~ 50 質量部が好ましく、0.1 ~ 40 質量部がより好ましく、0.3 ~ 30 質量部が特に好ましく、0.5 ~ 15 質量部が最も好ましい。上記範囲の下限值以上とすることで当該ポジ型レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜の疎水性が向上し、液浸露光用としても好適な疎水性を有するものとなり、上限値以下であると、リソグラフィ特性が向上する。

かかる (F1) 成分は、液浸露光用のレジスト組成物の添加剤としても好適に用いることができる。

[0206] 本発明において用いうるポジ型レジスト組成物には、さらに所望により、混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0207] 本発明において用いうるポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤（以下「(S) 成分」という。）に溶解させて製造することができる。

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

たとえば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン (CH)、メチルー n -ペンチルケトン、メチル

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

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

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、 γ -ブチロラクトン、EL、CHが好ましい。

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

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

また、(S)成分として、その他には、PGMEA、PGME、CH及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγー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。

[0208] <<パターン微細化処理剤>>

本発明のパターン微細化処理剤は、前記本発明のレジストパターン形成方法に用いるものであって、酸発生剤成分と、前記工程(1)で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有する。

このパターン微細化処理剤は、上記本発明のレジストパターン形成方法のなかで説明したパターン微細化処理剤と同じである。

[0209] 以上説明した本発明のレジストパターン形成方法及びパターン微細化処理剤によれば、いったん形成したレジストパターンの微細化を良好に図ることができる。また、その際、レジストパターンがシリコン基板から剥がれたり、レジストパターン倒れが発生したりすることがなく、微細な寸法で、かつ、ラフネスが低減され、矩形性の高い良好な形状のレジストパターンを形成できる。

さらに、本発明のレジストパターン形成方法は、露光装置の性能、又は露光光源の波長に制限されず、レジストパターンの微細化を図ることができる。

実施例

[0210] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0211] <パターン微細化処理剤の調製>

各成分が等モル量となるように、以下に示す6種の成分をエタノールにそれぞれ溶解して、所定濃度のエタノール溶液からなるパターン微細化処理剤を調製した。

比較例1：メタンスルホン酸（0.0356質量％）。

比較例2：メタクリル酸（3.7質量％）。

実施例1：下記化学式（TAG-1）で表される熱酸発生剤（0.106質量％）。

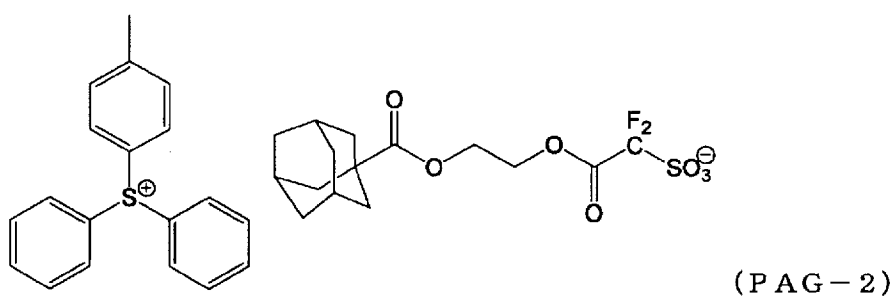
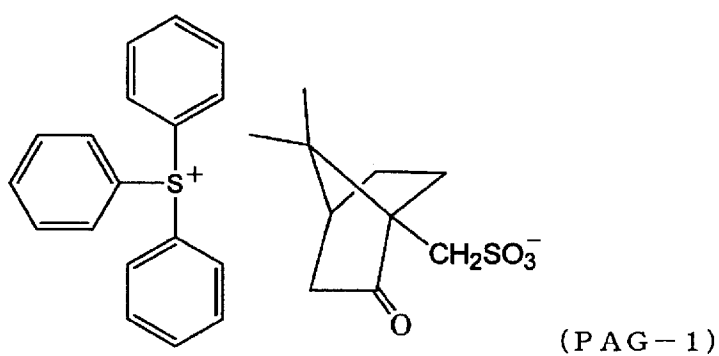
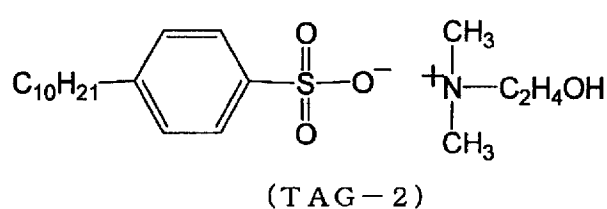
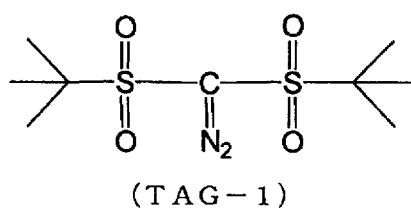
実施例2：下記化学式（TAG-2）で表される熱酸発生剤（0.143質量％）。

