

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-133329

(P2012-133329A)

(43) 公開日 平成24年7月12日 (2012.7.12)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)		G03F 7/039	601		2H096
G03F 7/32 (2006.01)		G03F 7/32			2H125
G03F 7/038 (2006.01)		G03F 7/038	601		
C08F 20/00 (2006.01)		C08F 20/00	510		
H01L 21/027 (2006.01)		H01L 21/30	502R		
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 84 頁)					

(21) 出願番号	特願2011-243961 (P2011-243961)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成23年11月7日 (2011.11.7)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-267888 (P2010-267888)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成22年11月30日 (2010.11.30)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(74) 代理人	100177105
			弁理士 木村 伸也
		(72) 発明者	加藤 啓太
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	藤井 佳奈
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ネガ型パターン形成方法及びレジストパターン

(57) 【要約】

【課題】高集積かつ高精度な電子デバイスを製造するための高精度な微細パターンを安定的に形成するために、化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200nm以上の膜を形成し、該膜を露光、現像するパターン形成方法において、膜の抜け性を向上させ、現像後に発生する基板上での残渣を低減すると共に、残渣欠陥の低減及び解像度にも優れたネガ型パターン形成方法、及び該ネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターンを提供する。

【解決手段】(ア)(A)酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(C)溶剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200nm以上の膜を形成する工程、(イ)該膜を露光する工程、及び(ウ)該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する工程、を含むネガ型パターン形成方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(ア) (A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(C) 溶剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物により膜厚が 200 nm 以上の膜を形成する工程、

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する工程、を含むネガ型パターン形成方法。

【請求項 2】

前記化学増幅型レジスト組成物により形成された膜が、反射防止膜が塗布されていない基板上に形成される、請求項 1 に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 3】

前記反射防止膜が塗布されていない基板が、高さ 10 nm 以上の段差を有する段差基板である、請求項 2 に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 4】

前記樹脂 (A) が、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位を、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、40 モル % 以上有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 5】

前記樹脂 (A) の重量平均分子量が 5,000 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 6】

前記有機溶剤を含む現像液が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも 1 種類の有機溶剤を含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 7】

更に、(エ) 有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 8】

前記工程 (イ) における露光が ArF エキシマレーザーによる露光である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 9】

前記化学増幅型レジスト組成物により形成された膜の膜厚が 600 nm 以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に適用可能なネガ型パターン形成方法、及び該ネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターンに関する。特に、波長が 300 nm 以下の遠紫外線光を光源とする ArF 露光装置での露光に好適な、ネガ型パターン形成方法、及び該ネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターンに関する。

【背景技術】

【0002】

KrF エキシマレーザー (248 nm) 用レジスト以降、光吸収による感度低下を補う

10

20

30

40

50

ためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、エキシマレーザー、電子線、極紫外光などの露光により、露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク（P E B : P o s t E x p o s u r e B a k e）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像液により露光部を除去する画像形成方法である。

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されているが、2. 38質量% T M A H（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

【0003】

一方、現在主流のポジ型だけではなく、アルカリ現像によるパターン形成におけるネガ型化学増幅型レジスト組成物の開発も行われている（例えば、特許文献1～4参照）。これは、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホール、など種々の形状を有するパターン形成の要請がある一方、現状のポジ型レジストでは形成することが難しいパターンが存在するためである。

【0004】

また、更に解像力を高める2重パターニング技術としての2重現像技術が特許文献5に記載されている。露光によってレジスト組成物中の樹脂の極性が、光強度の高い領域では高極性になり、光強度の低い領域では低極性に維持されることを利用して、特定のレジスト膜の高露光領域を高極性の現像液に溶解させ、低露光領域を有機溶剤を含む現像液に溶解させることにより、中間露光量の領域が現像で溶解除去されずに残り、露光用マスクの半ピッチを有するラインアンドスペースパターンが形成されている。

【0005】

これらのレジスト組成物は、基板上に形成した反射防止膜上に塗布して使用されることが多い。この反射防止膜は、活性光線が基板上で乱反射することを防止したり、入射光と反射光によって発生する定在波の影響を抑えたりするためのものであるが、イオンインプラント用途などの微細加工においては、反射防止膜を形成することができない場合がある。

【0006】

レジスト組成物を、ロジックデバイス作成時等の一工程であるイオンインプラント（電荷注入）において用い、イオンを遮断する技術は重要な役割を果たす。例えば、特許文献6は、二種類の特定の繰り返し単位を有するとともに、酸解離性基を含む樹脂を含有するイオンインプラント用感放射線性組成物を用いてレジスト膜を形成し、該レジスト膜をA r Fエキシマレーザー露光装置で露光後、2. 38質量% T M A Hの水系アルカリ現像液で現像することにより、イオン遮断性及びレジストの耐破壊性に優れ、基板上に反射防止膜が形成されていない場合にも、良好な感度及び解像度を有し、良好なパターンの形状、並びにパターン変動幅の小さいレジスト膜を形成することを開示する。

レジスト組成物をイオンインプラント用途として用いる場合には、予めパターニングされた基板（以下、段差基板と呼ぶ）上にレジスト組成物を塗布、露光、現像することもあり、段差基板上での微細加工が求められる。イオンインプラント用途におけるパターニングにおいて解決が困難な課題の一つに、レジスト組成物から形成される膜の抜け性が悪いために現像後に発生する、基板上の残渣の問題が挙げられる。水系アルカリ現像液で現像する場合、レジスト膜の露光部を現像液に対し溶解させるので、レジスト膜の残渣が残らないようにするにはレジスト膜の底部にまで十分な光を当てる必要があるが、一方でこのように光を当てると基板による反射の影響が強くなり、パターンとして残るべき未露光部のレジスト膜が反射光により露光され、パターンの底が抜け落ちるといった問題が生じる。従って、良好なパターン形状を維持しつつ、基板上の残渣の問題を解決することは、水系アルカリ現像液で現像する場合困難であった。特に、上記段差基板上でのパターニングや、基板上に反射防止膜を形成しないパターニングにおいては、上述のような基板による光反射の影響が強くなるため、現像後に発生する基板上の残渣の問題は

10

20

30

40

50

顕著である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-317803号公報

【特許文献2】特開2006-259582号公報

【特許文献3】特開2006-195050号公報

【特許文献4】特開2000-206694号公報

【特許文献5】特開2008-292975号公報

【特許文献6】特開2008-197606号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記課題を解決し、高集積かつ高精度な電子デバイスを製造するための高精度な微細パターンを安定的に形成するために、化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200nm以上の膜を形成し、該膜を露光、現像するパターン形成方法において、膜の抜け性を向上させ、現像後に発生する基板上での残渣を低減すると共に、残渣欠陥の低減及び解像度にも優れたネガ型パターン形成方法及び該ネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターンを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0010】

〔1〕

（ア）（A）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、（C）溶剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200nm以上の膜を形成する工程、

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する工程、を含むネガ型パターン形成方法。

30

〔2〕

前記化学増幅型レジスト組成物により形成された膜が、反射防止膜が塗布されていない基板上に形成される、上記〔1〕に記載のネガ型パターン形成方法。

〔3〕

前記反射防止膜が塗布されていない基板が、高さ10nm以上の段差を有する段差基板である、上記〔2〕に記載のネガ型パターン形成方法。

〔4〕

前記樹脂（A）が、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰返し単位を、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、40モル%以上有する、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

40

〔5〕

前記樹脂（A）の重量平均分子量が5,000以上である、上記〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

〔6〕

前記有機溶剤を含む現像液が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する、上記〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

〔7〕

更に、（エ）有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を含む、上記〔1〕～

50

〔 6 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

〔 8 〕

前記工程（イ）における露光が A r F エキシマレーザーによる露光である、上記〔 1 〕～〔 7 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

〔 9 〕

前記化学増幅型レジスト組成物により形成された膜の膜厚が 6 0 0 n m 以下である、上記〔 1 〕～〔 8 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

〔 1 0 〕

上記〔 1 〕～〔 9 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターン。

10

【 0 0 1 1 】

本発明は、更に、下記の構成であることが好ましい。

〔 1 1 〕

上記〔 1 〕～〔 9 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物。

〔 1 2 〕

イオンインプランテーション用である、上記〔 1 1 〕 に記載の化学増幅型レジスト組成物。

〔 1 3 〕

上記〔 1 1 〕 又は〔 1 2 〕 に記載の化学増幅型レジスト組成物により形成されるレジスト膜。

20

〔 1 4 〕

前記有機溶剤を含む現像液の現像液全体としての含水率が 1 0 質量 % 未満である、上記〔 1 〕～〔 9 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

〔 1 5 〕

前記有機溶剤を含む現像液が実質的に水分を含有しない、上記〔 1 〕～〔 9 〕 及び〔 1 4 〕 のいずれか一項に記載のネガ型パターン形成方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、化学増幅型レジスト組成物により膜厚が 2 0 0 n m 以上の膜を形成し、該膜を露光、現像するパターン形成方法において、膜の抜け性を向上させ、現像後に発生する基板上での残渣を低減すると共に、残渣欠陥の低減及び解像度にも優れたネガ型パターン形成方法、及び該ネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターンを提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

40

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（E U V 光）、X 線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X 線、E U V 光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【 0 0 1 4 】

本発明のネガ型パターン形成方法は、

（ア）（A）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減

50

少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(C) 溶剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200nm以上の膜を形成する工程、

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する工程、を含む。

本発明のネガ型パターン形成方法によれば、露光によって化学増幅型レジスト組成物中の樹脂の極性が、光強度の高い領域（すなわち、露光部）では高極性になり、光強度の低い領域（すなわち、未露光部）では低極性に維持されるため、レジスト膜の露光部は有機溶剤を含む現像液に対して不溶又は難溶となり、レジスト膜の未露光部は有機溶剤を含む現像液に対して溶解可能である。従って、有機溶剤を含む現像液を用いた現像により、ネガ型のパターンが形成される。

本発明のネガ型パターン形成方法は、好ましくはイオンインプランテーション用パターン形成方法である。

【0015】

化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200nm以上の膜を形成し、該膜を露光、現像するパターン形成方法において、有機溶剤を含む現像液で現像することにより、膜の抜け性を向上させ、現像後に発生する基板上での残渣を低減すると共に、残渣欠陥の低減にも優れる理由は定かではないが以下のように推定される。

前述のように、水系アルカリ現像液で現像する場合、レジスト膜の露光部を現像液に対し溶解させるので、レジスト膜の残渣が残らないようにするにはレジスト膜の底部にまで十分な光を当てる必要がある。一方で有機溶剤を含む現像液で現像する場合は、レジスト膜の未露光部を現像液に対し溶解させるので、水系アルカリ現像液による現像と異なり、レジスト膜の底部にまで十分な光が当たらなくても、未露光部のレジスト膜は現像液に対し溶解するので、残渣が残らない系になっている。更に、有機溶剤を含む現像液で現像する場合においては、上記の理由からレジスト膜の底部にまで十分な光を当てる必要がないので、基板による光の反射の影響が小さく、良好な形状のパターンを形成可能である。特に、膜厚が200nm以上のような厚膜の水準においては、これらの影響が顕著に現れる。従って、有機溶剤を含む現像液で現像することにより、基板上での残渣及び残渣欠陥を低減することが出来ると推測される。

また本発明のパターン形成方法により形成したレジストパターンは解像度にも優れる。この詳細な理由は定かではないが、膜厚が200nm以上のような厚膜を露光、現像するパターン形成方法において、有機溶剤を含む現像液で現像することが解像度の向上に寄与するものと考えられる。

【0016】

本発明のネガ型パターン形成方法において、化学増幅型レジスト組成物により形成される膜の膜厚は200nm以上であり、これは得られたパターンをイオンインプランテーション用途で使用する際に十分なイオン遮断性が得られるようにするためである。イオン遮断性の観点では、化学増幅型レジスト組成物により形成される膜の膜厚は、好ましくは250nm以上であり、より好ましくは300nm以上である。また良好な膜の抜け性、残渣欠陥及び解像度が得られるという観点では、化学増幅型レジスト組成物により形成される膜の膜厚は、好ましくは600nm以下であり、より好ましくは500nm以下である。

【0017】

イオンインプランテーション用途においては段差基板を用いることがある。本発明のネガ型パターン形成方法においては、化学増幅型レジスト組成物を段差基板上に塗布することにより、膜厚が200nm以上の膜を形成することが、上記本発明の効果が顕著に奏されることから好ましい。これは段差基板を用いる場合には、基板上に形成される後述のフィンやゲートなどによる段差に起因して、光の反射による影響がより強くなるが、有機溶剤を含む現像液で現像する系においては、前述のように未露光部が現像液に対し溶解するので、水系アルカリ現像液で現像する系と比べて段差基板による光の反射の影響をより被

らないためであると推定される。

段差基板とは、基板上に少なくとも一つの段差形状が形成された基板である。

前述の段差基板上に化学増幅型レジスト組成物を塗布する場合、化学増幅型レジスト組成物により形成される膜の膜厚とは、段差基板上の底面から形成される膜の上面までの高さを意味する。従って段差基板上に塗布する場合、この高さが200nm以上であればよい。

段差基板の底面から前記段差形状の上面までの高さは、一般的に化学増幅型レジスト組成物により形成される膜の膜厚より小さく、200nm未満であることが好ましい。段差基板の底面から前記段差形状の上面までの高さは、10nm以上であることが好ましい（すなわち、高さ10nm以上の段差を有する段差基板であることが好ましい）。

10

【0018】

例えば、イオンインプランテーション用途の場合には、段差基板として、平面な基板上にフィンやゲートがパターンニングされた基板が使用できる。このようにフィンやゲートがパターンニングされた段差基板上に、化学増幅型レジスト組成物を塗布し、形成された膜の膜厚とは、フィンやゲートの上面から形成される膜の上面までの高さではなく、上記のように段差基板上の底面から形成される膜の上面までの高さを意味する。

フィン及びゲートのサイズ（幅、長さ、高さなど）、間隔、構造、構成などは、例えば電子情報通信学会誌 Vol. 91, No. 1, 2008 25～29頁 “最先端FinFETプロセス・集積化技術”や、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 4142～4146 Part 1, No. 6B, June 2003 “Fin-Type Double-Gate Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors Fabricated by Orientation-Dependent Etching and Electron Beam Lithography”に記載のものを適宜適用できる。

20

段差基板の一例としては、例えば、スペース20nm～200nm、ピッチ40nm～700nm、高さ10nm～200nmの段差を等間隔に繰り返し有する段差基板などが挙げられる。

【0019】

本発明のネガ型パターン形成方法において、化学増幅型レジスト組成物は反射防止膜（Bottom Anti Reflection Coating（以下“BARC”ともいう））が塗布されていない基板上に塗布されても良い。すなわち、化学増幅型レジスト組成物により形成された膜が、反射防止膜が塗布されていない基板上に形成されても良い。特に、イオンインプランテーション用途の場合には、段差基板等の基板上に反射防止膜を形成することができない場合があるが、本発明のネガ型パターン形成方法は反射防止膜が塗布されていない基板上に膜を形成する場合においても、良好なパターン形成が可能であり、かつBARCを形成しない分、パターン形成プロセスを簡単にすることができる。これは、反射防止膜を用いない場合には、基板による光の乱反射の影響がより強くなるが、有機溶剤を含む現像液で現像する系においては、前述のように未露光部が現像液に対し溶解するので、水系アルカリ現像液で現像する系と比べて反射防止膜を用いないことによる光の乱反射の影響をより被らないためであると推定される。

30

40

すなわち、本発明のネガ型パターン形成方法において、上記反射防止膜が塗布されていない基板が段差基板であることが好ましく、高さ10nm以上の段差を有する段差基板であることがより好ましい。

【0020】

本発明のネガ型パターン形成方法は、前記現像液が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

【0021】

本発明のネガ型パターン形成方法は、更に、（エ）有機溶剤を含有するリンス液を用い

50

て洗浄する工程を含むことが好ましい。

【0022】

リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液であることが好ましい。

【0023】

本発明のネガ型パターン形成方法は、(イ)露光工程の後に、(オ)加熱工程を有することが好ましい。

【0024】

本発明のネガ型パターン形成方法は、(イ)露光工程を、複数回有することができる。

10

【0025】

本発明のネガ型パターン形成方法は、(オ)加熱工程を、複数回有することができる。

【0026】

本発明のネガ型パターン形成方法は、前記工程(イ)における露光がArFエキシマレーザーによる露光であることが、解像性及びウェハアライメントの観点で好ましい。

【0027】

本発明のレジスト膜は、上記化学増幅型レジスト組成物によって形成される膜であり、例えば、基材に、レジスト組成物を塗布することにより形成される膜である。

【0028】

以下、本発明で使用し得るレジスト組成物について説明する。

20

【0029】

[1] (A) 樹脂

本発明のレジスト組成物は、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂(以下、「樹脂(A)」ともいう)を含有する。樹脂(A)としては、樹脂(A)により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度が18nm/秒以上であることが好ましい。イオンインプランテーション用途のような厚膜のレジスト膜を現像する際には、レジスト膜が現像液に対して十分な溶解性を有しない場合に、レジスト膜の抜け性が悪く残渣が発生し、残渣欠陥が生じ、解像度が低下するといった問題が生じる。樹脂(A)により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度が18nm/秒以上であることより、膜厚が200nm以上の厚膜のレジスト膜を露光し、現像する場合においても、レジスト膜が酢酸ブチルに代表されるような有機溶剤を含む現像液に対して十分な溶解性を示すことから、現像液に素早く溶解し、膜の抜け性が向上し、残渣欠陥が低減し、解像度が向上する。

30

【0030】

上記の溶解速度(18nm/秒以上)は、樹脂(A)において後述する酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰返し単位の樹脂(A)中における含有量や、樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)、ガラス転移温度(Tg)等を適宜調節することにより達成可能である。上記の溶解速度(18nm/秒以上)は、より具体的には、樹脂(A)において後述する酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰返し単位の樹脂(A)中における含有量(樹脂(A)の保護率ともいう)を上げること、樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)を下げることで、親水性の繰返し単位の樹脂(A)中における含有量を減らすこと等によって達成可能である。上記の溶解速度(18nm/秒以上)を達成可能な、樹脂(A)の保護率、樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)及び樹脂(A)中における親水性の繰返し単位の含有量の数値範囲としては、それらについて後述する範囲が挙げられる。

40

【0031】

樹脂(A)により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度は、形成するレジスト膜の膜厚に応じて、18nm/秒以上の範囲で調整することが好ましい。一般的に、レジスト膜の膜厚が厚くなるほど、前記溶解速度を高くすることが、レジスト膜が現像液に素早く溶解し、膜の抜け性が向上し、残渣欠陥が低減し、解像度が向上する

50

ことから好ましい。具体的には、レジスト膜の膜厚が200nm以上では前記溶解速度を18nm/秒以上とすることが好ましく、レジスト膜の膜厚が250nm以上では前記溶解速度を25nm/秒以上とすることが好ましく、レジスト膜の膜厚が300nm以上では前記溶解速度を20nm/秒以上とすることが好ましく、30nm/秒以上とすることがより好ましく、40nm/秒以上とすることが更に好ましく、70nm/秒以上とすることが特に好ましい。

前記溶解速度は一般的に1000nm/秒以下であり、800nm/秒以下であることが好ましく、500nm/秒以下であることがより好ましい。

溶解速度が上記の範囲であれば、未露光部のレジスト膜は現像液に対する十分な溶解性を有すると共に、露光部のレジスト膜の現像液に対する溶解性が未露光部のレジスト膜に比べて十分に下がる。

溶解速度が上記の範囲であることによる効果は、特に、段差基板上でレジストパターンの形成（パターンニング）を行う場合に顕著に表れる。

【0032】

樹脂（A）により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度は、樹脂（A）のみを酢酸ブチル等の溶剤に溶解し、固形分濃度3.5質量%とした組成物をシリコンウエハや水晶基板などの上に塗布して得られる塗膜（膜厚300nm）を形成した際、QCM（水晶発振子マイクロバランス）センサー等を用いて測定した室温（25℃）における酢酸ブチルに対して、該膜を100秒間浸漬させた際の平均の溶解速度（膜厚の減少速度）を算出することにより求めることが出来る。

本発明においては、有機溶剤を含む現像液に対するレジスト膜の溶解性の指標として、樹脂（A）のみにより形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度を用いた。この理由は、酢酸ブチルは有機溶剤を含む現像液の典型的な例であり、酢酸ブチルに対する溶解挙動を見ることが、有機溶剤を含む現像液一般に対する溶解挙動を窺い知る上で有効であるからである。また樹脂（A）はレジスト膜における主成分であり、樹脂（A）の溶解性がレジスト膜の溶解性に対し、支配的な影響を与えるからである。

【0033】

樹脂（A）としては、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）を挙げることができる。なお、この樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂でもある。

【0034】

酸分解性基は、極性基を酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホン酸基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、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中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

ここで、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性の水酸基）以外のものであれば特に限定されないが、より具体的には、pKaが12以上かつ20以下の水酸基であることが好ましい。

【0035】

酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

上記一般式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環

10

20

30

40

50

を形成してもよい。

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリー
ル基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数 1～8 のアルキル基が好ま
しく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘ
キシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよ
い。単環型としては、炭素数 3～8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロ
ピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を
挙げることができる。多環型としては、炭素数 6～20 のシクロアルキル基が好ましく、
例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロ
ペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロ
スタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素
原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基は、炭素数 6～10 のアリール基が好
ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基は、炭素数 7～12 のアラルキル基
が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることがで
きる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基は、炭素数 2～8 のアルケニル基が
好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げるこ
とができる。

20

R_{36} と R_{37} とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは
多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘ
キシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テ
トラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭
素数 5 又は 6 の単環のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数 5 の単環のシクロアルキ
ル基が特に好ましい。

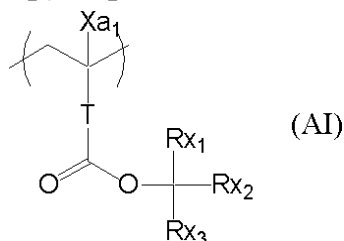
【0036】

樹脂 (A) が含有し得る、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A
I) で表される繰り返し単位が好ましい。

30

【0037】

【化 1】



40

【0038】

一般式 (A I) に於いて、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表わさ
れる基を表す。 R_9 は、水酸基又は 1 価の有機基を表し、1 価の有機基としては、例えば
、炭素数 5 以下のアルキル基、炭素数 5 以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数 3
以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は好ましくは水素原子
、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアル
キル基（単環若しくは多環）を表す。

50

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の 2 つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

【0039】

T の 2 価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

T は、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基としては、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、*t*-ブチル基などの炭素数 1 ～ 4 のものが好ましい。

10

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数 5 又は 6 の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

R_{x1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x2} と R_{x3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

20

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数 1 ～ 4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数 1 ～ 4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数 2 ～ 6）などが挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。

【0040】

樹脂 (A) は、酸分解性基を有する繰返し単位（酸分解性基を有する繰返し単位が複数含まれる場合には、その合計）を、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対し、40 モル%以上有することが好ましく、40 ～ 95 モル%有することがより好ましく、40 ～ 90 モル%有することが更に好ましい。酸分解性基を有する繰返し単位が樹脂 (A) 中に上記の範囲で含有されることにより、有機溶剤を含む現像液に対するレジスト膜の溶解性が良好となる。

30

また上記したように、上述の 18 nm/秒以上の溶解速度は、酸分解性基を有する繰返し単位（酸分解性基を有する繰返し単位が複数含まれる場合には、その合計）の樹脂 (A) 中の含有量（樹脂 (A) の保護率）を、通常のレジスト組成物で使用される酸分解性樹脂における酸分解性基を有する繰返し単位の含有量より上げることで好適に達成できる。具体的には、樹脂 (A) 中における酸分解性基を有する繰返し単位の含有量の合計を、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対し、好ましくは 45 モル%以上、より好ましくは 50 モル%以上、更に好ましくは 55 モル%以上、特に好ましくは 60 モル%以上とすることである。

【0041】

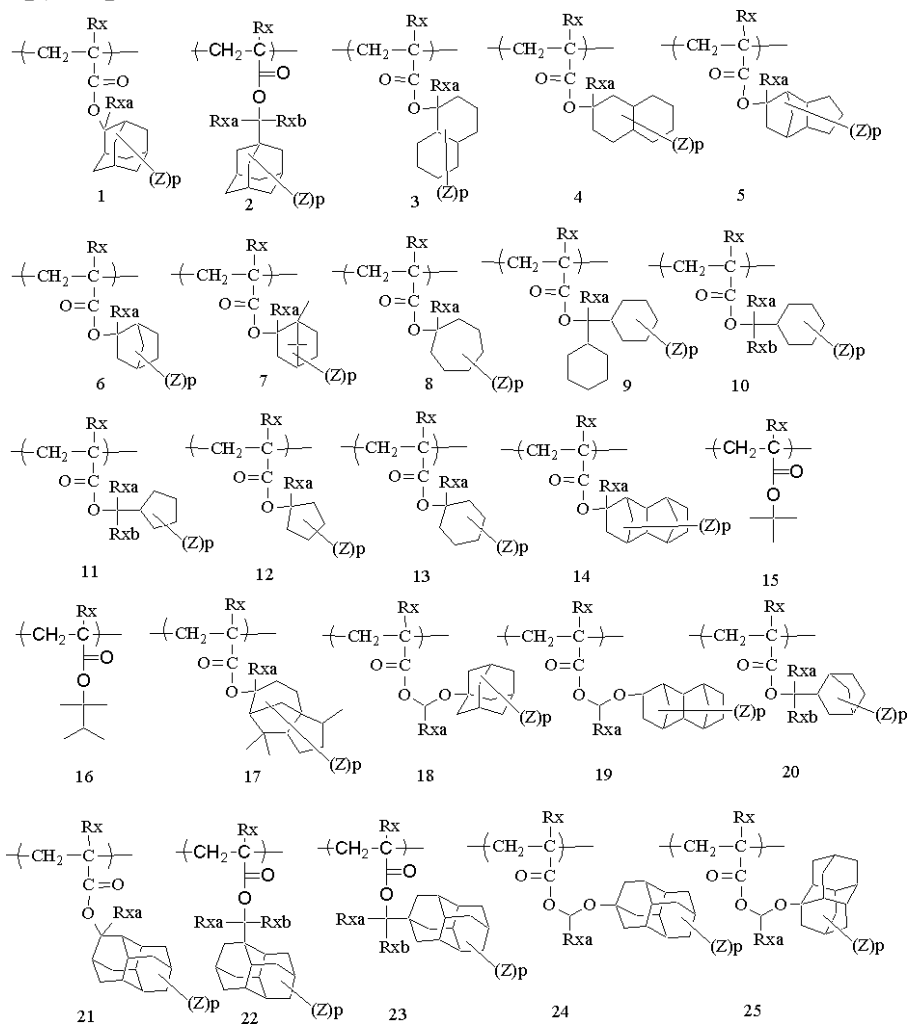
酸分解性基を有する繰返し単位の好ましい具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

40

具体例中、 R_x 、 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} はそれぞれ炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。p は 0 又は正の整数を表す。Z の具体例及び好ましい例は、後述する一般式 (2-1) における R_{10} の具体例及び好ましい例と同様である。

【0042】

【化 2】

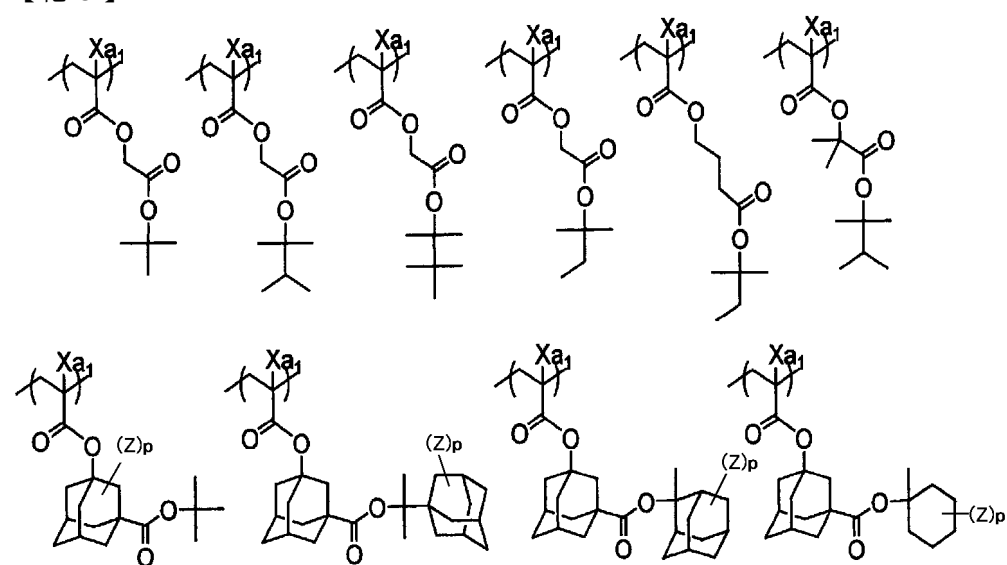


10

20

【 0 0 4 3 】

【化 3】

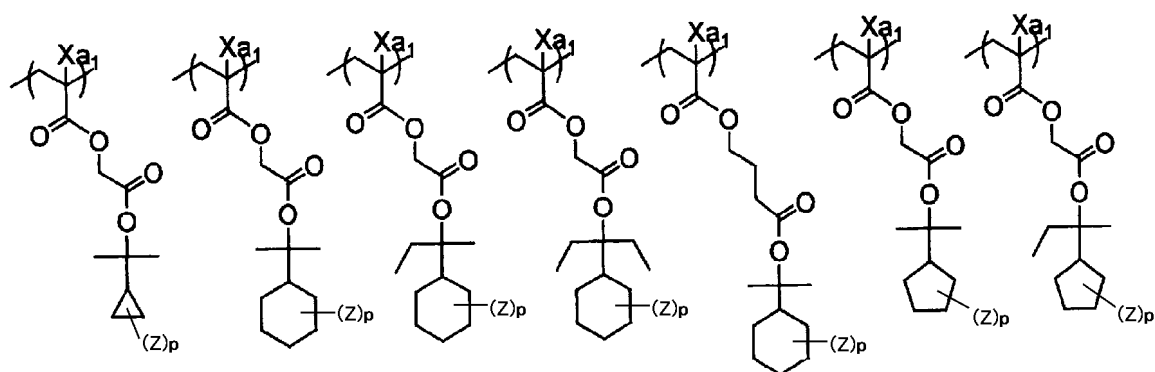


30

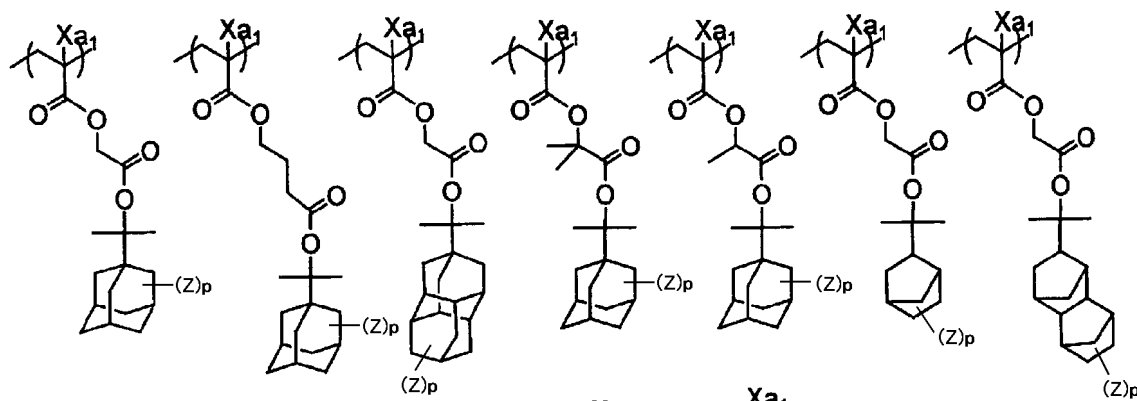
40

【 0 0 4 4 】

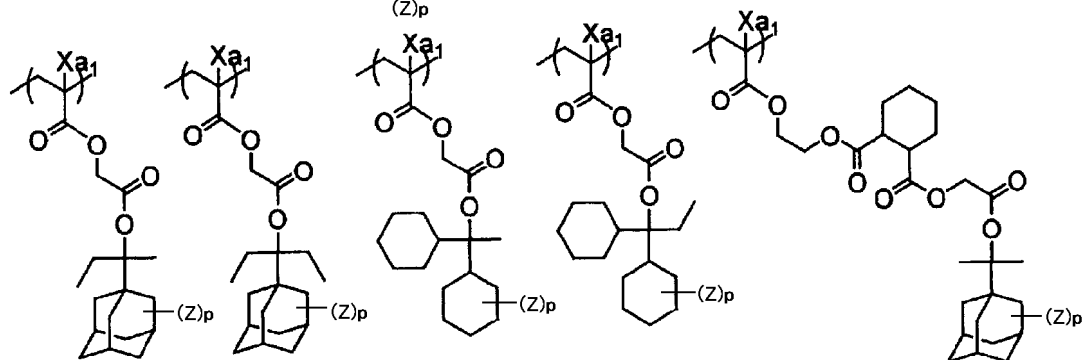
【化 4】



10



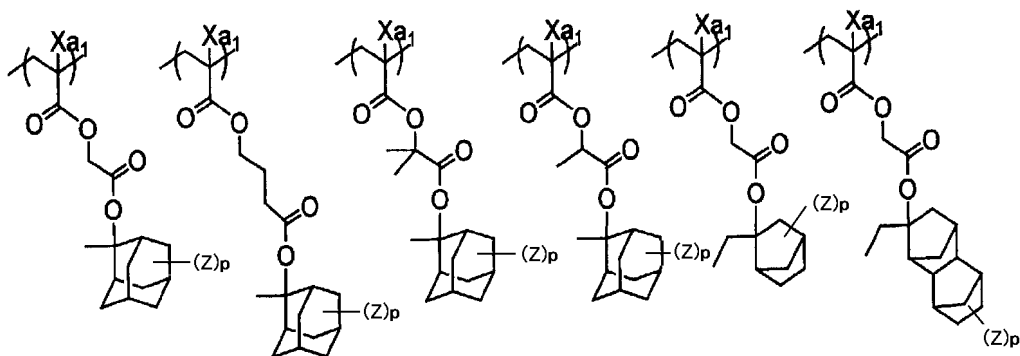
20



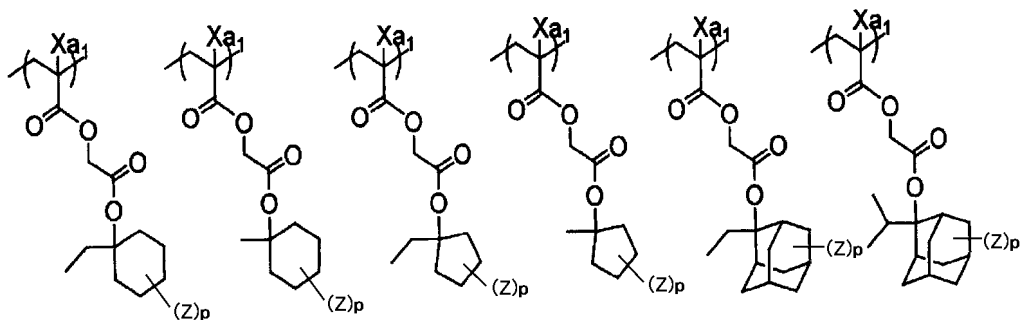
30

【 0 0 4 5 】

【化 5】



10



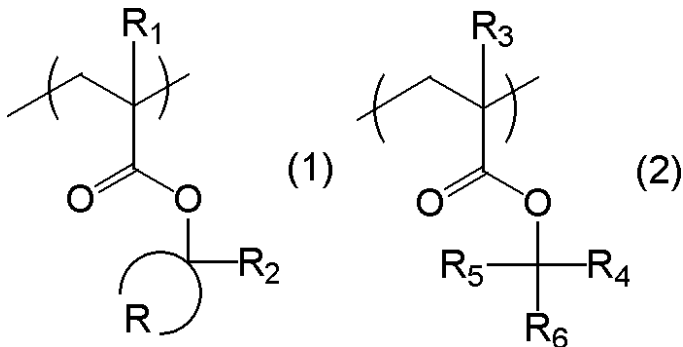
20

【0046】

樹脂（A）は、一般式（A I）で表される繰り返し単位として、一般式（1）で表される繰り返し単位及び一般式（2）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

【0047】

【化 6】



30

【0048】

一般式（1）及び（2）中、

R_1 、 R_3 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表わされる基を表す。 R_9 は水酸基又は 1 価の有機基を表す。

R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

40

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

【0049】

R_1 及び R_3 は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。 R_9 における 1 価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式（A I）の R_9 で記載したものと同様である。

【0050】

R_2 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2 におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

。

R_2 は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～10、更に好ましくは

50

1～5のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

【0051】

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。Rが該炭素原子とともに形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは3～7、より好ましくは5又は6である。

【0052】

R₄、R₅、R₆におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、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、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

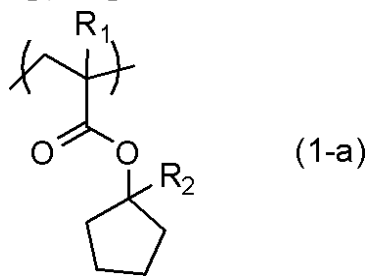
R₄、R₅、R₆におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【0053】

一般式(1)により表される繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(1-a)により表される繰り返し単位が挙げられる。

【0054】

【化7】



【0055】

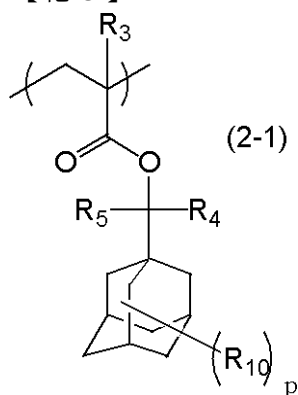
式中、R₁及びR₂は、一般式(1)における各々と同義である。

【0056】

一般式(2)で表される繰り返し単位が、以下の一般式(2-1)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0057】

【化8】



【0058】

式(2-1)中、

R₃～R₅は、それぞれ、一般式(2)におけるものと同義である。

R₁₀は極性基を含む置換基を表す。R₁₀が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基自体、又は、これらの少なくとも1つを有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。分岐状アル

10

20

30

40

50

キル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

pは0～15の整数を表す。p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。

【0059】

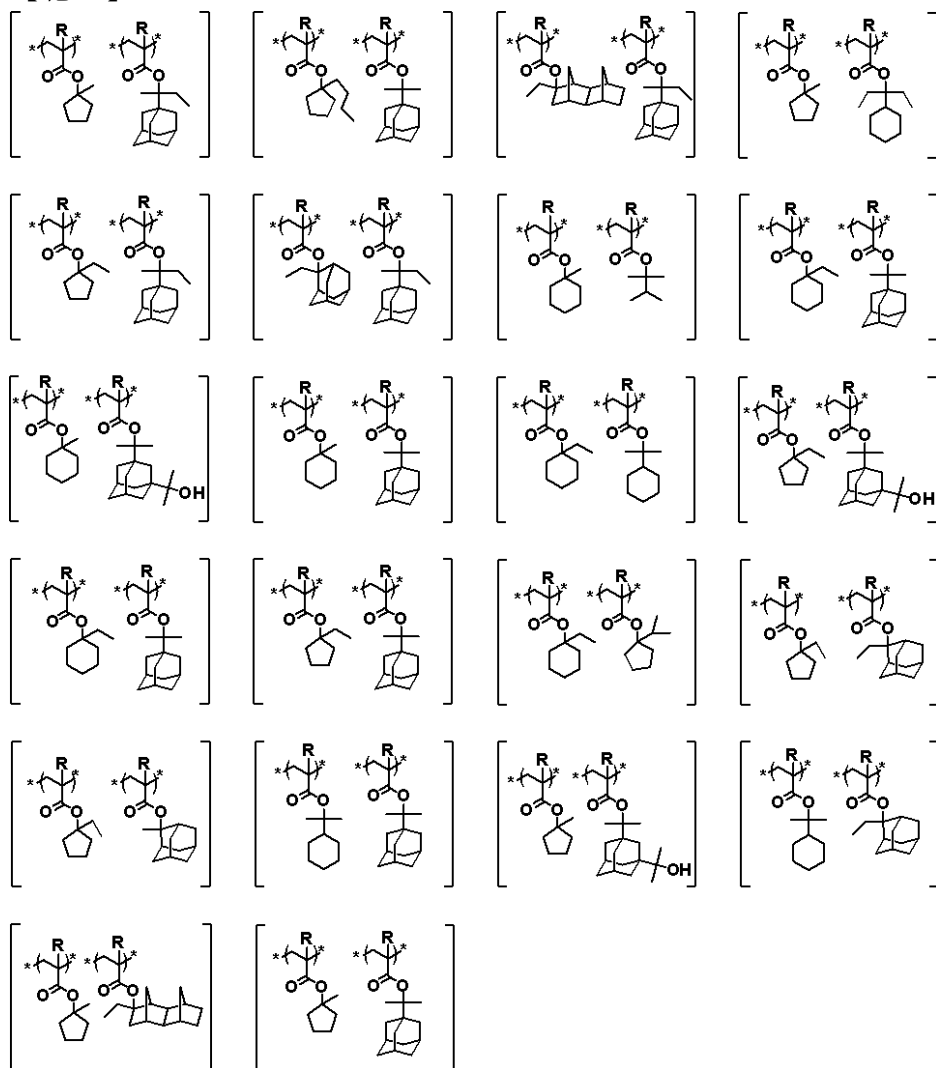
樹脂(A)は、一般式(AI)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(2)により表される繰り返し単位の少なくとも一方を含んだ樹脂であることがより好ましい。また、他の形態において、一般式(AI)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも2種を含んだ樹脂であることがより好ましい。