実施例3：下記化学式（PAG-1）で表される光酸発生剤（0.1236質量％）。

実施例4：下記化学式（PAG-2）で表される光酸発生剤（0.2275質量％）。

[0212]

[化49]



[0213] <化学増幅型ポジ型レジスト組成物の調製>

表1に示す各成分を混合して溶解し、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を調製した。

[0214] [表1]

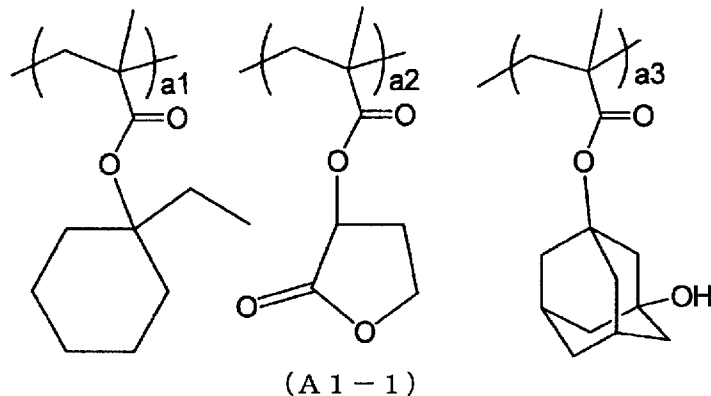
	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分
化学増幅型 ポジ型レジスト組成物	(A)-1 [100]	(B)-1 [7.91]	(D)-1 [0.75]	(S)-1 [1800]

[0215] 表1中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量（質量部）である。

(A)-1：下記化学式（A1-1）で表される質量平均分子量（Mw）

10000、分散度1.50の共重合体。式中、()の右下の符号は、該符号が付された構成単位の割合（モル％）を示し、 $a1 : a2 : a3 = 40 : 40 : 20$ である。

[0216] [化50]



[0217] (B) - 1 : 前記化学式 (PAG-2) で表される光酸発生剤。

(D) - 1 : トリー n - ペンチルアミン。

(S) - 1 : PGMEA と PGME との混合溶剤 (PGMEA : PGME = 6 : 4 (質量比)) 。

[0218] <レジストパターンの微細化>。

(比較例3)

[工程(1)]

有機系反射防止膜組成物「ARC29」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いて8インチのシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で、205℃で60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

該有機系反射防止膜上に、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物を、塗布装置（製品名：Clean Track Act8、東京エレクトロン社製）を用いてスピン塗布し、ホットプレート上で、90℃で60秒間のプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

次に、該レジスト膜に対して、ArF露光装置NSR-S302A（ニコ

ン社製；NA（開口数）＝0.60，2／3輪帯照明）により、ライン幅140nm／ピッチ280nmのラインアンドスペースのレジストパターン（以下「LSパターン」という。）をターゲットとするフォトマスク（6％ハーフトーン）を介して、前記レジスト膜に対してArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射した。