【0060】

樹脂(A)の酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。併用する場合の好ましい組合せとしては、以下に挙げるものが好ましい。下式において、Rは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【0061】

【化9】



【0062】

極性基が前述のアルコール性水酸基であり、該アルコール性水酸基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造は、

(i) 酸の作用により分解して1個のアルコール性水酸基を発生する、下記一般式(b)で表される構造、又は

(ii) 酸の作用により分解して2個又は3個のアルコール性水酸基を発生する、下記一般式(c)で表される構造であることが好ましい。

【0063】

【化10】



【0064】

式中、 P_2 は、酸の作用により分解し脱離する1価の基を表す。

P_3 は、酸の作用により分解し脱離する z 価の基を表す。 z は2又は3を表す。

*は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表す。

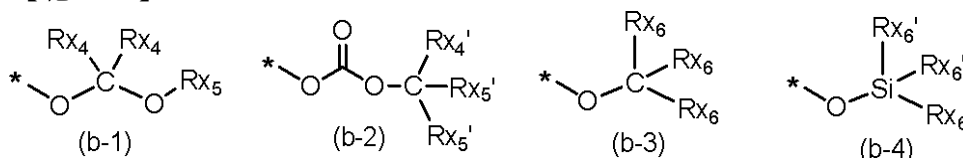
【0065】

10

上記構造(i)は、下記一般式(b-1)、(b-2)、(b-3)又は(b-4)で表される基であることが好ましく、下記一般式(b-1)で表される基であることが更に好ましい。

【0066】

【化11】



【0067】

20

一般式(b-1)中、

RX_4 は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 RX_4 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

RX_5 は、1価の有機基を表す。 RX_4 の一方と RX_5 とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0068】

一般式(b-2)中、

RX_4' は、水素原子又は1価の有機基を表す。

RX_5' は、各々独立に、1価の有機基を表す。 RX_5' は、互いに結合して、環を形成していてもよい。また、 RX_5' の一方と RX_4' とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

30

【0069】

一般式(b-3)中、

RX_6 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。2つの RX_6 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。但し、3つの前記 RX_6 のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの前記 RX_6 のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

一般式(b-4)中、

RX_6' は、各々独立に、1価の有機基を表す。2つの RX_6' は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

40

一般式(b-1)～(b-4)中、*は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表す。

【0070】

RX_4 、 RX_4' は、上述した通り、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 RX_4 、 RX_4' は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

RX_4 、 RX_4' のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。 RX_4 、 RX_4' のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル

50

基、イソプロピル基、及び n -ブチル基が挙げられる。

R_{x4} 、 R_{x4}' のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。シクロアルキル基の炭素数は、3～10であることが好ましく、4～8であることがより好ましい。 R_{x4} 、 R_{x4}' のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、及びアダマンチル基が挙げられる。

また、一般式 (b-1) において、 R_{x4} の少なくとも一方は、1価の有機基であることが好ましい。このような構成を採用すると、特に高い感度を達成することができる。

R_{x4} 、 R_{x4}' としてのアルキル基、及び、シクロアルキル基は、更に置換基を有していても良く、このような置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）、アリール基（炭素数6～10）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

【0071】

R_{x5} 、 R_{x5}' は、上述した通り、各々独立に、1価の有機基を表す。 R_{x5} 、 R_{x5}' は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。これらアルキル基及びシクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、上記 R_{x4} 、 R_{x4}' が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

R_{x5} 、 R_{x5}' のアルキル基は、置換基を有していないか、又は、1つ以上のアリール基及び／又は1つ以上のシリル基を置換基として有していることが好ましい。無置換アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。1つ以上のアリール基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～25であることが好ましい。

R_{x5} 、 R_{x5}' のアルキル基の具体例としては、例えば、 R_{x4} 、 R_{x4}' のアルキル基の具体例として説明したものを同様に挙げることができる。また、1つ以上のアリール基により置換されたアルキル基におけるアリール基としては、炭素数6～10のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

1つ以上のシリル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～30であることが好ましい。また、 R_{x5} 、 R_{x5}' のシクロアルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、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い。

R_{x5} 、 R_{x5}' のシクロアルキル基の具体例としては、 R_{x4} 、 R_{x4}' のシクロアルキル基の具体例として説明したものを同様に挙げることができる。

【0072】

R_{x6} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。但し、3つの R_{x6} のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの R_{x6} のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 R_{x6} は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

R_{x6} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルキニル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、上記 R_{x4} 、 R_{x4}' が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

【0073】

R_{x6} としてのアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、 R_{x4} 、 R_{x4}' のアルキル基及びシクロアルキル基で説明したものを同様に挙げることができる。特に、アルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、1～6であることが好ましく、1～3であることが好ましい。

【0074】

R_{x6} のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基を挙げることができる。

10

20

30

40

50

R_{x_6} のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基等の炭素数 2～5 のアルケニル基を挙げることができる。

R_{x_6} としてのアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数 2～5 のアルキニル基を挙げることができる。

R_{x_6}' は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であることが好ましく、アルキル基又はシクロアルキル基であることがより好ましく、アルキル基であることが更に好ましい。

R_{x_6}' についてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の具体例及び好ましい例としては、 R_{x_4} 、 R_{x_4}' について前述したアルキル基、シクロアルキル基及び R_{x_6} について前述したアリール基と同様のものが挙げられる。

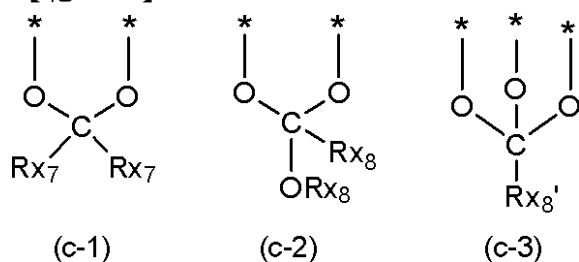
これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、上記 R_{x_4} 、 R_{x_4}' が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

【0075】

上記構造 (i i) は、下記一般式 (c-1)、(c-2) 又は (c-3) で表される基であることが好ましい。

【0076】

【化 12】



【0077】

一般式 (c-1) 中、 R_{x_7} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

R_{x_7} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0078】

一般式 (c-2) 中、 R_{x_8} は、各々独立に、1 価の有機基を表す。

R_{x_8} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

【0079】

一般式 (c-3) 中、 R_{x_8}' は、1 価の有機基を表す。

【0080】

一般式 (c-1)～(c-3) 中、* は前記樹脂の主鎖又は側鎖に連結する結合手を表す。

【0081】

R_{x_7} は、上述した通り、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_{x_7} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

R_{x_7} は、水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1～10 でありかつ置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

R_{x_7} としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、上記 R_{x_5} 、 R_{x_5}' が有していても良い置換基で説明したものと同様の基を挙げることができる。

R_{x_7} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、例えば、 R_{x_4} 、 R_{x_4}' のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例として説明したものを同様に挙げることができる。

【0082】

R_{x_8} 、 R_{x_8}' は、上述した通り、1 価の有機基を表す。 R_{x_8} 、 R_{x_8}' は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

R_{x_8} 、 R_{x_8}' のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、 R_{x_4} 、 R_{x_4}' のアルキル基及びシクロアルキル基で説明したものを同様に挙げるができる。

【0083】

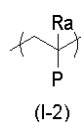
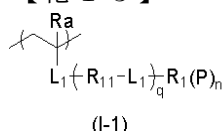
樹脂 (A) は、極性基が酸の作用により分解し脱離する上記の脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位 (以下、酸分解性繰り返し単位 (b) ともいう) を有することが好ましく、上記構造 (i) 又は (ii) を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。

10

上記構造 (i) 又は (ii) を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (I-1) 又は (I-2) で表される繰り返し単位を挙げるができる。

【0084】

【化13】



【0085】

20

式中、

R_a は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a_2}$ により表される基を表す。ここで、 R_{a_2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

P は、上記構造 (i) を表す。 P が複数存在する場合、複数の P は同じであっても異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。複数の P が互いに結合して環を形成する場合、結合された P は、上記構造 (ii) を表してもよく、この場合、上記構造 (ii) における上記一般式 (c) の * は、 R_1 に連結する結合手を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

R_{11} は、2 価の有機基を表す。 R_{11} が複数存在する場合、複数の R_{11} は同じであっても異なってもよい。

30

n は、1 以上の整数を表す。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表す。 L_1 が複数存在する場合、複数の L_1 は同じであっても異なってもよい。

q は、 $-R_{11}-L_1-$ で表される基の繰り返し数を表し、0 ~ 3 の整数を表す。

【0086】

R_a は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a_2}$ により表される基を表す。

R_a のアルキル基の炭素数は 6 以下であることが好ましく、 R_{a_2} のアルキル基及びアシル基の炭素数は 5 以下であることが好ましい。 R_a のアルキル基、及び、 R_{a_2} のアルキル基及びアシル基は、置換基を有していてもよい。

40

R_a は、水素原子、炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基、又は、炭素数が 1 ~ 10 のアルコキシアルキル基であることが好ましく、具体的には、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

【0087】

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_1 は、好ましくは、非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_1 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。 R_1 は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

R_1 としての鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、1 ~ 8 であることが好ましい。例えば、鎖状炭化水素

50

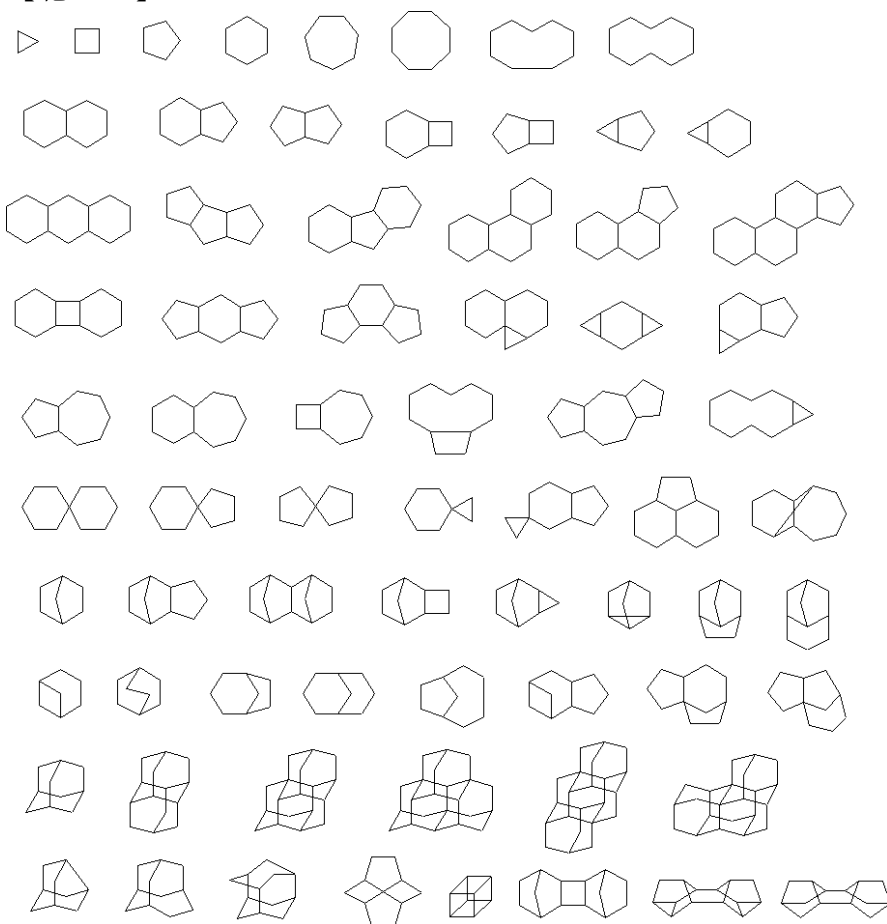
基がアルキレン基である場合、アルキレン基は、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基又は*sec*-ブチレン基であることが好ましい。

R_1 としての脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は5以上であり、6～30であることが好ましく、7～25であることがより好ましい。

この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えるものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基($-\text{CH}_2-$)は、酸素原子($-\text{O}-$)、硫黄原子($-\text{S}-$)、カルボニル基($-\text{C}(=\text{O})-$)、スルホニル基($-\text{S}(=\text{O})_2-$)、スルフィニル基($-\text{S}(=\text{O})-$)、又はイミノ基($-\text{N}(\text{R})-$)(R は水素原子若しくはアルキル基)によって置換されていてもよい。

【0088】

【化14】



【0089】

例えば、 R_1 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基であることが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロデカニレン基であることがより好ましい。

【0090】

R_1 の非芳香族性の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアル

コキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 2～6 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及びアルコキシ基が挙げられる。

【0091】

R_{11} の 2 価の有機基の詳細は、 R_1 としての $(n+1)$ 価の有機基において、 $n=1$ の場合、すなわち、2 価の有機基の場合と同様であり、具体例も同様である。

【0092】

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す（これらの連結基において左側の“ $-$ ”が、樹脂の主鎖に接続することを意味する）。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数 6～10 の 2 価の芳香環基であることが好ましい。 L_1 は、好ましくは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-Ar-$ により表される連結基であり、より好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ により表される連結基である。

【0093】

n は、1 以上の整数である。 n は、1～3 の整数であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。また、 n を 2 以上とすると、有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることが可能となる。これにより、解像力をより向上させるとともに、 LWR をより低減することができる。

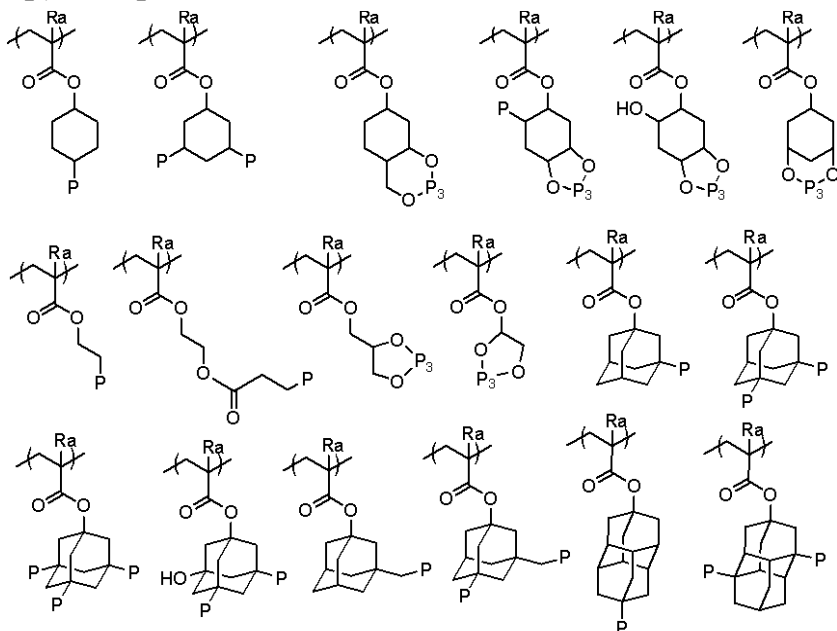
q は、 $-R_{11}-L_1-$ で表される基の繰り返し数を表し、0～3 の整数を表す。 q は 0～2 の整数が好ましく、0 又は 1 がより好ましい。

【0094】

以下に、酸分解性繰り返し単位 (b) の具体例を示す。なお、具体例中、 Ra 及び P は、一般式 (I-1) 又は (I-2) における Ra 及び P と同義である。 P_3 は、上記一般式 (c) において z が 2 の場合の P_3 と同義である。

【0095】

【化 15】

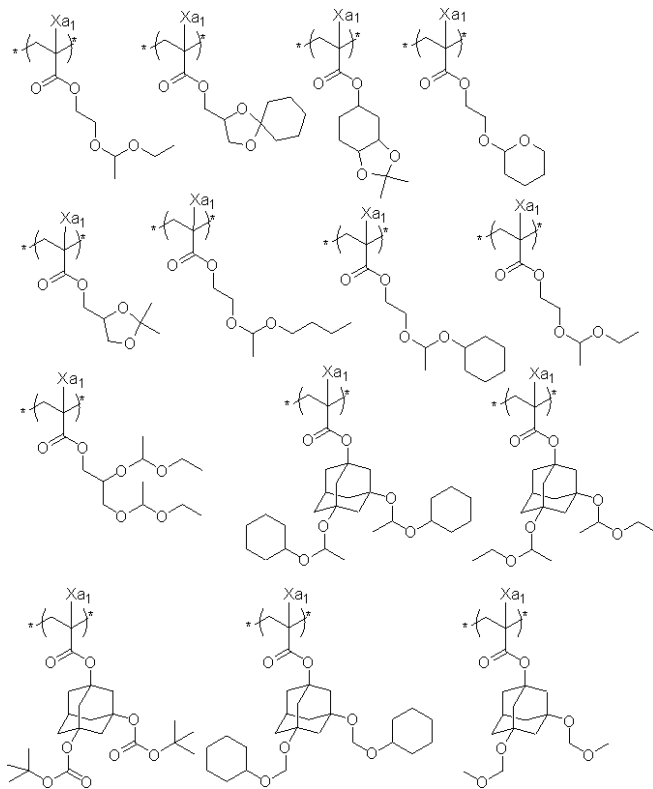


【0096】

酸分解性繰り返し単位 (b) としては、より具体的には以下で表される繰り返し単位が好ましい。下記具体例中、 Xa_1 は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

【0097】

【化 16】



10

20

【0098】

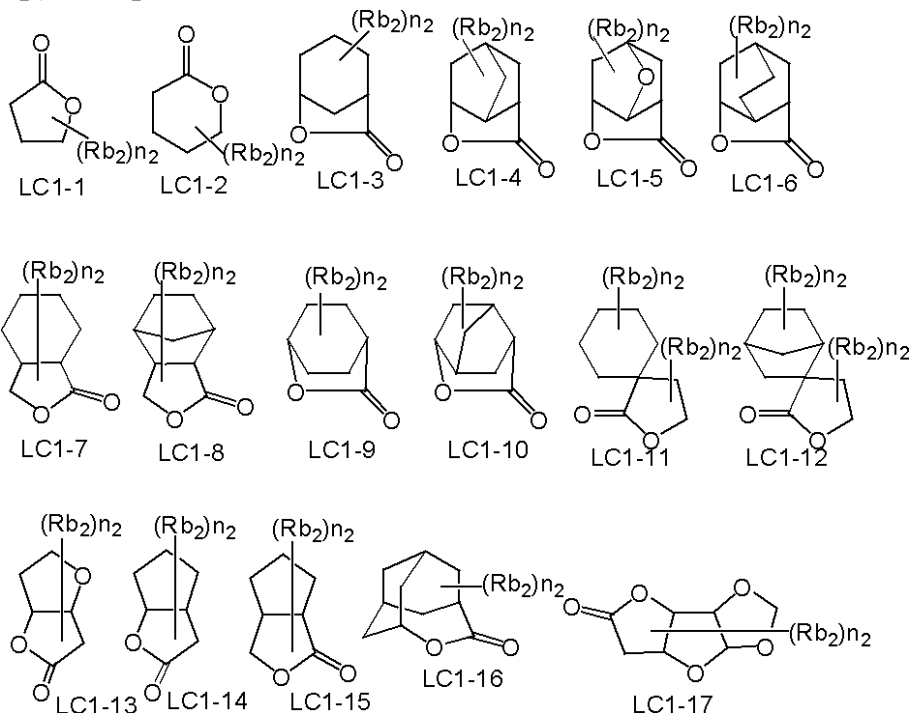
樹脂（A）は、ラクトン構造を有する繰返し単位を含有することが好ましい。

ラクトン構造としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）、（LC1-17）であり、特に好ましいラクトン構造は（LC1-4）である。このような特定のラクトン構造を用いることでLWR、現像欠陥が良好になる。

30

【0099】

【化 1 7】



10

20

【0100】

ラクトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

【0101】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

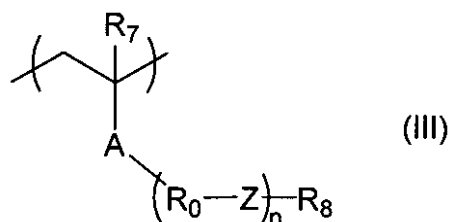
30

【0102】

ラクトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式 (III) で表される単位であることが好ましい。

【0103】

【化 1 8】



40

【0104】

式 (III) 中、

A は、エステル結合 ($-COO-$ で表される基) 又はアミド結合 ($-CONH-$ で表される基) を表す。

R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又は

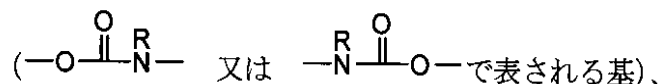
50

その組み合わせを表す。

Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

【0105】

【化19】



【0106】

又はウレア結合

【0107】

【化20】



10

【0108】

を表す。ここで、Rは、各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

【0109】

R₈は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

20

nは、-R₀-Z-で表される構造の繰り返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましい。nが0である場合、-R₀-Z-は存在せず、単結合となる。

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【0110】

R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。

【0111】

R₇のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

30

R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、トートキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。

R₇は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

【0112】

R₀における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

40

【0113】

R₈で表されるラクトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)～(LC1-17)で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-17)におけるn₂は2以下のものがより好ましい。

50

また、 R_8 は無置換のラクトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する1価の有機基がより好ましい。

【0114】

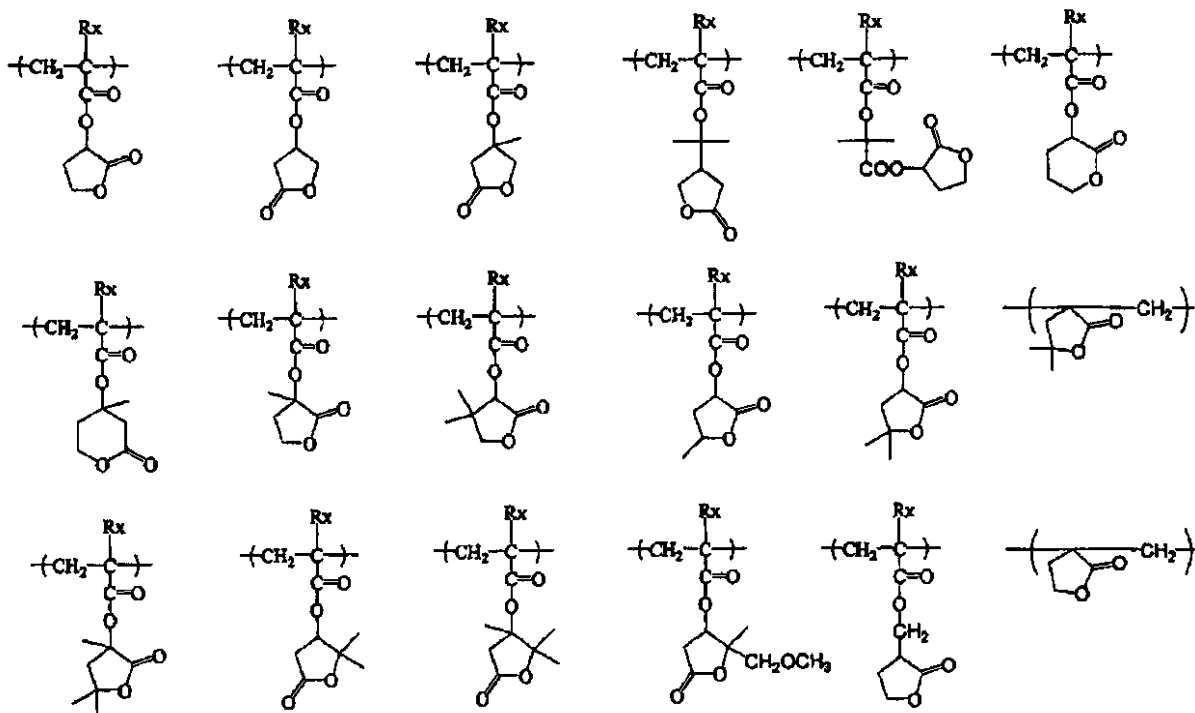
以下にラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、 R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセチルオキシメチル基を表す。

【0115】

【化21】

(式中 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3)



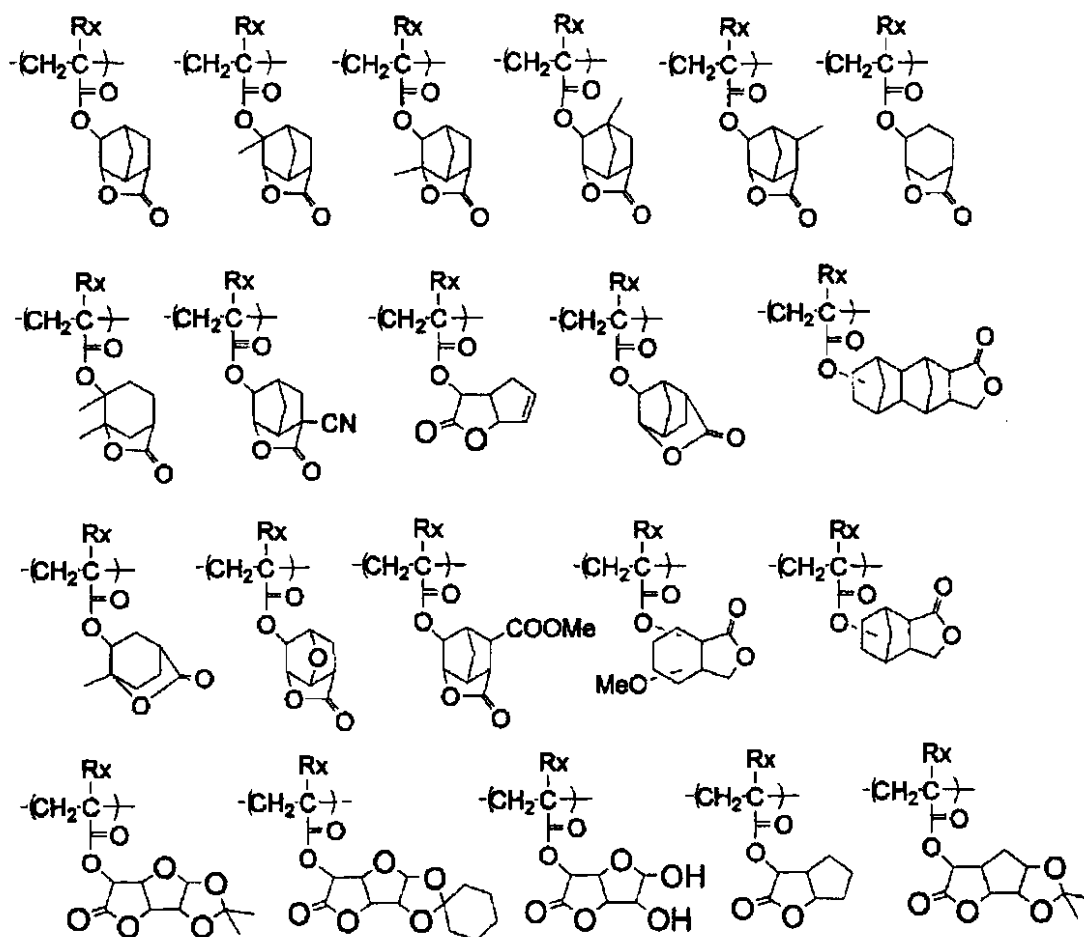
【0116】

10

20

30

【化 2 2】

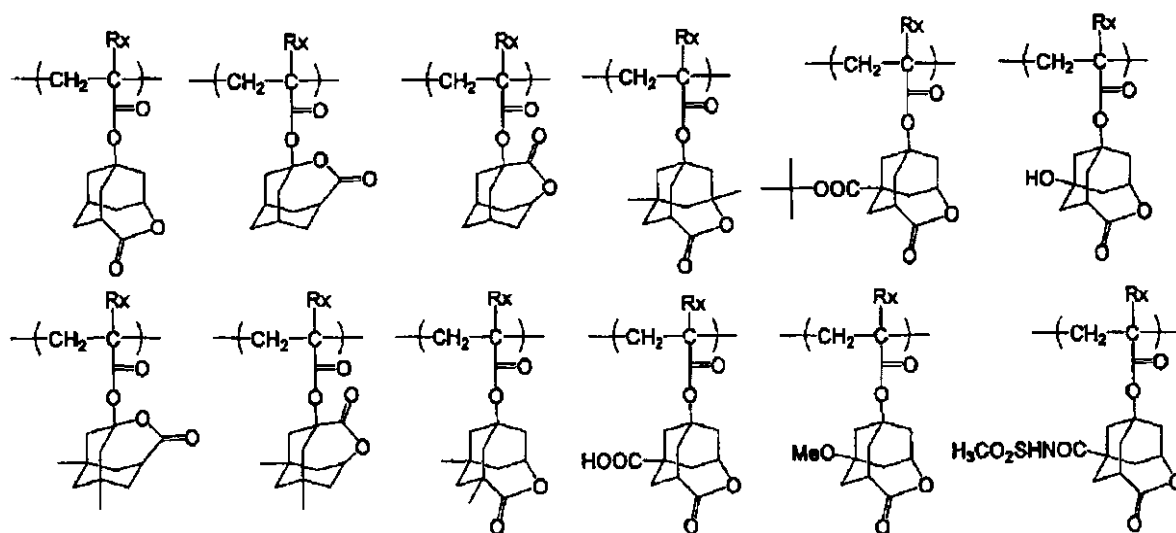
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

20

【 0 1 1 7 】

【化 2 3】

(式中 RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

30

40

【 0 1 1 8 】

[illegible]

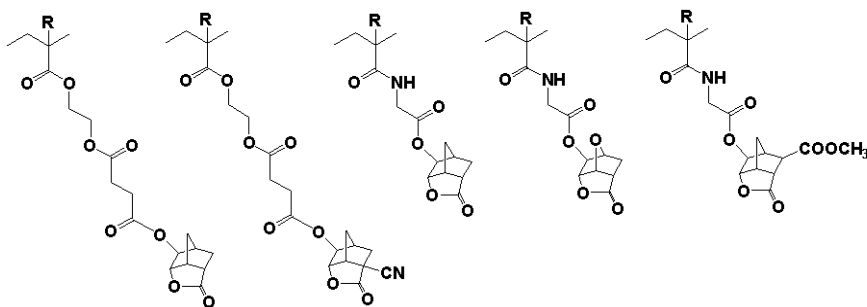
10

The figure displays 21 chemical structures of poly(ester amide)s, arranged in three rows. Each structure consists of a repeating unit with an amide linkage and an ester linkage, terminated by various end groups. The end groups include:

- Carboxylic acid groups (COOH)
- Ester groups (COOCH₃)
- Cyano groups (CN)
- Trifluoromethyl groups (CF₃)
- Hydroxyl groups (OH)
- Alkyl chains (CH₂)
- Cyclohexyl groups
- Phenyl groups
- Other functionalized groups

20

30



40

40

ラクトン構造を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対し、１０～７０モル％が好ましく、より好ましくは１５～６５モル％、更に好ましくは２０～６０モル％、特に好ましくは２０～５０モル％である。

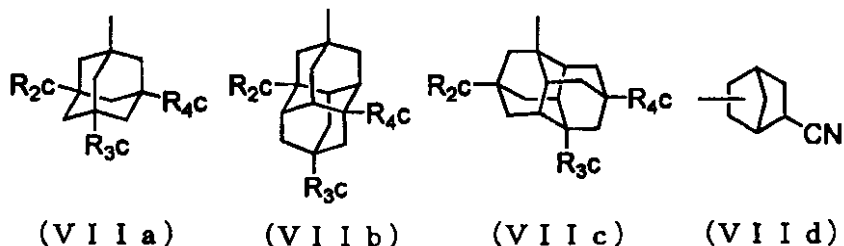
樹脂（Ａ）は、一般式（ⅠⅠⅠ）以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又

50

はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VII a)～(VII d)で表される部分構造が好ましい。

【0124】

【化27】



10

【0125】

一般式(VII a)～(VII c)に於いて、

$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(VII a)に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

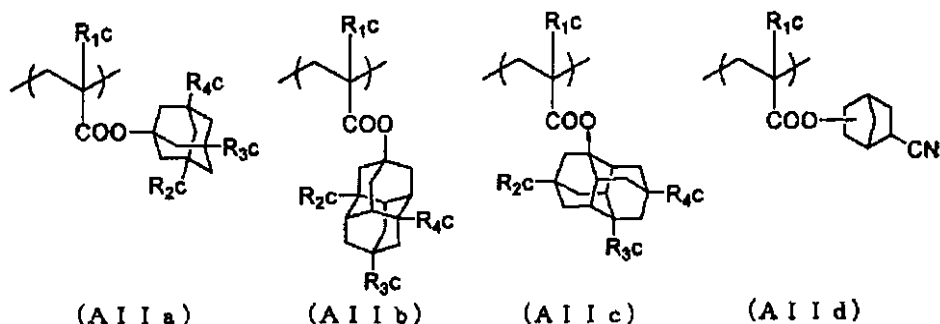
20

【0126】

一般式(VII a)～(VII d)で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AII a)～(AII d)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0127】

【化28】



30

【0128】

一般式(AII a)～(AII d)に於いて、

R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0129】

$R_2c \sim R_4c$ は、一般式(VII a)～(VII c)に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

40

【0130】

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5～40モル%が好ましく、より好ましくは5～30モル%、更に好ましくは5～25モル%である。

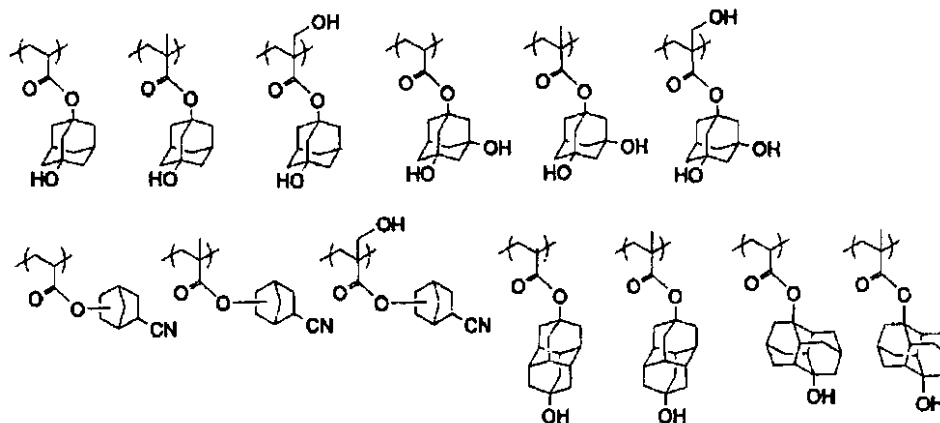
【0131】

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0132】

50

【化 29】



10

【0133】

また上記したように、上述の18nm/秒以上の溶解速度は、親水性の繰り返し単位の樹脂(A)中における含有量を減らすことにより好適に達成できる。例えば、上記したラクトン構造を有する繰り返し単位と、上記した一般式(III)以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位、の樹脂(A)中の含有量の合計を、通常のレジスト組成物で使用される酸分解性樹脂におけるそれら繰り返し単位の含有量の合計より減らすことにより好適に達成できる。具体的には上記したラクトン構造を有する繰り返し単位と、上記した

20

一般式(III)以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位、の樹脂(A)中の含有量の合計を、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは45モル%以下、更により好ましくは40モル%以下、特に好ましくは35モル%以下、とりわけ好ましくは30モル%以下とすることである。

【0134】

樹脂(A)は、酸基を有する繰り返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフロロイソプロパノール基)が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。酸基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

30

40

【0135】

樹脂(A)は、酸基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、酸基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。樹脂(A)が酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂(A)における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

酸基を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

【0136】

50

The image displays a collection of chemical structures for various poly(oxazoline)s and their derivatives. The structures are arranged in two rows. The top row shows the repeating units of poly(oxazoline)s with different substituents (Rx) and functional groups: a carboxylic acid group, an ester group, a sulfonamide group, and a sulfonamide group with a pendant oxazoline ring. The bottom row shows the corresponding poly(oxazoline)s with different substituents (Rx) and functional groups: a carboxylic acid group, an ester group, a sulfonamide group, and a sulfonamide group with a pendant oxazoline ring. The structures are labeled with 'Rx' to indicate the substituent group.

10

20

【 0 1 3 8 】

$$\begin{array}{c} \text{Ra} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ \text{O}=\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_5 \end{array} \quad (\text{IV})$$

30

R a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R a_2$ 基を表す。式中、R a₂ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3～7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

40

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビシクロオクタン環（ビシクロ〔2．2．2〕オクタン環、ビシクロ〔3．2．1〕オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ〔5．2．1．0²，⁶〕デカン、トリシクロ〔4．3．1．1²，⁵〕ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ〔4．4．0．1²，⁵．1⁷，¹⁰〕ドデカン、パーヒド

50

ロー1, 4-メタノー5, 8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

【0142】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスクロオクタニル基、トリシクロ[5、2、1、0^{2,6}]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【0143】

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*tert*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

【0144】

上記水素原子の置換基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*tert*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

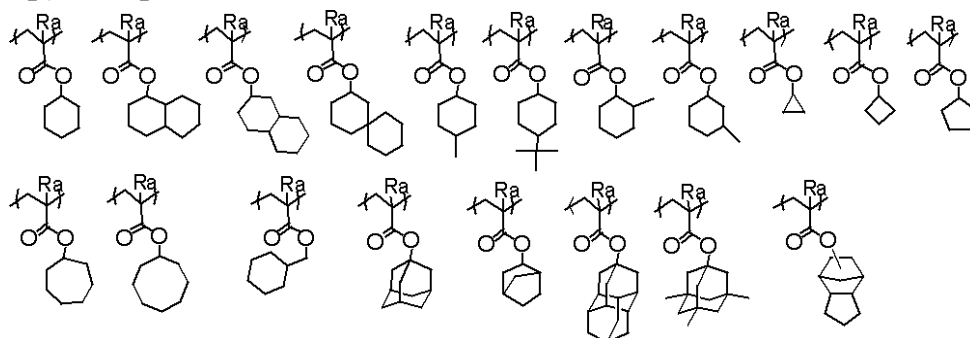
【0145】

樹脂(A)は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、より好ましくは5～20モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の実例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Raは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

【0146】

【化32】



【0147】

本発明の組成物に用いられる樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジスト組成物の一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し

10

20

30

40

50

構造単位を有することができる。

【0148】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0149】

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

10

【0150】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0151】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0152】

本発明の組成物に用いられる樹脂（A）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジスト組成物のドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジスト組成物の一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

20

【0153】

本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は実質的には芳香環を有さない（具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、理想的には0モル%、すなわち、芳香族基を有さない）ことが好ましく、樹脂（A）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

30

【0154】

本発明の組成物に用いられる樹脂（A）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%以下であることが好ましい。また、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位（酸分解性繰り返し単位（A2）及び／又は（B）を有する場合には、酸分解性繰り返し単位（A）と酸分解性繰り返し単位（A2）及び／又は（B）との総量）20～50モル%、ラクトン基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位20～50モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位5～30モル%、更にその他の（メタ）アクリレート系繰り返し単位を0～20モル%含む共重合ポリマーも好ましい。

40

【0155】

本発明の組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線（EUVなど）を照射する場合には、樹脂（A）は、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解性基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

50

【0156】

ヒドロキシシスチレン系の好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、 α -ブトキシカルボニルオキシシスチレン、1-アルコキシエトキシシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

【0157】

本発明における樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1~10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感光性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

【0158】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、更に好ましくは60~100℃である。

【0159】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶或いは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10~5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0160】

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)又は水を含む溶媒が好ましい。

【0161】

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

【0162】

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近（例えば20～35℃程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

【0163】

沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

【0164】

なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶或いは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

また、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、例えば、特開2009-037108号公報に記載のように、合成された樹脂を溶剤に溶解して溶液とし、その溶液を30℃～90℃程度で30分～4時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

【0165】

本発明における樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは5,000以上であり、より好ましくは5,000～20,000、更に好ましくは6,000～17,000、更により好ましくは6,000～15,000、特に好ましくは7,000～12,000、とりわけ好ましくは7,500～11,000である。重量平均分子量を、5,000以上とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、発生酸の拡散性が抑えられ、かつ現像性が劣化することを防ぐことができる。また上述したように、樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）を、通常のレジスト組成物で使用される酸分解性樹脂の重量平均分子量より低い、上記のような範囲に調整することで、上述の18nm/秒以上の溶解速度が好適に達成できる。

本発明における樹脂（A）のガラス転移温度（Tg）は、好ましくは130～230℃、より好ましくは140～220℃、更に好ましくは145～200℃である。Tgを130～230℃とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、発生酸の拡散性が抑えられ、かつ現像性が劣化することを防ぐことができる。

【0166】

分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.3～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつ、レジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0167】

本発明のレジスト組成物において、樹脂（A）の組成物全体中の含有量は、全固形分中30～99質量%であることが好ましく、50～99質量%であることがより好ましく、55～95質量%であることが更に好ましく、65～95質量%であることが特に好ましい。