そして、105℃で60秒間の露光後加熱（PEB）処理を行い、さらに23℃にて2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD－3」（商品名、東京応化工業社製）を用いて30秒間のアルカリ現像を行った後、純水で30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、前記レジスト膜に、幅140nmのラインが等間隔（ピッチ280nm）に配置されたLSパターンが形成された。

[0219]（比較例4）

上記［工程（1）］と同様にして、幅140nmのラインが等間隔（ピッチ280nm）に配置されたLSパターンを形成した。

その後、該LSパターンに対して、23℃にて2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD－3」（商品名、東京応化工業社製）を用いて30秒間のアルカリ現像を行った。

[0220]（比較例5）

上記［工程（1）］と同様にして、幅140nmのラインが等間隔（ピッチ280nm）に配置されたLSパターンを形成した。

その後、該LSパターンに対して、130℃で60秒間のベーク処理を行い、さらに23℃にて2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液「NMD－3」（商品名、東京応化工業社製）を用いて30秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水で30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

[0221]（比較例6）

上記［工程（1）］と同様にして、幅140nmのラインが等間隔（ピッ

チ 280 nm) に配置された L S パターンを形成した。

その後、該 L S パターンに対して、100℃で60秒間のベーク処理を行った。

[0222] (比較例 7)

上記 [工程 (1)] と同様にして、幅 140 nm のラインが等間隔 (ピッチ 280 nm) に配置された L S パターンを形成した。

[工程 (2')]]

その後、該 L S パターンに、比較例 1 のパターン微細化処理剤を、前記塗布装置 (製品名: Clean Track Act 8、東京エレクトロン社製) を用いてスピン塗布した。

その結果、L S パターンがシリコンウェーハから剥がれ、最終的にレジストパターンが解像しなかった。

[0223] (比較例 8)

上記 [工程 (1)] と同様にして、幅 140 nm のラインが等間隔 (ピッチ 280 nm) に配置された L S パターンを形成した。

[工程 (2')]]

その後、該 L S パターンに、比較例 2 のパターン微細化処理剤を、前記塗布装置 (製品名: Clean Track Act 8、東京エレクトロン社製) を用いてスピン塗布した。

[工程 (3')]]

比較例 1 のパターン微細化処理剤が塗布された L S パターンに対して、90℃で60秒間のベーク処理を行った。

[工程 (4')]]

該ベーク処理後の L S パターンに対して、23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液「NMD-3」(商品名、東京応化工業社製) を用いて30秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水で30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

その結果、シリコンウェーハ全面で L S パターン倒れが生じて、最終的に

レジストパターンが解像しなかった。

[0224] (比較例 9)

上記 [工程 (1)] と同様にして、幅 140 nm のラインが等間隔 (ピッチ 280 nm) に配置された L S パターンを形成した。

その後、該 L S パターン全面に対して、A r F 露光装置 N S R - S 3 0 2 A (ニコン社製; N A (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、フォトマスクを介さず、A r F エキシマレーザー (193 nm) を照射した (照射量 5 m J / c m²)。

[0225] (実施例 5)

[工程 (I-1)]

上記 [工程 (1)] と同様にして、幅 140 nm のラインが等間隔 (ピッチ 280 nm) に配置された L S パターンを形成した。

[工程 (I-2)]

その後、該 L S パターンに、実施例 1 のパターン微細化処理剤を、前記塗布装置 (製品名: C l e a n T r a c k A c t 8、東京エレクトロン社製) を用いてスピン塗布した。

[工程 (I-3)]

実施例 1 のパターン微細化処理剤が塗布された L S パターンに対して、130℃で60秒間のベーク処理を行った。

[工程 (I-4)]

該ベーク処理後の L S パターンに対して、23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液「NMD-3」(商品名、東京応化工業社製) を用いて30秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水で30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