また、本発明において、樹脂（A）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。あるいは、樹脂（A）と、樹脂（A）には該当しないその他の樹脂を併用して用いてもよい。その場合、全樹脂中、樹脂（A）が50質量%以上存在することが好ましい。

【0168】

〔2〕（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）（以下

10

20

30

40

50

、「酸発生剤」ともいう)を含有する。

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0169】

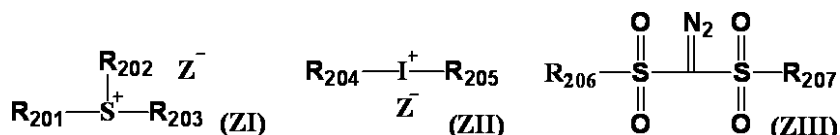
たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0170】

酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0171】

【化33】



【0172】

上記一般式(ZI)において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表す。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【0173】

Z^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

【0174】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジスト組成物の経時安定性が向上する。

【0175】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【0176】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0177】

脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基、例えば、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、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、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、テトラデシル基、ペンタデシル基、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、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロ

10

20

30

40

50

ペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

【0178】

芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0179】

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）を挙げることができる。

10

20

【0180】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

【0181】

脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

30

【0182】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【0183】

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、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、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

40

【0184】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐、フッ素化硼素、フッ素化アンチモン等を挙げることができる。

【0185】

50

Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

【0186】

10

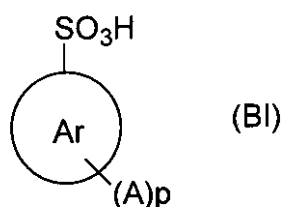
酸発生剤は、下記式（B I）で表されるスルホン酸を発生する化合物であることが好ましく、これにより、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。式（B I）で表されるスルホン酸は、環状の有機基である芳香族環を有している。このような環状の有機基は、鎖状の基と比較して嵩高く、露光部において発生したスルホン酸を露光部内に留めやすくするので、非露光部に酸が拡散して意図しない反応を起こす虞れをより低減でき、上記した性能をより優れたものにすることができると考えられる。

よって、酸発生剤が、例えば、一般式（Z I）又は（Z I I）で表される化合物である場合、前記芳香族スルホン酸アニオンとしては、下記式（B I）で表されるアリールスルホン酸を生じるアニオンであることが好ましい。

【0187】

20

【化34】



【0188】

30

式（B I）中、

A r は、芳香族環を表し、スルホン酸基及びA基以外に更に置換基を有してもよい。

p は、0以上の整数を表す。

A は、炭化水素基を有する基を表す。

p が2以上のとき、複数のA基は同一でも異なってもよい。

【0189】

一般式（B I）について更に詳細に説明する。

A r により表される芳香族環としては、炭素数6～30の芳香族環が好ましい。

具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセタフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、ペンタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、インデン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフエン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環等が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

40

【0190】

50

上記芳香族環がスルホン酸基及びA基以外に有し得る置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基等を挙げることができる。また、2以上の置換基を有する場合、少なくとも二つの置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0191】

Aにより表される炭化水素基を有する基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等のアリールオキシ基、メチルチオキシ基、エチルチオキシ基、tert-ブチルチオキシ基等のアルキルチオキシ基、フェニルチオキシ基、p-トリルチオキシ基等のアリールチオキシ基、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖アルキル基及び分岐アルキル基、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、アセチレン基、プロピニル基、ヘキシニル基等のアルキニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンゾイル基、アセチル基、トリル基等のアシル基等が挙げられる。

Aにより表される、炭化水素基を有する基における炭化水素基としては、非環式炭化水素基、又は環状脂肪族基が挙げられ、該炭化水素基の炭素原子数は3以上であることが好ましい。

A基としては、Arに隣接する炭素原子が3級若しくは4級の炭素原子であることが好ましい。

A基における非環式炭化水素基としては、イソプロピル基、t-ブチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、s-ブチル基、イソブチル基、イソヘキシル基、3,3-ジメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。非環式炭化水素基の有する炭素数の上限としては、好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。

【0192】

A基における環状脂肪族基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基、ピネニル基等が挙げられ、置換基を有していてもよい。環状脂肪族基の有する炭素数の上限としては、好ましくは15以下、更に好ましくは12以下である。

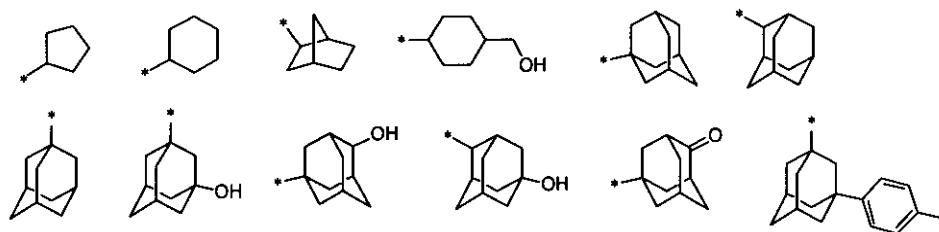
【0193】

上記非環式炭化水素基又は環状脂肪族基が置換基を有している場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等のアリールオキシ基、メチルチオキシ基、エチルチオキシ基、tert-ブチルチオキシ基等のアルキルチオキシ基、フェニルチオキシ基、p-トリルチオキシ基等のアリールチオキシ基、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖アルキル基、及び分岐アルキル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、アセチレン基、プロピニル基、ヘキシニル基等のアルキニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、カルボニル基、シアノ基等が挙げられる。

Aとしての環状脂肪族基又は非環式炭化水素基を有する基の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0194】

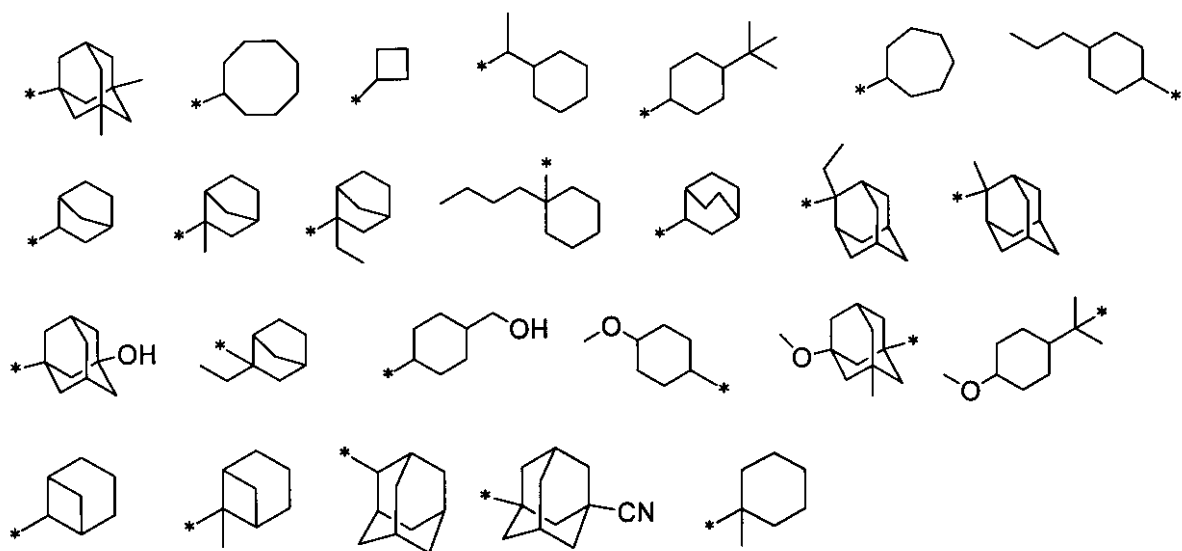
【化 3 5】



【0 1 9 5】

【化 3 6】

10

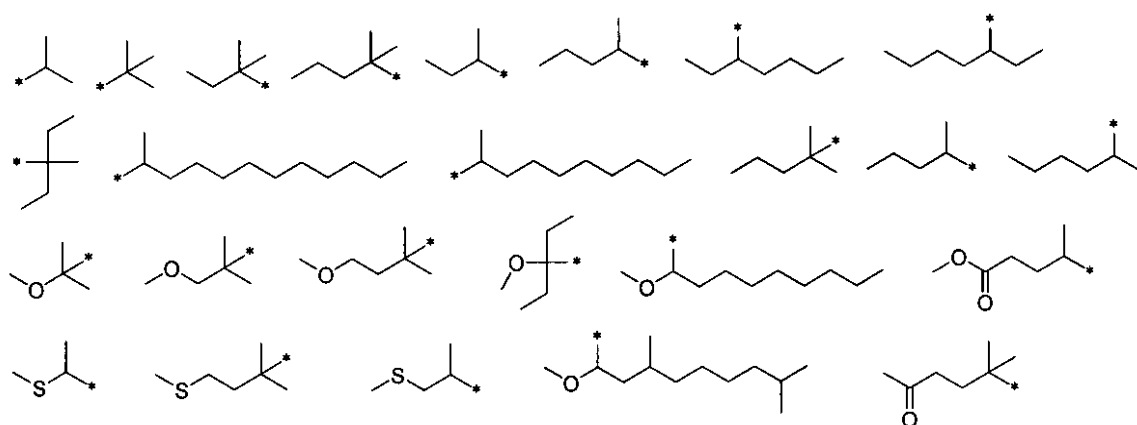


20

【0 1 9 6】

【化 3 7】

30



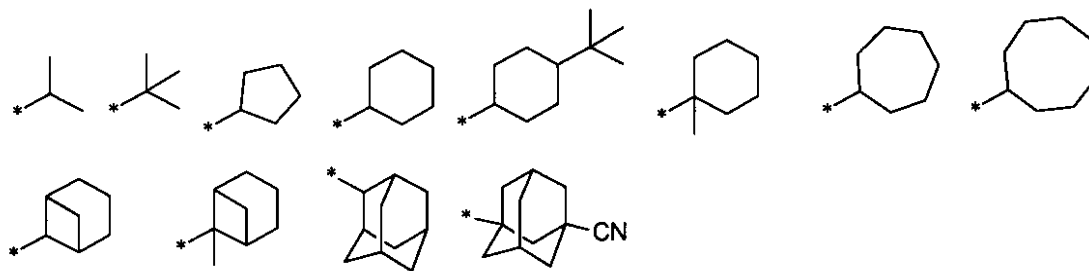
40

【0 1 9 7】

酸拡散抑制の観点から、上記の中でも下記構造がより好ましい。

【0 1 9 8】

【化 3 8】



【0199】

10

p は 0 以上の整数を表し、その上限は化学的に可能な数であれば特に限定されない。酸の拡散抑制の観点から、p は通常 0 ～ 5、好ましくは 1 ～ 4、更に好ましくは 2 ～ 3、最も好ましくは 3 を表す。

【0200】

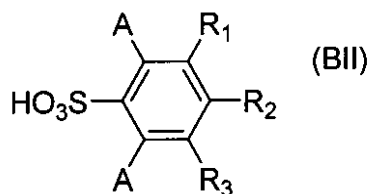
A 基は、酸拡散抑制の観点から、スルホン酸基の少なくとも 1 つの o 位を置換していることが好ましく、2 つの o 位を置換している構造であることがより好ましい。

本発明の酸発生剤は、一態様において、下記一般式 (B I I) で表される酸を発生する化合物である。

【0201】

【化 3 9】

20



【0202】

式中、A は一般式 (B I) における A と同様であり、二つの A は同一でも異なってもよい。R₁ ～ R₃ は、各々独立に、水素原子、炭化水素基を有する基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基又はニトロ基を表す。炭化水素基を有する基の具体例としては、上記に例示した基と同様の基が挙げられる。

30

【0203】

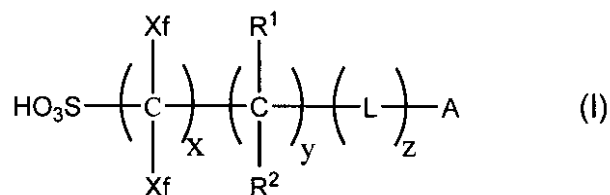
酸発生剤は、下記一般式 (I) で表されるスルホン酸を発生する化合物であることが好ましい。一般式 (I) で表されるスルホン酸は、環状の有機基を有するので、上記と同様の理由で、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

よって、酸発生剤が、例えば、一般式 (Z I) 又は (Z I I) で表される化合物である場合、前記芳香族スルホン酸アニオンとしては、下記式 (I) で表される酸を生じるアニオンであることが好ましい。

【0204】

【化 4 0】

40



【0205】

式中、X f は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R¹、R² は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複

50

数存在する場合の R^1 、 R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

L は、二価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

A は、環状の有機基を表す。

x は 1 ～ 20 の整数を表し、y は 0 ～ 10 の整数を表し、z は 0 ～ 10 の整数を表す。

【0206】

一般式 (I) について、更に詳細に説明する。

Xf のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 10 であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 4 である。また、Xf のフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

Xf として好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基である。Xf の具体例としてはフッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でもフッ素原子、 CF_3 が好ましい。特に、双方の Xf がフッ素原子であることが好ましい。

【0207】

R^1 、 R^2 のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数 1 ～ 4 のものが好ましい。更に好ましくは炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基である。 R^1 、 R^2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

R^1 、 R^2 としては、好ましくはフッ素原子又は CF_3 である。

【0208】

y は 0 ～ 4 が好ましく、0 がより好ましい。x は 1 ～ 8 が好ましく、中でも 1 ～ 4 が好ましく、1 が特に好ましい。z は 0 ～ 8 が好ましく、中でも 0 ～ 4 が好ましい。

L の 2 価の連結基としては特に限定されず、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR-$ （R は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基）、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数 12 以下の連結基が好ましい。これらのなかでも $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ がより好ましい。

【0209】

A の環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香属性を有するものだけでなく、芳香属性を有さないものも含み、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造も含む。）等が挙げられる。

【0210】

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基の炭素数 7 以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF（マスクエラーエンハンスメントファクター）向上の観点から好ましい。

【0211】

アリール基としては、単環でも多環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも 193 nm における光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

【0212】

10

20

30

40

50

複素環基としては、単環でも多環でもよく、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環、デカヒドロイソキノリン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環、デカヒドロイソキノリン環由来のものが好ましい。

【0213】

また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができる。

【0214】

上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

【0215】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、（Z I - 3）及び（Z I - 4）における対応する基を挙げることができる。

【0216】

なお、一般式（Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0217】

更に好ましい（Z I）成分として、以下に説明する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、及び（Z I - 3）及び（Z I - 4）を挙げることができる。

【0218】

化合物（Z I - 1）は、上記一般式（Z I）の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0219】

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

【0220】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

【0221】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0222】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル

基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0223】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の *p*-位に置換していることが好ましい。

10

【0224】

次に、化合物（Z I-2）について説明する。

化合物（Z I-2）は、式（Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

【0225】

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

20

【0226】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

【0227】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（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）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

30

【0228】

2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

2-オキソシクロアルキル基は、好ましくは、上記のシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0229】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

40

【0230】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

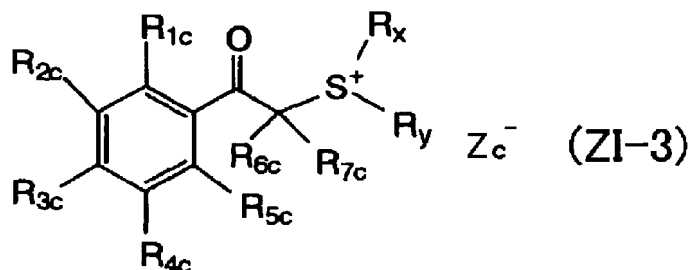
【0231】

次に、化合物（Z I-3）について説明する。

化合物（Z I-3）とは、以下の一般式（Z I-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0232】

【化 4 1】



【0233】

10

一般式 (Z I - 3) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

20

【0234】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、3～10員環を挙げることができ、4～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

30

R_{5c} と R_{6c} 、及び、 R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

【0235】

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

【0236】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～10個のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

40

【0237】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

【0238】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブ

50

トキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～10の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

【0239】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

【0240】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

【0241】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

10

【0242】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

好ましくは、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の内のいずれかが直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐若しくは環状アルコキシ基であり、更に好ましくは、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0243】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか2つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは5員又は6員の環、特に好ましくは6員の環(例えばフェニル環)が挙げられる。

20

【0244】

R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して単結合又はアルキレン基(メチレン基、エチレン基等)を構成することにより、一般式(I)中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する4員以上の環(特に好ましくは5又は6員の環)が挙げられる。

【0245】

R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリール基としては、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

30

R_{6c} 及び R_{7c} の態様としては、その両方がアルキル基である場合が好ましい。特に、 R_{6c} 及び R_{7c} が各々炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基である場合が好ましく、とりわけ、両方がメチル基である場合が好ましい。

【0246】

また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して環を形成する場合に、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する基としては、炭素数2～10のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

【0247】

R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ における同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

40

【0248】

R_x 及び R_y としての2-オキソアルキル基及び2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0249】

R_x 及び R_y としてのアルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができ、アルキル基については、例えば、炭素数1～12のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖のアルキ

50

ル基（例えば、メチル基、エチル基）を挙げることができる。

【0250】

R_x 及び R_y としてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～10 のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

【0251】

R_x 及び R_y としてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～10 のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。

【0252】

R_{5c} 及び R_x が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_x が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（I）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する 5 員以上の環（特に好ましくは 5 員の環）が挙げられる。

【0253】

R_x 及び R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2 価の R_x 及び R_y （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（Z I-3）中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

【0254】

R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数 4 個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは 6 個以上、更に好ましくは 8 個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

【0255】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0256】

上記一般式（Z I-3）中、 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 及び R_{5c} が、各々独立に、水素原子を表し、 R_{3c} が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表すことがより好ましい。

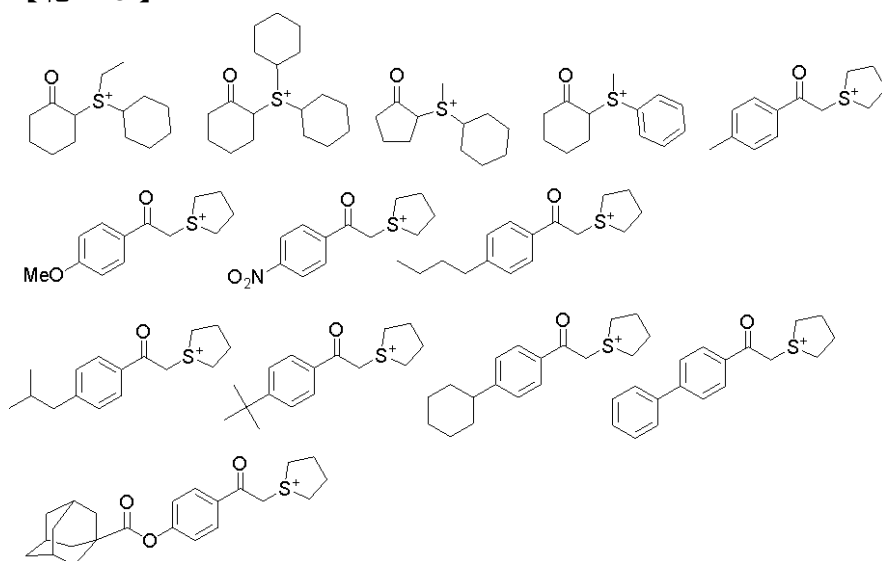
【0257】

本発明の一般式（Z I-2）又は（Z I-3）で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【0258】

10

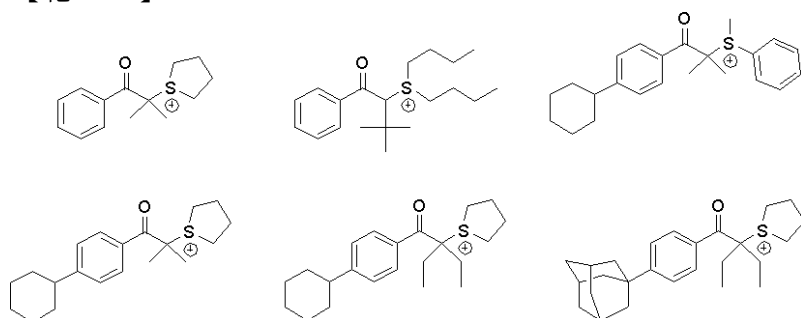
【化 4 3】



20

30

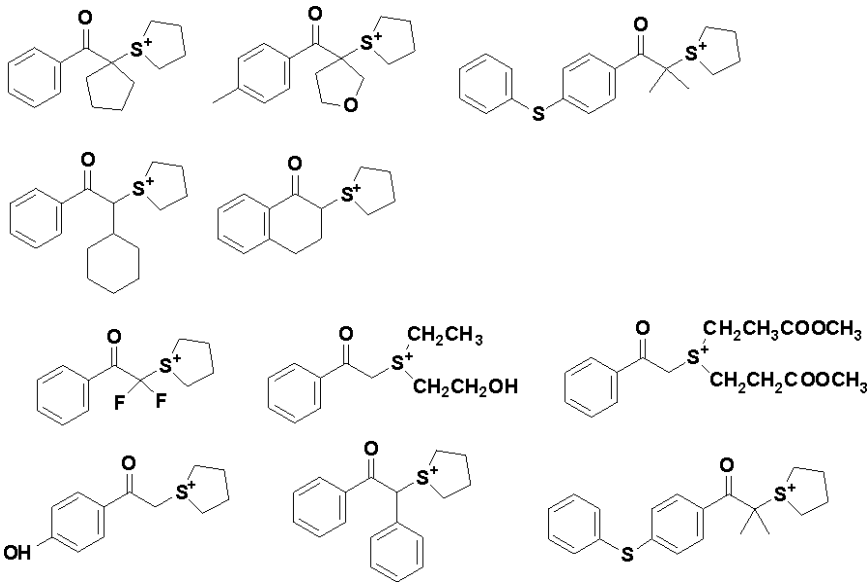
【化 4 4】



40

【 0 2 6 1 】

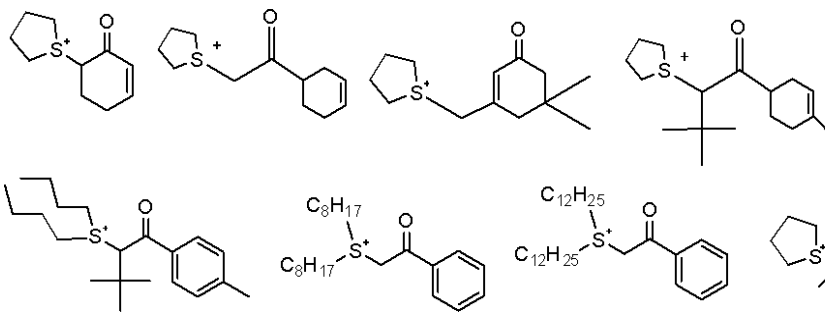
【化 4 5】



10

【 0 2 6 2】

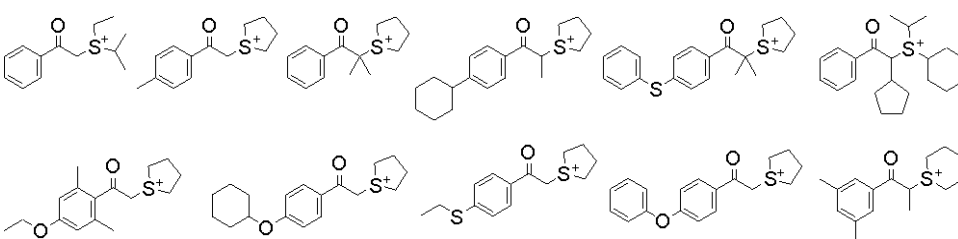
【化 4 6】



20

【 0 2 6 3】

【化 4 7】



30

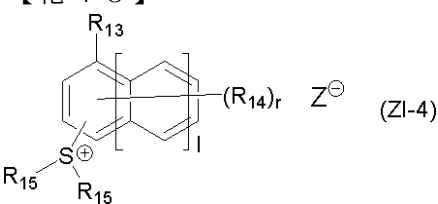
【 0 2 6 4】

次に、化合物（Z I - 4）について説明する。

化合物（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

【 0 2 6 5】

【化 4 8】



40

【 0 2 6 6】

一般式（Z I - 4）中、

R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、

50

アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2 個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。これらの基は置換基を有してもよい。

l は 0 ～ 2 の整数を表す。

r は 0 ～ 8 の整数を表す。

Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

【0267】

一般式 (Z I - 4) において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ～ 10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

【0268】

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3 ～ 20 のシクロアルキル基）が挙げられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

【0269】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ～ 10 のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が好ましい。

【0270】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 2 ～ 11 のものが好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0271】

R_{13} 及び R_{14} のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3 ～ 20 のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

【0272】

R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が 7 以上であることが好ましく、総炭素数が 7 以上 15 以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数 7 以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、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、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*iso*-アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が 7 以上のものを表す。

また、総炭素数が 7 以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0273】

R₁₃ 及び R₁₄ の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、iso-アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

10

【0274】

また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンチルメトキシ基、アダマンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

【0275】

R¹⁴ のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した R₁₃ ~ R₁₅ としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

20

【0276】

R₁₄ のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-ブタンスルホニル基、シクロペントンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

【0277】

上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

30

【0278】

前記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、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、tert-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

【0279】

前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

40

【0280】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0281】

前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカル

50

ボニルオキシ基、 n -ブトキシカルボニルオキシ基、 t -ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

【0282】

2個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2個の2価の R_{15} が一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2価の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環(芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環など)を形成しても良い。

一般式(ZI-4)における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

【0283】

R_{13} 及び R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)が好ましい。

【0284】

lとしては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

rとしては、0～2が好ましい。

【0285】

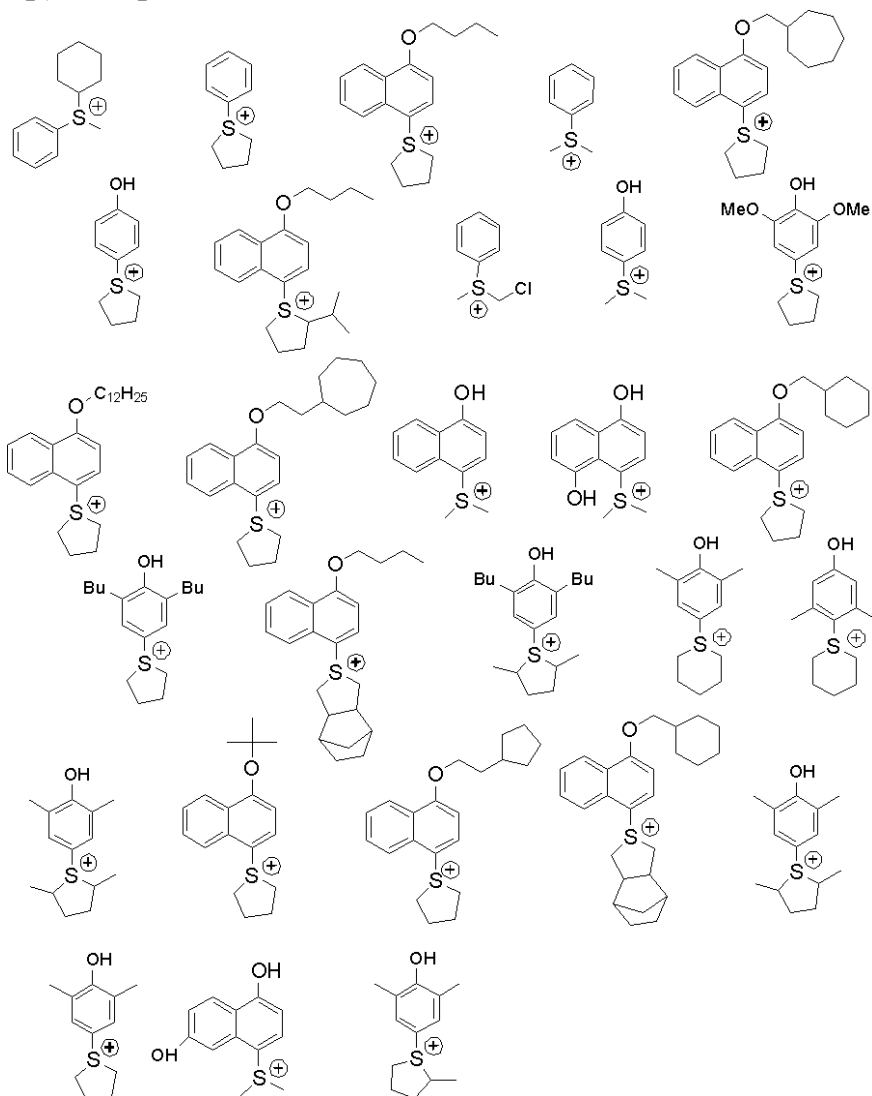
本発明の一般式(ZI-4)で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

【0286】

10

20

【化 4 9】



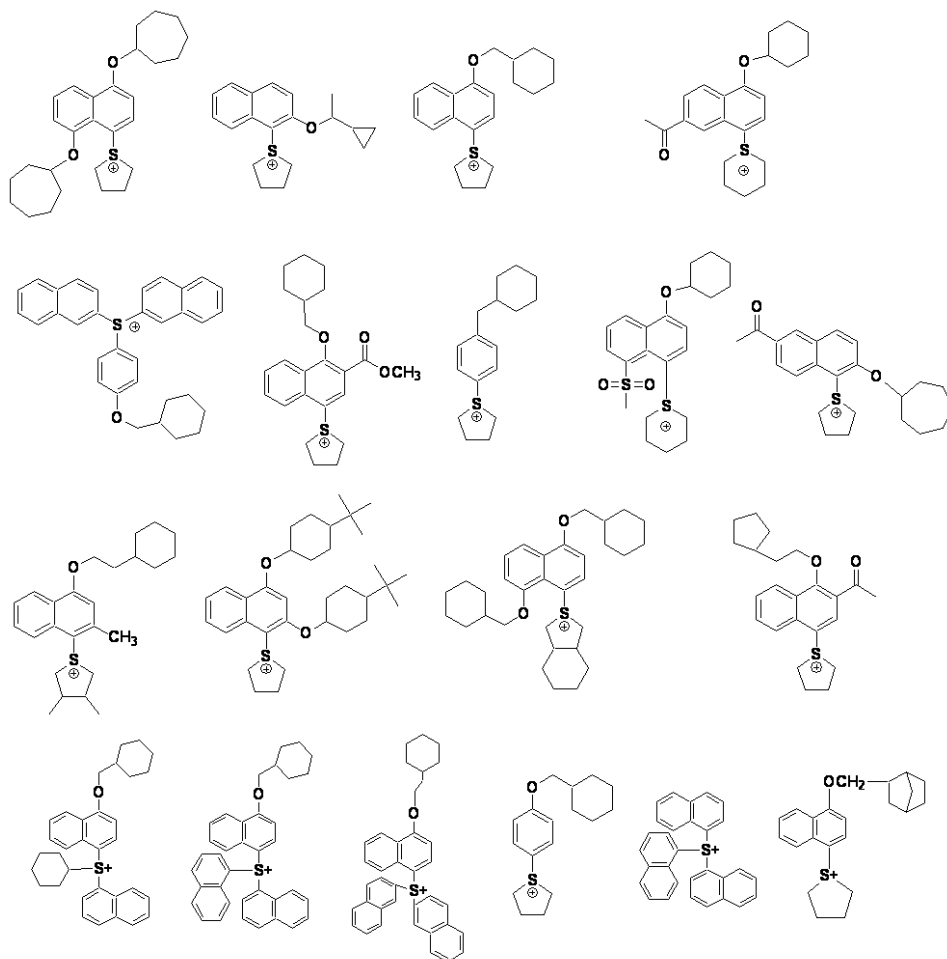
10

20

30

【 0 2 8 7 】

【化 50】



10

20

【0288】

次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

30

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1～10 の直鎖又は分岐アルキル基（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）、炭素数 3～10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

40

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数 1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3～15）、アリール基（例えば炭素数 6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数 1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

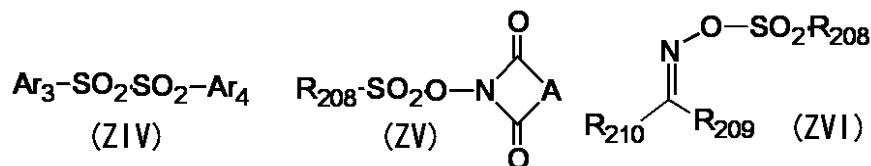
【0289】

50

酸発生剤として、更に、下記一般式（ZIV）、（ZV）、（ZVI）で表される化合物も挙げられる。

【0290】

【化51】



10

【0291】

一般式（ZIV）～（ZVI）中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアリール基の具体例としては、上記一般式（ZI-1）におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式（ZI-2）におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

Aのアルキレン基としては、炭素数1～12のアルキレン（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Aのアルケニレン基としては、炭素数2～12のアルケニレン基（例えば、エチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Aのアリーレン基としては、炭素数6～10のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、それぞれ挙げることができる。

【0292】

酸発生剤の内より好ましくは、一般式（ZI）～（ZIII）で表される化合物である。

また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のpKaが-1以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

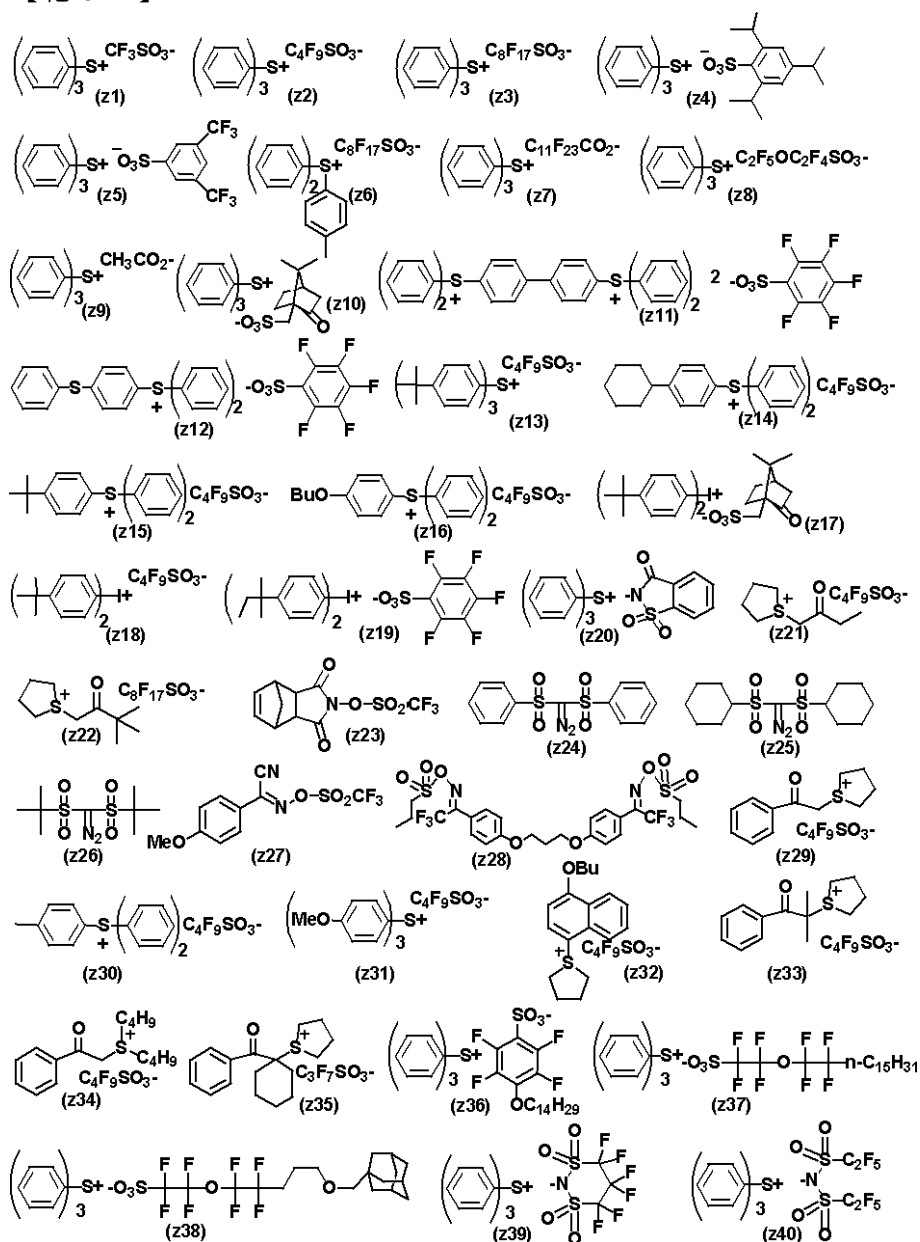
【0293】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0294】