[0226] (実施例 6)

実施例 1 のパターン微細化処理剤の代わりに、実施例 2 のパターン微細化処理剤を用いた以外は、実施例 5 と同様にしてレジストパターンの微細化を行った。

[0227] (実施例 7)

[工程 (I I - 1)]

上記 [工程 (1)] と同様にして、幅 140 nm のラインが等間隔 (ピッチ 280 nm) に配置された L S パターンを形成した。

[工程 (I I - 2)]

その後、該 L S パターンに、実施例 3 のパターン微細化処理剤を、前記塗布装置 (製品名: Clean Track Act 8、東京エレクトロン社製) を用いてスピン塗布し、ホットプレート上で、80℃で60秒間のプレベーク (PAB) 処理を行った。

[工程 (I I - 5)]

該 PAB 処理後の L S パターンに対して、ArF 露光装置 NSR-S302A (ニコン社製; NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、ライン幅 140 nm / ピッチ 280 nm の L S パターンをターゲットとするフォトマスク (6% ハーフトーン) を介して、ArF エキシマレーザー (193 nm) を選択的に照射した (照射量 5 mJ / cm²)。

[工程 (I I - 3)]

ArF エキシマレーザー (193 nm) を照射した後の L S パターンに対して、100℃で60秒間のPEB処理を行った。

[工程 (I I - 4)]

該 PEB 処理後の L S パターンに対して、23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液「NMD-3」(商品名、東京応化工業社製) を用いて30秒間のアルカリ現像を行い、その後、純水で30秒間の水リンスを行い、振り切り乾燥を行った。

[0228] (実施例 8)

工程 (I I - 5) でフォトマスク (6% ハーフトーン) を介さずに露光した以外は、実施例 7 と同様にしてレジストパターンの微細化を行った。

[0229] (実施例 9)

実施例 3 のパターン微細化処理剤の代わりに、実施例 4 のパターン微細化

処理剤を用いた以外は、実施例 7 と同様にしてレジストパターンの微細化を行った。

[0230] <評価>

各例におけるレジストパターンの微細化により L S パターンが形成される際の感度、形成された L S パターンにおける膜減り、スリミング率、ラインワイズラフネス (LWR)、パターン倒れ (Collapse)、レジストパターン形状、解像性についてそれぞれ評価した。それらの結果を表 2、3 に示す。

[0231] [感度]

各例により L S パターンが形成される際の最適露光量 (EOP, mJ/cm^2) を感度としてそれぞれ求めた。

[0232] [膜減り]

各例により形成された L S パターンの膜厚を、Nanospec 610 OA (ナノメトリクス社製) を用いることにより測定した。

そして、比較例 1 で形成された L S パターンの膜厚との差を求めた。比較例 1 で形成された L S パターンに比べて、膜厚が薄い場合を「-」、膜厚が厚い場合を「+」として表に示した。

[0233] [スリミング率]

各例により形成された L S パターンにおける所定位置のライン幅を、測長 SEM (走査型電子顕微鏡、加速電圧 800 V、商品名: S-9220、日立製作所社製) を用いて測定した。

そして、比較例 1 で形成された L S パターンのライン幅からの変化率 (スリミング率) を下式に基づいて算出した。

スリミング率 (%) = (比較例 1 におけるライン幅 - 各例におけるライン幅) / 比較例 1 におけるライン幅 $\times 100$

このスリミング率 (%) が大きいほど、比較例 1 で形成された L S パターンのライン幅に比べて、より狭い寸法のラインが形成されて、レジストパターンの微細化が良好に図られていることを意味する。

[0234] [ラインワイズラフネス (LWR)]

前記EOPで各例により形成されたLSパターンについて、測長SEM（走査型電子顕微鏡、加速電圧800V、商品名：S-9220、日立製作所製）を用いて、そのライン幅を、ラインの長手方向に400箇所測定した。その結果から標準偏差（s）の3倍値（3s）を求め、そのなかで5箇所の3sについて平均化した値を、LWRを示す尺度として算出した。