40

【化 5 2】



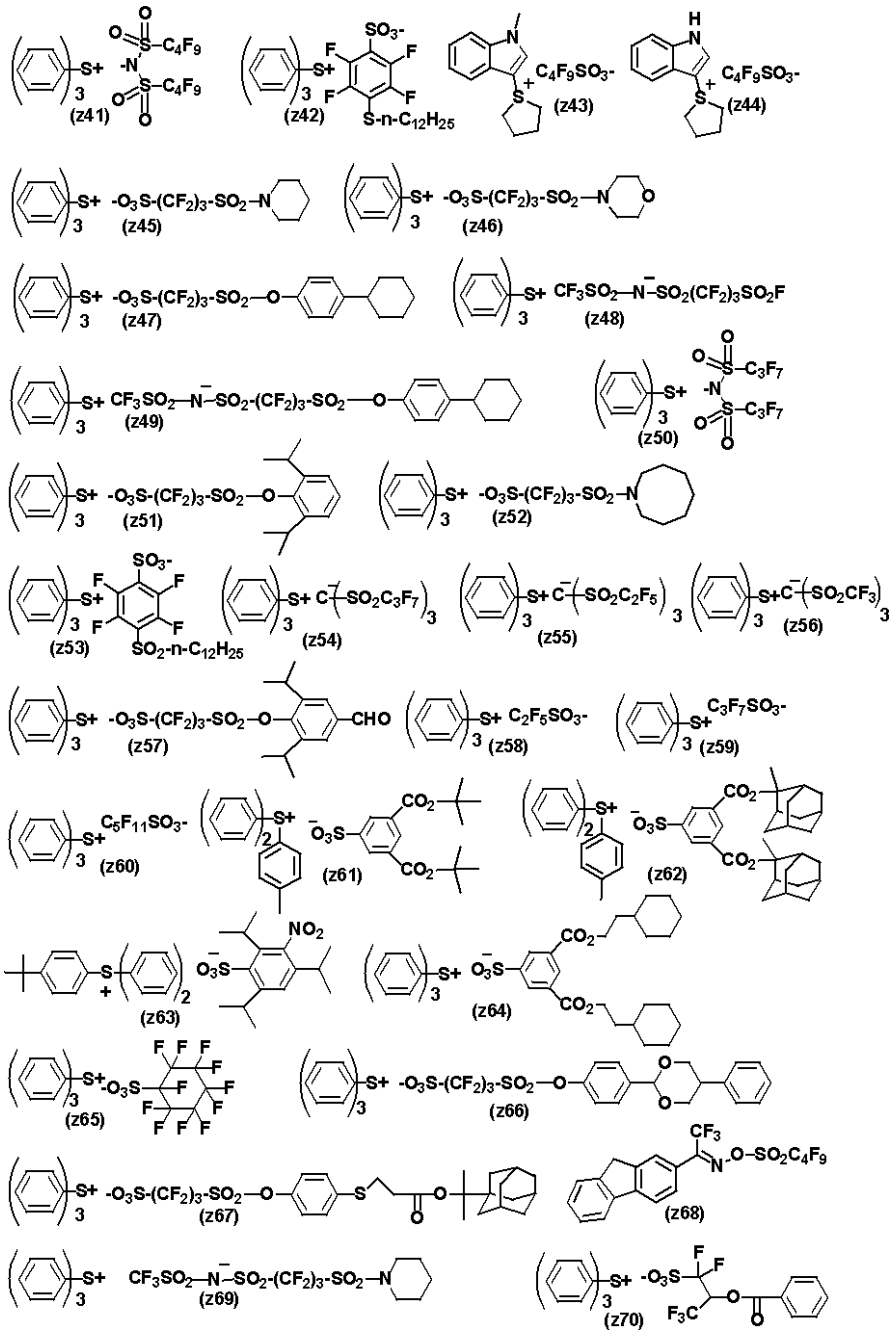
10

20

30

【 0 2 9 5】

【化 5 3】



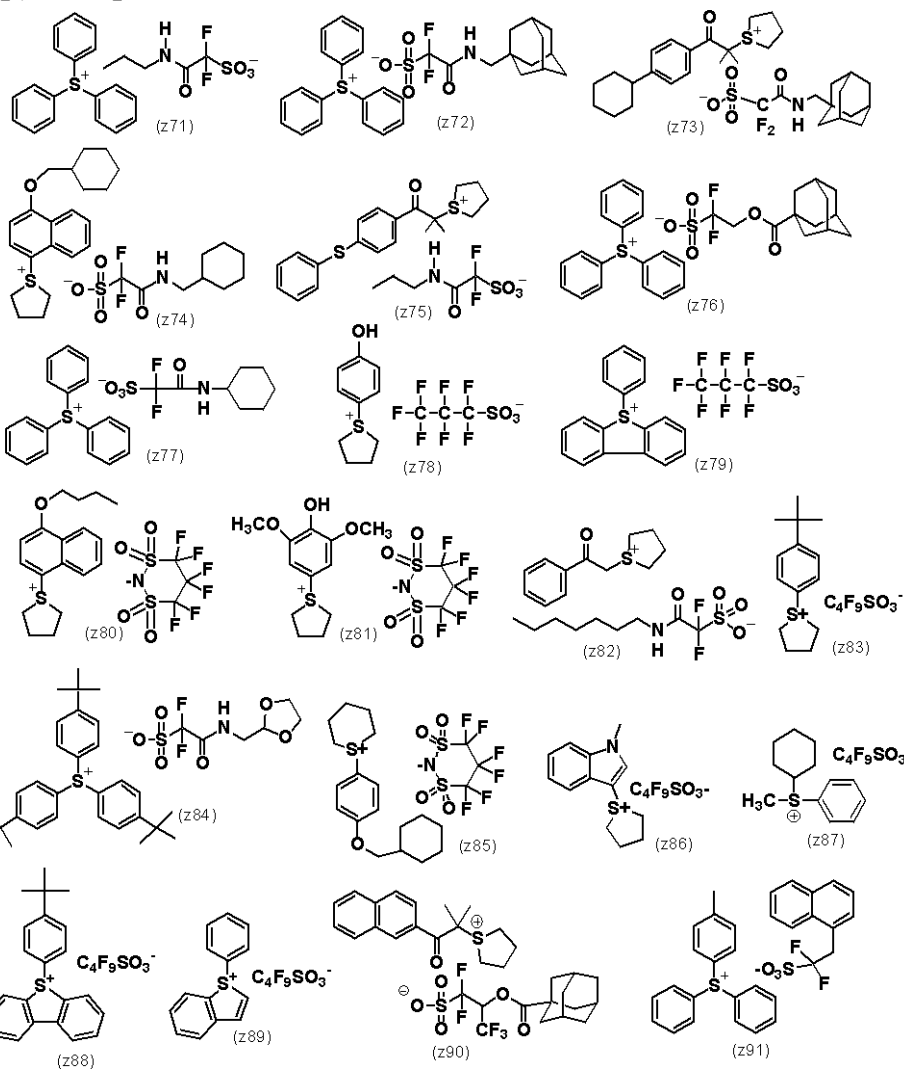
10

20

30

【 0 2 9 6 】

【化 5 4】



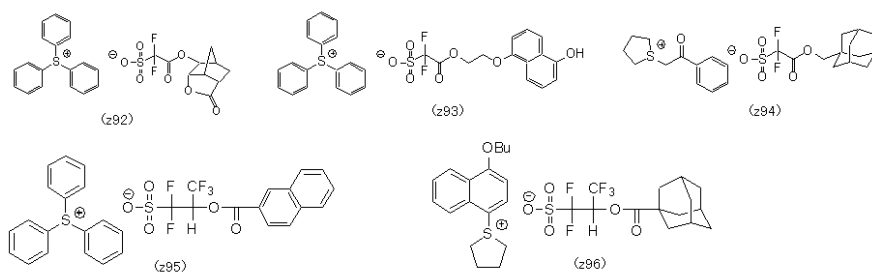
10

20

30

【 0 2 9 7】

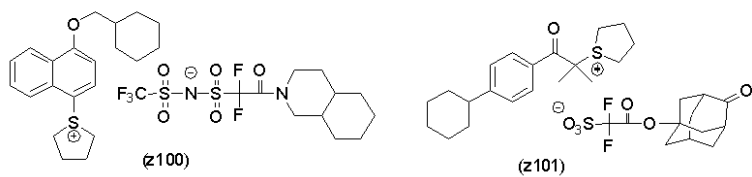
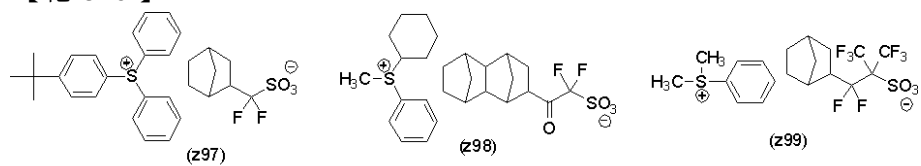
【化 5 5】



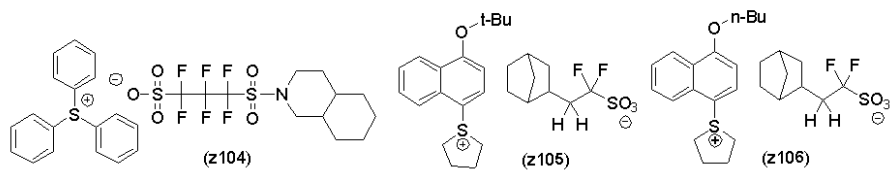
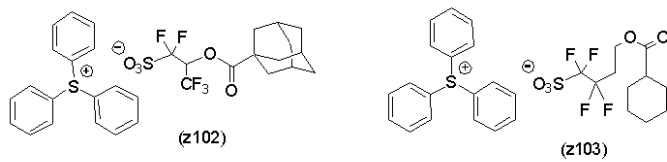
【 0 2 9 8】

40

【化 5 6】



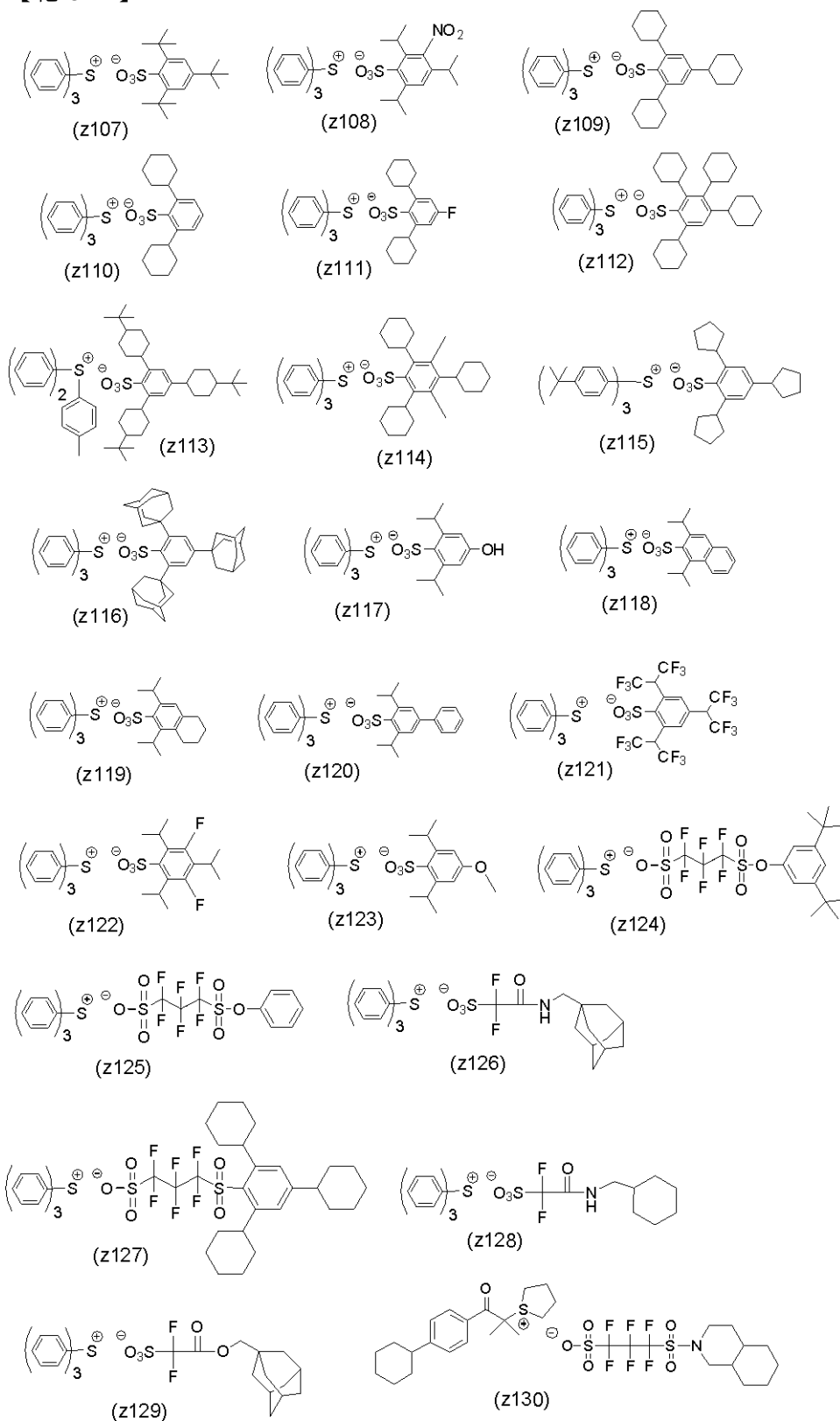
10



20

【 0 2 9 9 】

【化 5 7】



10

20

30

40

【0300】

酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開 2007-161707 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の組成物中の含有率は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～40 質量%が好ましく

50

、より好ましくは 1 ～ 30 質量%、更に好ましくは 4 ～ 25 質量%である。

【0301】

〔3〕（C）溶剤

本発明におけるレジスト組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数 4 ～ 10）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数 4 ～ 10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開 2008/0187860 号明細書 [0441] ～ [0455] に記載のものを挙げることができる。

【0302】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名 1-メトキシ-2-プロパノール）、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内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、別名 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99 ～ 9/9/1、好ましくは 10/90 ～ 90/10、更に好ましくは 20/80 ～ 60/40 である。水酸基を含有しない溶剤を 50 質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する 2 種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

【0303】

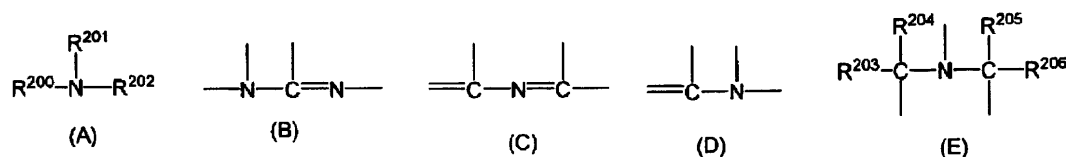
〔4〕（D）塩基性化合物

本発明のレジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、（D）塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

【0304】

【化 58】



【0305】

一般式（A）と（E）において、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基

(好ましくは炭素数 1～20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数 3～20)又はアリール基(炭素数 6～20)を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～20 個のアルキル基を表す。

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1～20 のアミノアルキル基、炭素数 1～20 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 1～20 のシアノアルキル基が好ましい。

これら一般式 (A) と (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

【0306】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

【0307】

イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としては、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(ｔ-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(ｔ-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(ｎ-ブチル)アミン、トリ(ｎ-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン構造を有する化合物としては、2，6-ジイソプロピルアニリン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジブチルアニリン、N，N-ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N，N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

【0308】

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも 1 つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3～9 個、更に好ましくは 4～6 個である。オキシアルキレン基の中でも $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 若しくは $-CH_2CH_2CH_2O-$ の構造が好ましい。

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物

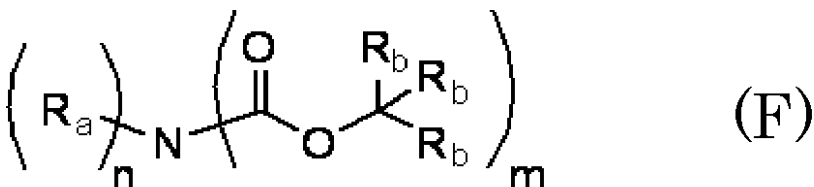
、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、米国特許出願公開 2007/0224539 号明細書の [0066] に例示されている化合物 (C1-1) ~ (C3-3) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0309】

また、塩基性化合物の 1 種として、酸の作用により脱離する基を有する含窒素有機化合物を用いることもできる。この化合物の例として、例えば、下記一般式 (F) で表される化合物を挙げることができる。なお、下記一般式 (F) で表される化合物は、酸の作用により脱離する基が脱離することによって、系中での実効的な塩基性を発現する。

【0310】

【化 59】



【0311】

一般式 (F) において、 R_a は、独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 $n=2$ のとき、2 つの R_a は同じでも異なってもよく、2 つの R_a は相互に結合して、2 価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数 20 以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

R_b は、独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。但し、 $-C(R_b)(R_b)(R_b)$ において、1 つ以上の R_b が水素原子のとき、残りの R_b の少なくとも 1 つはシクロプロピル基又は 1-アルコキシアルキル基である。

少なくとも 2 つの R_b は結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

n は 0 ~ 2 の整数を表し、 m は 1 ~ 3 の整数をそれぞれ表し、 $n+m=3$ である。

【0312】

本発明における特に好ましい例を具体的に示すと、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、(S)-(-)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、N-*t*-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-*t*-ブトキシカルボニルピロリジン、N-*t*-ブトキシカルボニルモルホリン、N-*t*-ブトキシカルボニルピペラジン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N'-*t*-テトラ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズ

10

20

30

40

50

イミダゾール等が挙げられる。

【0313】

上記一般式(F)で表される化合物は、特開2009-199021号公報、及び、特開2007-298569号公報などに記載の方法に従って合成可能である。

【0314】

塩基性化合物の分子量は、250～2000であることが好ましく、更に好ましくは400～1000である。LWRのさらなる低減の観点からは、塩基性化合物の分子量は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、600以上であることが更に好ましい。

【0315】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0316】

塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

【0317】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物(モル比)＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0318】

[5] (E) 界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくても良く、含有する場合、フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0319】

本発明のレジスト組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(DIC(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0320】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)若しくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

上記に該当する界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（DIC（株）製）、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等を挙げることができる。

【0321】

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

【0322】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

【0323】

レジスト組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.0005～1質量%である。

【0324】

[6] (F) カルボン酸オニウム塩

本発明におけるレジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくても良い。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0605]～[0606]に記載のものを挙げることができる

【0325】

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

【0326】

レジスト組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【0327】

[7] (G) その他の添加剤

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

【0328】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0329】

本発明のレジスト組成物の固形分濃度は、通常4.0～20質量%であり、好ましくは、5.0～15質量%、更に好ましくは6.0～12質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を20質量%以下、好ましくは15質量%以下とすること

で、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、レジスト組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

本発明の組成物は、上記の成分を溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、支持体に塗布して用いる。フィルターとしては、ポアサイズ0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下、更に好ましくは0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、異種のフィルターを直列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、フィルター濾過に加え、脱気工程などを加えてもよい。

10

【0330】

〔8〕ネガ型パターン形成方法

本発明のネガ型パターン形成方法は、

(ア) (A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(C) 溶剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物により膜厚が200 nm以上の膜(レジスト膜)を形成する工程、

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する工程、
を少なくとも含む。

20

レジスト膜は、上記した本発明の化学増幅型レジスト組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好ましい。本発明のネガ型パターン形成方法に於いて、レジスト組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

また、本発明は、上記ネガ型パターン形成方法に供せられる化学増幅型レジスト組成物にも関する。本発明の化学増幅型レジスト組成物は、イオンインプランテーション用であることが好ましい。

更に本発明は、上記ネガ型パターン形成方法により形成されるレジストパターンにも関する。

30

【0331】

製膜後、露光工程の前に、前加熱工程(PB; Prebake)を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程(PEB; Post Exposure Bake)を含むことも好ましい。

加熱温度はPB、PEB共に70~130℃で行うことが好ましく、80~120℃で行うことがより好ましい。

加熱時間は30~300秒が好ましく、30~180秒がより好ましく、30~90秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行っても良い。

40

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

また、リンス工程の後に加熱工程(Post Bake)を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40~160℃、好ましくは70~95℃で、通常10秒~3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

【0332】

本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下、特に好ましくは1~200 nmの波長の遠紫外光、

50

具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

【0333】

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良いが、イオンインプラントエーシ

10

ョン用途の場合には、より簡易なプロセスで、イオン注入に適したパターンを得られるため反射防止膜を形成しないことが好ましい。

またレジスト組成物を塗布する前に、上記のような基板をヘキサメチルジシラザン（HMDS）で処理することにより、基板の疎水性を増加させ、レジスト組成物の基板に対する塗布性を向上させることが好ましい。

【0334】

有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程における当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

20

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

30

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

40

エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチルー2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、1，3-ジメチルー2-イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

50

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

すなわち、有機系現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが好ましい。

特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

【0335】

有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5kPa以下が好ましく、3kPa以下が更に好ましく、2kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

5kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である2kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、アニソール等のエ

10

20

30

40

50

ーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0336】

有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

【0337】

現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは 2 mL/sec/mm^2 以下、より好ましくは 1.5 mL/sec/mm^2 以下、更に好ましくは 1 mL/sec/mm^2 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると 0.2 mL/sec/mm^2 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧（ mL/sec/mm^2 ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

【0338】

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

【0339】

また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

【0340】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

【0341】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステ

ル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができる。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

【0342】

前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

【0343】

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

【0344】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

【0345】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0346】

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

【実施例】

【0347】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0348】

合成例1 樹脂(A)の合成

・樹脂(A-1)の合成

窒素気流下、シクロヘキサノン40gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した(溶剤1)。下記繰り返し単位に対応するモノマーをそれぞれモル比30/10/50/10の割合でシクロヘキサノンに溶解し、22質量%のモノマー溶液(400g)を調製した。更に、重合開始剤V-601(和光純薬工業製)をモノマーに対し7.2mol%を加え、溶解させた溶液を、上記溶剤1に対して6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘプタン3600ml/酢酸エチル400mlに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(A-1)が74g得られた。NMRから求めたポリマー組成比は30/10/50/10であった。また、得られた樹脂(A-1)の重量平均分子量は、10200、分散度(Mw/Mn)は、1.7であった。

10

【0349】

各繰り返し単位に対応するモノマーを、所望の組成比(モル比)となるように使用した以外は、上記合成例1と同様にして、樹脂(A-2)～(A-12)を合成した。

【0350】

以下、上記した樹脂(A-1)～(A-12)の構造を示す。また、樹脂(A-1)～(A-12)の組成比(モル比)、重量平均分子量、分散度を、表1に示す。また、樹脂(A-1)～(A-12)について以下のように測定した溶解速度も共に示す。

20

【0351】

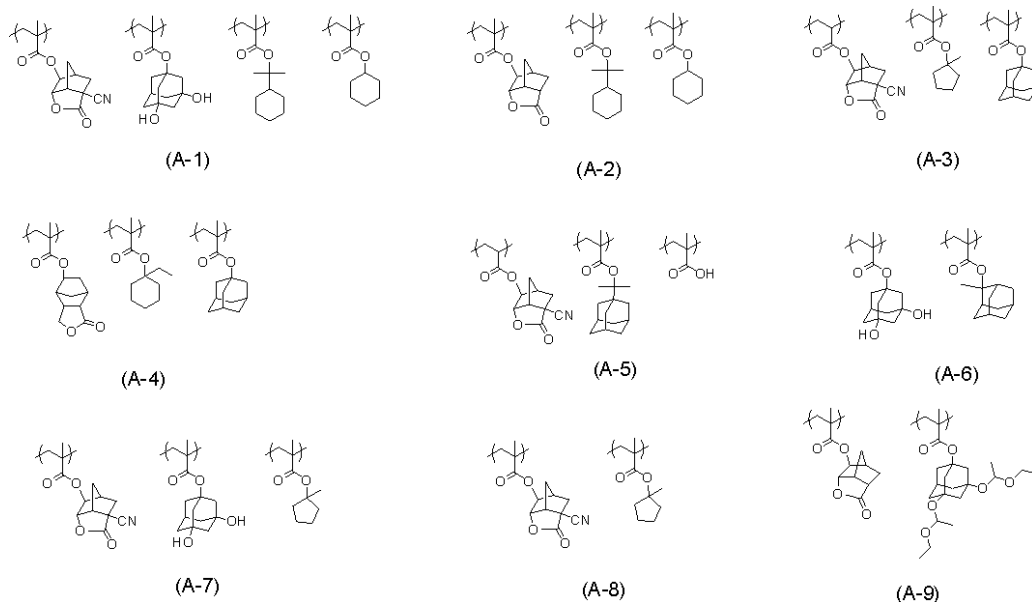
(溶解速度の測定)

樹脂(A-1)～(A-12)のみを酢酸ブチルに溶解させ全固形分濃度3.5質量%とした組成物を水晶基板上に塗布して、100℃で60秒間ベークを行なって形成したそれぞれ膜厚300nmの樹脂膜を、酢酸ブチルに100秒間浸漬して、該膜が完全に溶解しきるまでの時間から平均溶解速度(nm/秒)を算出した。結果測定はQCMを使用して室温(25℃)で行った。