この3sの値が小さいほど、その線幅のラフネスが小さく、より均一幅のLSパターンが得られたことを意味する。

[0235] [パターン倒れ (Collapse)]

各例において、上記「工程（1）」における露光量を5～55mJ/cm²の範囲で変化させた以外は、それぞれ同様にしてLSパターンを形成し、そのLSパターンが倒れる直前のライン幅とそのときの露光量を測定した。その結果を「パターン倒れ（nm）／露光量（mJ/cm²）」として表に示した。

[0236] [レジストパターン形状]

前記EOPで各例により形成されたLSパターンを、走査型電子顕微鏡SEMを用いて観察し、LSパターンの断面形状を評価した。

[0237] [解像性]

各例において、前記EOPにおける限界解像度を、走査型電子顕微鏡S-9220（製品名、Hitachi社製）を用いて評価した。

かかる評価は、前記EOPでレジストパターンの形成をそれぞれ行い、パターン倒れが生じる直前のライン幅を測定することにより行った。

[0238]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
EOP (mJ/cm ²)	29.0	27.0	27.0	29.0	解像 せず	解像 せず	26.0
膜減り(nm)	0	-1.3	+1.1	-0.7			-2.2
スリミング率(%)	0	9.18	6.57	-4.5			10.2
LWR(nm)	14.74	15.58	13.34	17.32			18.14
Collapse /露光量(mJ/cm ²)	105.8 /34	98.2 /35	93.2 /35	105.2 /36			140.1 /33
レジストパターン形状	逆テーパー	逆テーパー	逆テーパー	逆テーパー			逆テーパー
限界解像度(nm)	130	130	130	130			130

[0239] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
EOP (mJ/cm ²)	24.0	20.0	22.0	22.0	23.0
膜減り(nm)	-0.8	-1.3	-2.3	-1.9	-2.1
スリミング率(%)	37.4	49.2	37.0	40.2	85.0
LWR(nm)	12.18	13.20	9.60	10.81	10.82
Collapse /露光量(mJ/cm ²)	60.5 /35	69.7 /26	64.4 /33	62.8 /33	127.1 /24
レジストパターン形状	矩形	矩形	矩形	矩形	矩形
限界解像度(nm)	130	130	130	130	130

[0240] 比較例2～4、7は、アルカリ現像、ベーク、露光の各操作のレジストパターンに与える影響を確認するために実施している。

表2、3の結果から、実施例1～5は、パターン微細化処理剤の効果によりスリミング率が高くなっていることが分かる。

また、実施例1～5で最終的に得られたLSパターンは、比較例に比べて、LWRが小さい値であり、LSパターンが倒れる直前のライン幅が狭く、矩形性が高いことが確認できた。

したがって、本発明のレジストパターン形成方法によれば、レジストパターンの微細化を良好に図ることができ、より微細な寸法で、かつ、良好な形状のレジストパターンを形成できることが分かる。

[0241] 比較例5、6は、いずれも最終的にレジストパターンが解像しなかった。

この理由としては定かではないが、比較例5、6で用いたパターン微細化処理剤は酸性化合物（メタンスルホン酸、メタクリル酸）を含有しているこ

とから、レジストパターンにパターン微細化処理剤を塗布した時点で、すでに、酸とレジストパターンとが接触し合い、レジストパターンが損なわれやすい。一方、実施例 1, 2 で用いたパターン微細化処理剤は工程 (I-3) でのベーク処理により、また、実施例 3~5 で用いたパターン微細化処理剤は工程 (I I-5) での露光により、それぞれ酸発生剤から酸が発生することで、酸とレジストパターンとが接触し合う。かかる相違によって、比較例 5, 6 においては、レジストパターンが損なわれやすく（特に基板との界面付近など）、レジストパターンがシリコン基板から剥がれ、又はレジストパターン倒れが生じて解像しなかった、と考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する工程（１）と、
 該レジストパターンに、パターン微細化処理剤を塗布する工程（２）と、
 該パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンにベーク処理を行う工程（３）と、
 該ベーク処理後のレジストパターンをアルカリ現像する工程（４）とを含むレジストパターン形成方法であって、
 前記パターン微細化処理剤は、酸発生剤成分と、前記工程（１）で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有するレジストパターン形成方法。
- [請求項2] 前記工程（３）におけるベーク処理の温度が１３０℃以上であり、かつ、
 前記酸発生剤成分が、１３０℃以上の加熱により酸を発生する成分を含有する請求項１記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項3] 前記工程（２）と前記工程（３）との間に、前記パターン微細化処理剤が塗布されたレジストパターンを露光する工程（５）を含み、かつ、
 前記酸発生剤成分が、露光により酸を発生する成分を含有する請求項１に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項4] 前記工程（１）で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤が、アルコール系有機溶剤、フッ素系有機溶剤、及び水酸基を有さないエーテル系有機溶剤からなる群から選択される少なくとも一種である請求項１に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項5] 前記化学増幅型ポジ型レジスト組成物が、 α 位の炭素原子に水素原子以外の原子又は置換基が結合し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解離性溶解抑制基を含む構成単位（

a 1) を有する樹脂成分を含有する請求項 1 に記載のレジストパターン形成方法。

[請求項 6] 請求項 1 に記載のレジストパターン形成方法に用いるパターン微細化処理剤であって、

酸発生剤成分と、前記工程 (1) で形成されるレジストパターンを溶解しない有機溶剤とを含有するパターン微細化処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/40, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-35672 A (Mitsubishi Electric Corp.), 02 February 2000 (02.02.2000), claims 12 to 14, 22, 35; paragraphs [0057] to [0069], [0084] to [0091]; fig. 3, 11, 13 & US 6180320 B1 & DE 19857094 A & TW 449799 B	1-3, 6 4-5
Y	JP 2010-49247 A (JSR Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0071] to [0089] (Family: none)	4-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2011 (21.06.11)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-228616 A (Mitsubishi Electric Corp., Ryoden Semiconductor System Engineering), 24 August 2001 (24.08.2001), entire text & TW 466583 B & KR 10-2001-0081946 A & CN 1309416 A	1-6
A	JP 2005-301270 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), entire text & US 2005/0227151 A1 & US 2008/0076255 A1 & KR 10-2005-0098745 A & CN 1721986 A	1-6
A	JP 2006-292896 A (TDK Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2007-57967 A (Fujitsu Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), entire text & US 2007/0048659 A1 & EP 1757988 A1 & KR 10-2007-0024304 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/40, G03F7/039, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-35672 A（三菱電機株式会社）2000.02.02, [請求項 12]-[請求項 14], [請求項 22], [請求項 35], [0057]-[0069], [0084]-[0091], [図 3], [図 11], [図 13] & US 6180320 B1 & DE 19857094 A & TW 449799 B	1-3, 6 4-5
Y	JP 2010-49247 A（J S R株式会社）2010.03.04, [特許請求の範囲], [0071]-[0089]（ファミリーなし）	4-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

3 7 0 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-228616 A (三菱電機株式会社、菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社) 2001. 08. 24, 全文 & TW 466583 B & KR 10-2001-0081946 A & CN 1309416 A	1-6
A	JP 2005-301270 A (三星電子株式会社) 2005. 10. 27, 全文 & US 2005/0227151 A1 & US 2008/0076255 A1 & KR 10-2005-0098745 A & CN 1721986 A	1-6
A	JP 2006-292896 A (TDK株式会社) 2006. 10. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-57967 A (富士通株式会社) 2007. 03. 08, 全文 & US 2007/0048659 A1 & EP 1757988 A1 & KR 10-2007-0024304 A	1-6