【0352】

30

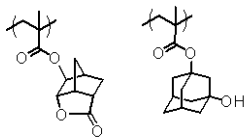
【化60】



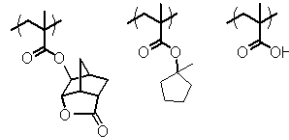
40

【0353】

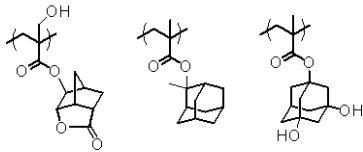
【化 6 1】



(A-10)



(A-11)



(A-12)

【 0 3 5 4 】

【表 1】

表1

樹脂(A)	組成	重量平均分子量 Mw	分散度 Mw/Mn	溶解速度 [nm/s]
(A-1)	30/10/50/10	10200	1.7	35
(A-2)	30/60/10	9800	1.6	154
(A-3)	40/40/20	10500	1.6	243
(A-4)	40/50/10	7600	1.7	72
(A-5)	20/70/10	11400	1.6	316
(A-6)	10/90	8700	1.8	51
(A-7)	40/20/40	9600	1.6	41
(A-8)	60/40	10300	1.7	45
(A-9)	40/60	11500	1.7	54
(A-10)	45/10/45	13200	1.6	21
(A-11)	40/40/20	16200	1.7	18
(A-12)	40/30/30	12400	1.6	9

【 0 3 5 5 】

合成例 2 酸発生剤 (PAG-2) の合成

WO2008/153110A1の[0382]～[0385]に準じて、酸発生剤 (PAG-2) を合成した。

【 0 3 5 6 】

同様に、下記構造の酸発生剤 (PAG-1) 及び (PAG-3) ～ (PAG-5) を合成した。

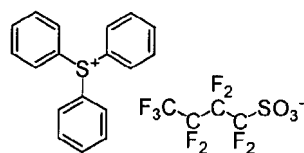
【 0 3 5 7 】

10

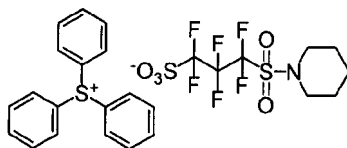
20

30

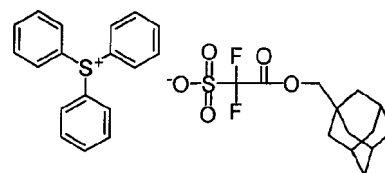
【化 6 2】



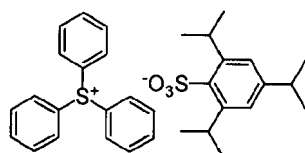
(PAG-1)



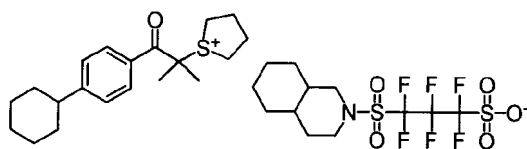
(PAG-2)



(PAG-3)



(PAG-4)



(PAG-5)

10

【 0 3 5 8】

＜レジスト組成物の調製＞

下記表 2 に示す成分を表 2 に示す溶剤に溶解させ、それぞれを 0.03 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物 Ar-1 ～ Ar-13 を調製した。なお表 2 に記載の添加量は、組成物の全質量に対する質量％である。

20

【 0 3 5 9】

【表 2】

組成物	樹脂(A)		酸発生剤(B)		塩基性化合物(D)		界面活性剤(E)		溶剤(C)	
	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	質量比
Ar-1	(A-1)	8.3	(PAG-1)	0.5	TPI	0.1	W-4	0.05	A1/B1	60/40
Ar-2	(A-2)	8.6	(PAG-2)	0.5	DPA/TPI	0.05/0.05	W-1	0.05	A1	100
Ar-3	(A-3)	8.0	(PAG-5)	1.3	PEA	0.1	W-3	0.05	A1/A2	90/10
Ar-4	(A-4)/(A-6)	5.2/3.3	(PAG-1)	0.4	—	—	W-4	0.05	A1/B1	70/30
Ar-5	(A-5)	8.1	(PAG-3)	0.6	N-1	0.1	W-2	0.05	A1/A3	80/20
Ar-6	(A-6)	8.5	(PAG-3)	0.5	TPI	0.1	W-4	0.05	A1/B2	80/20
Ar-7	(A-4)	8.0	(PAG-2)/(PAG-1)	0.3/0.3	DPA	0.1	—	—	A1/A2	90/10
Ar-8	(A-7)	8.3	(PAG-1)	0.5	PBI	0.1	W-1	0.05	A1/A2	80/20
Ar-9	(A-8)	8.0	(PAG-1)	0.5	PBI	0.1	W-1	0.05	A1/A2	80/20
Ar-10	(A-9)	8.3	(PAG-4)	0.6	DPA	0.1	W-4	0.05	A1/B1	70/30
Ar-11	(A-10)	8.3	(PAG-1)	0.5	N-1	0.1	W-2	0.05	A1/A2	80/20
Ar-12	(A-11)	8.6	(PAG-3)	0.6	PBI	0.1	W-1	0.05	A1/A2	90/10
Ar-13	(A-12)	8.5	(PAG-4)	0.7	N-1	0.1	W-2	0.05	A1/B1	70/30

表2

表 2 における略号は、次の通りである。

【0361】

<塩基性化合物>

T P I : 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

P E A : N-フェニルジエタノールアミン

D P A : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

P B I : 2-フェニルベンゾイミダゾール

N-1 : 1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナ-5-エン

【0362】

<界面活性剤>

W-1 : メガファック F 1 7 6 (D I C (株) 製) (フッ素系)

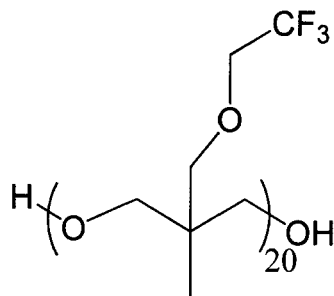
W-2 : メガファック R 0 8 (D I C (株) 製) (フッ素系及びシリコン系)

W-3 : ポリシロキサンポリマー K P-3 4 1 (信越化学工業 (株) 製) (シリコン系)

W-4 : P o l y F o x ^{T M} P F-6 3 2 0 (OMNOVA s o l u t i o n i n c. 製) (フッ素系) (下記構造の化合物)

【0363】

【化 6 3】



【0364】

<溶剤>

A 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)

A 2 : γ-ブチロラクトン

A 3 : シクロヘキサノン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

B 2 : 乳酸エチル

【0365】

調製したレジスト組成物を用い、下記の方法でレジストパターンを形成し、評価を行った。

【0366】

〔実施例 1 ~ 1 3 及び比較例 1〕

<評価方法>

〔抜け性〕

調製したレジスト組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) 処理されたシリコン基板上に塗布し、下記表 3 に示す温度条件で 6 0 秒間バーク (P r e B a k e ; P B)、膜厚 3 0 0 n m のレジスト膜を形成した。

得られたレジスト膜を、A r F エキシマレーザースキャナー (A S M L 社製 P A S 5 5 0 0 / 1 1 0 0、N A 0. 7 5、D i p o l e、アウターシグマ 0. 8 9、インナーシグマ 0. 6 5) を用い、露光マスク (ライン / スペース = 5 0 0 n m / 1 0 0 n m のバイナリマスク) を介してパターン露光を行った。その後、下記表 3 に示す温度条件で 6 0 秒間バーク (P o s t E x p o s u r e B a k e ; P E B) した後、下記表 3 に示す現像液を用いて 3 0 秒間現像した後、下記表 3 に示すリンス液で 3 0 秒間リンスした。その後、基板を 4 0 0 0 r p m の回転数で 3 0 秒間回転させた後、9 0 ° C で 6 0 秒間バークし

10

20

30

40

50

、スペース100nm、ライン500nmのレジストパターンを得た。

得られたレジストパターンにおいて、スペース部の基板上の残渣（スペース部におけるレジスト膜の溶け残り）の程度を、側長SEM装置S-9380II（Hitachi High technologies製）を用いて、倍率150kでの側長写真を50ショット撮影し、撮影した側長写真50ショット中の残渣の個数の合計を、下記4段階にて評価し、レジスト膜の抜け性を評価した。なお実用上は、△以上の評価であることが求められる。

- ◎ 0～5個
- 6～10個
- △ 11～15個
- × 16個以上

10

【0367】

〔残渣欠陥〕

調製したレジスト組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理されたシリコン基板上に塗布し、下記表3に示す温度条件で、60秒間ベーク（Pre Bake；PB）を行い、膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

得られたレジスト膜を、ArFエキシマレーザースキャナー（ASML社製 PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、アウターシグマ0.89、インナーシグマ0.65）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝140nm／140nmのバイナリマスク）を介してパターン露光を行った。その後、下記表3に示す温度条件で、60秒間ベーク（Post Exposure Bake；PEB）した後、下記表3に示す現像液で30秒間現像した後、下記表3に示すリンス液で30秒間リンスした。その後、基板を4000rpmの回転数で30秒間回転させた後、90℃で60秒間ベークを行うことにより、線幅140nmの1：1のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

20

なお、露光量及びフォーカスは、線幅140nmの1：1のラインアンドスペースのレジストパターンを形成する、最適露光量及び最適フォーカスにて露光を行った。また、比較例1～4においては、線幅140nmの1：1のラインアンドスペースのレジストパターンが形成できなかったため、後述の解像度におけるラインアンドスペースのレジストパターンについて残渣欠陥を評価した。

30

上記得られたラインアンドスペースのパターンをアブライド・マテリアルズ社製の欠陥検査装置UVision（商品名）を用い、ピクセルサイズ：120nm、光源偏光Horizontal、検査モードGray Fieldの条件で残渣欠陥を検出した。単位面積あたりの残渣欠陥数（個数／cm²）を算出し、下記4段階にて評価した。なお実用上は、△以上の評価であることが求められる。

- ◎ 0～50個
- 51～100個
- △ 101～200個
- × 201個以上

【0368】

〔解像度〕

上記最適露光量で解像される最小のラインアンドスペースパターン（1：1）の線幅（ラインとスペースが分離解像する最小の線幅）を解像度とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。なお比較例1～4においては、線幅140nmの1：1のラインアンドスペースのレジストパターンが形成できなかったため、ラインとスペースが分離解像する最小の線幅（最小のラインアンドスペースパターン（1：1）の線幅）を解像度とした。

【0369】

40

【表 3】

表 3

膜厚 300nm	組成	プロセス			結果		
		現像液	リンス液	PB (°C)	PEB (°C)	抜け性	残渣欠陥
実施例 1	Ar-1	酢酸ブチル	4-メチル-2-ヘキサンオール	100	105	△	△
実施例 2	Ar-2	酢酸イソペンチル	デカン	110	110	◎	◎
実施例 3	Ar-3	酢酸ブチル	-	95	100	◎	◎
実施例 4	Ar-4	酢酸ペンチル	1-オクタノール	80	100	◎	○
実施例 5	Ar-5	酢酸ブチル	1-オクタノール	105	105	◎	◎
実施例 6	Ar-6	酢酸イソペンチル	4-メチル-2-ヘキサンオール	100	110	○	○
実施例 7	Ar-7	アニソール	4-メチル-2-ヘキサンオール	120	100	○	○
実施例 8	Ar-8	酢酸ペンチル	4-メチル-2-ヘキサンオール	100	110	○	○
実施例 9	Ar-9	酢酸ブチル	4-メチル-2-ヘキサンオール	90	105	○	○
実施例 10	Ar-10	酢酸ブチル	-	100	120	△	○
実施例 11	Ar-11	酢酸ブチル	-	100	110	△	△
実施例 12	Ar-12	酢酸ペンチル	4-メチル-2-ヘキサンオール	95	100	△	△
実施例 13	Ar-13	酢酸ブチル	4-メチル-2-ヘキサンオール	100	120	△	△
比較例 1	Ar-1	TMAH	純水	95	100	×	×

TMAH : 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

【0370】

また実施例 1～13 で得られたレジストパターンは、いずれも良好なパターン形状を有していた。

【0371】

表 3 から、膜厚 200 nm 以上のレジスト膜（具体的には、膜厚 300 nm のレジスト膜）を、有機溶剤を含む現像液で現像した実施例は、2. 38 質量% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）の水系アルカリ現像液で現像した比較例 1 と比べ、レジスト膜の抜け性及び解像度に優れ、残渣欠陥においても良好な結果であった。

10

20

30

40

50

【0372】

〔実施例14～26及び比較例2〕

調製したレジスト組成物を用い、形成するレジスト膜の膜厚を200nmに変更し、下記表4に示すプロセス条件とした以外は、実施例1～13及び比較例1と同様にレジストパターンを形成し、抜け性、残渣欠陥及び解像度の評価を行った。結果を下記表4に示した。

【0373】

【表4】

表4

膜厚 200nm	組成 レジスト	プロセス			結果		
		現像液	リンス液	PB (°C)	PEB (°C)	抜け性	残渣欠陥
実施例14	Ar-1	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	90	110	◎	◎
実施例15	Ar-2	酢酸イソペンチル	-	100	105	◎	◎
実施例16	Ar-3	酢酸ブチル	-	95	100	◎	◎
実施例17	Ar-4	酢酸ペンチル	-	90	110	◎	◎
実施例18	Ar-5	酢酸ブチル	1-オクタノール	100	115	◎	◎
実施例19	Ar-6	酢酸イソペンチル	4-メチル-2-ペンタノール	95	120	◎	◎
実施例20	Ar-7	酢酸ブチル	-	105	105	◎	◎
実施例21	Ar-8	酢酸ペンチル	4-メチル-2-ペンタノール	110	100	◎	◎
実施例22	Ar-9	酢酸イソペンチル	4-メチル-2-ペンタノール	95	100	◎	◎
実施例23	Ar-10	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	100	115	◎	◎
実施例24	Ar-11	酢酸ブチル	デカン	110	115	◎	◎
実施例25	Ar-12	アニソール	4-メチル-2-ペンタノール	100	110	◎	◎
実施例26	Ar-13	酢酸イソペンチル	-	95	100	○	○
比較例2	Ar-1	TMAH	純水	95	105	×	×

TMAH：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

【0374】

また実施例 14～26 で得られたレジストパターンは、いずれも良好なパターン形状を有していた。

【0375】

表 4 から、膜厚 200 nm のレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液で現像した場合においても、実施例は、2.38 質量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) の水系アルカリ現像液で現像した比較例 2 と比べ、レジスト膜の抜け性及び解像度に優れ、残渣欠陥においても良好な結果であった。

また、膜厚 200 nm のレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する際に、樹脂 (A) により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度が 18 nm/秒以上の範囲である樹脂 (A-1)～(A-11) のいずれかを含むレジスト組成物 Ar-1～Ar-12 を使用した実施例 14～25 は、レジスト膜の抜け性、残渣欠陥及び解像度に特に優れていた。

10

【0376】

〔実施例 27～35 及び比較例 3 (段差基板上でのレジストパターンの形成及び評価)〕

調製したレジスト組成物を用い、スペース 100 nm、ピッチ 500 nm、高さ 100 nm の段差を等間隔に繰り返し有する基板 (Advanced Materials Technology 社製) 上にレジスト組成物を塗布し、膜厚 300 nm の膜を形成し、下記表 5 に示すプロセス条件とした以外は、実施例 1～13 及び比較例 1 と同様にレジストパターンを形成し、抜け性、残渣欠陥及び解像度の評価を行った。結果を下記表 5 に示した。なお、形成した膜の膜厚は、段差の底部 (すなわち、段差基板上の底面) からレジスト膜表面 (すなわち、膜の上面) までの高さとする。

20

【0377】

【表 5】

表 5

膜厚 300nm	組成 レジスト	プロセス			結果		
		現像液	リンス液	P B (°C)	P E B (°C)	抜け性	残渣欠陥 解像度 (nm)
実施例 2 7	Ar-1	酢酸イソペンチル	-	100	105	◎	◎ 140
実施例 2 8	Ar-2	酢酸イソペンチル	デカン	110	110	◎	◎ 130
実施例 2 9	Ar-3	酢酸ブチル	-	95	100	◎	◎ 130
実施例 3 0	Ar-4	酢酸ペンチル	1-オクタノール	80	100	◎	◎ 130
実施例 3 1	Ar-5	酢酸ブチル	1-オクタノール	105	105	◎	◎ 120
実施例 3 2	Ar-6	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	100	110	◎	◎ 130
実施例 3 3	Ar-11	酢酸イソペンチル	-	100	110	○	○ 130
実施例 3 4	Ar-12	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	95	100	○	△ 140
実施例 3 5	Ar-13	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	110	110	○	△ 140
比較例 3	Ar-1	TMAH	純水	100	95	×	×

TMAH : 2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

10

20

30

40

【0 3 7 8】

また実施例 2 7 ~ 3 5 で得られたレジストパターンは、いずれも良好なパターン形状を有していた。

【0 3 7 9】

表 5 から、段差基板上に膜厚 2 0 0 nm 以上のレジスト膜（具体的には、膜厚 3 0 0 n

50

mのレジスト膜)を、有機溶剤を含む現像液で現像した実施例は、2.38質量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) の水系アルカリ現像液で現像した比較例3と比べ、レジスト膜の抜け性及び解像度に優れ、残渣欠陥においても良好な結果であった。

また、膜厚300nmのレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する際に、樹脂(A)により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度が30nm/秒以上の範囲である樹脂(A-1)～(A-6)のいずれかを含むレジスト組成物Ar-1～Ar-6を使用した実施例27～32は、レジスト膜の抜け性、残渣欠陥及び解像度に特に優れていた。

【0380】

10

〔実施例36～44及び比較例4(段差基板上でのレジストパターンの形成及び評価)〕

調製したレジスト組成物を用い、スペース100nm、ピッチ500nm、高さ100nmの段差を等間隔に繰り返し有する基板(Advanced Materials Technology社製)上にレジスト組成物を塗布し、膜厚200nmの膜を形成し、下記表6に示すプロセス条件とした以外は、実施例1～13及び比較例1と同様にレジストパターンを形成し、抜け性、残渣欠陥及び解像度の評価を行った。結果を下記表6に示した。なお、形成した膜の膜厚は、段差の底部(すなわち、段差基板上の底面)からレジスト膜表面(すなわち、膜の上面)までの高さとする。

【0381】

【表 6】

膜厚 200nm	組成 レジスト	プロセス			結果		
		現像液	リンス液	P B (°C)	P E B (°C)	抜け性	残渣欠陥
実施例 3 6	Ar-1	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	90	110	◎	◎
実施例 3 7	Ar-2	酢酸イソペンチル	-	100	105	◎	◎
実施例 3 8	Ar-3	酢酸ブチル	4-メチル-2-ペンタノール	95	100	◎	◎
実施例 3 9	Ar-4	酢酸ペンチル	-	90	110	◎	◎
実施例 4 0	Ar-5	酢酸ブチル	1-オクタノール	100	115	◎	◎
実施例 4 1	Ar-6	酢酸イソペンチル	4-メチル-2-ペンタノール	95	120	◎	◎
実施例 4 2	Ar-11	酢酸ブチル	デカン	110	115	◎	◎
実施例 4 3	Ar-12	アニソール	4-メチル-2-ペンタノール	100	110	◎	◎
実施例 4 4	Ar-13	酢酸イソペンチル	-	100	115	○	○
比較例 4	Ar-1	TMAH	純水	95	100	×	×

TMAH : 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

【0382】

また実施例 3 6 ~ 4 4 で得られたレジストパターンは、いずれも良好なパターン形状を有していた。

【0383】

表 6 から、段差基板上に形成した膜厚 2 0 0 n m のレジスト膜を、有機溶剤を含む現像

10

20

30

40

50

液で現像した場合においても、実施例は、2.38質量% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）の水系アルカリ現像液で現像した比較例4と比べ、レジスト膜の抜け性及び解像度に優れ、残渣欠陥においても良好な結果であった。

また、膜厚200nmのレジスト膜を、有機溶剤を含む現像液で現像する際に、樹脂（A）により形成された膜の、25℃における酢酸ブチルに対する溶解速度が18nm/秒以上の範囲である樹脂（A-1）～（A-6）、（A-10）及び（A-11）のいずれかを含むレジスト組成物Ar-1～Ar-6、Ar-11及びAr-12を使用した実施例36～43は、レジスト膜の抜け性、残渣欠陥及び解像度に特に優れていた。

フロントページの続き

(72)発明者 上村 聡

静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 岩戸 薫

静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA11 EA05 GA03 GA18

2H125 AF17P AF19P AF21P AF36P AF38P AF70P AH06 AH14 AH15 AH17
AH19 AH22 AH29 AJ14X AJ18X AJ63X AJ64X AJ65X AJ67X AJ68X
AJ69X AM66P AM86P AM99P AN38P AN39P AN42P AN54P AN57P AN65P
AN82P AN86P BA01P BA26P BA32P BA33P CA12 CB09 CC01 CC03
CC15 CD08P CD20P CD31 CD37 FA05