

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6467121号
(P6467121)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日(2019.1.18)

(51) Int.Cl.		F I			
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502D
B05D	7/24	(2006.01)	B05D	7/24	302G
B82Y	30/00	(2011.01)	B82Y	30/00	
B82Y	40/00	(2011.01)	B82Y	40/00	
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503

請求項の数 2 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願2013-31165 (P2013-31165)
 (22) 出願日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)
 (65) 公開番号 特開2014-160770 (P2014-160770A)
 (43) 公開日 平成26年9月4日 (2014. 9. 4)
 審査請求日 平成27年11月12日 (2015. 11. 12)
 審判番号 不服2018-224 (P2018-224/J1)
 審判請求日 平成30年1月9日 (2018. 1. 9)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相分離構造を含む構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有する表面処理剤を含む中性化膜を形成する工程と、

前記中性化膜の上に、露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂膜を形成し、露光し、現像して感光性樹脂パターンを形成する工程と、

前記感光性樹脂パターン上に、前記感光性樹脂パターン及び中性化膜を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を形成する工程と、

当該感光性樹脂パターン及び中性化膜上の、当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させ、当該感光性樹脂パターン上及び中性化膜上に相分離構造を形成する工程と、
 を有し、前記感光性樹脂パターンは、基板表面からの高さが22nm未満であることを特徴とする相分離構造を含む構造体の製造方法。

【請求項2】

前記感光性樹脂パターンを形成する工程において、現像後のベークを180以上で行う、請求項1に記載の構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、相分離構造を含む構造体の製造方法及び相分離構造を含む構造体に関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

近年、大規模集積回路（LSI）のさらなる微細化に伴い、より繊細な構造体を加工する技術が求められている。このような要望に対して、互いに非相溶性のブロック同士を結合させたブロックコポリマーの自己組織化により形成される相分離構造を利用して、より微細なパターンを形成する試みが始まっている。（例えば、特許文献1参照。）

【0003】

また、ブロックコポリマーの相分離を利用するためには、ミクロ相分離により形成された自己組織化ナノ構造を特定の領域のみに形成し、かつ所望の方向へ配列させることが必須となる。これらの位置制御及び配向制御を実現するために、ガイドパターンによって、相分離パターンを制御するグラフォエピタキシーや、基板の化学状態の違いによって相分離パターンを制御するケミカルエピタキシー等の方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0004】

前記位置制御及び配向制御を実現するため、ガイドパターンの形成には、樹脂等の基材成分を含むレジスト材料が用いられている。例えば特許文献2には、レジスト組成物を用いて基板上にガイドパターンを形成し、ガイドパターンの凹部にブロックコポリマーを塗布し、相分離構造を形成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-36491号公報

【特許文献2】特開2012-61531号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】プロシーディングスオブエスピーアイ（Proceedings of SPIE），第7637巻，第76370G-1（2010年）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、物理的なガイドにより相分離パターンを制御するグラフォエピタキシーは、ガイドとガイドの間に相分離構造を形成することができるが、ガイドパターンが形成された部分には相分離構造を形成することができず、所望の相分離構造を形成させることが困難であった。また、従来のケミカルエピタキシーは、所望の相分離構造を形成させるために、表面処理剤からなる薄膜を、ブロックコポリマーの周期に合わせて配置する必要が生じるなど、工程が煩雑であるという問題があった。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、煩雑な工程を経ることなく、相分離構造を含む構造体を製造することができる、相分離構造を含む構造体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、基板上に、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有する表面処理剤を含む中性化膜を形成する工程と、前記中性化膜の上に、露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂膜を形成し、露光し、現像して感光性樹脂パターンを形成する工程と、前記感光性樹脂パターン上に、前記感光性樹脂パターン及び中性化膜を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を形成する工程と、当該感光性樹脂パターン及び中性化膜上の、当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させ、当該感光性樹脂パターン上及び中性化膜上に相分離構造を形成する工程と、を有し、前記感光性樹脂パタ

10

20

30

40

50

ーンは、基板表面からの高さが22nm未満であることを特徴とする相分離構造を含む構造体の製造方法である。

【0010】

本発明において、前記感光性樹脂パターンを形成する工程においては、現像後のベークを180℃以上で行うことが好ましい。

【0011】

本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

10

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

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

20

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

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

アクリル酸エステルは、 n 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 n 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルの n 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

30

以下、 n 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたアクリル酸エステルを置換アクリル酸エステルということがある。また、アクリル酸エステルと置換アクリル酸エステルとを包括して「（置換）アクリル酸エステル」ということがある。

「ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの n 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 n 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を有機基で置換したものの、 m 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンのベンゼン環に、水酸基以外の置換基が結合したものの、等が挙げられる。なお、 m 位（ n 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

40

ヒドロキシスチレンの n 位の水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 n 位の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ビニル安息香酸誘導体」とは、ビニル安息香酸の n 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念と

50

する。それらの誘導体としては、 n 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子を有機基で置換したものの、 m 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のベンゼン環に、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基が結合したものの、等が挙げられる。なお、 n 位 (n 位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの n 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

10

上記 n 位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基)等が挙げられる。

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

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

20

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、基板上に超薄膜の感光性樹脂パターンを形成することにより、煩雑な工程を経ることなく、相分離構造を含む構造体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の相分離構造を含む構造体の製造方法の実施形態例を説明する概略工程図である。

30

【図2】相分離構造を含む構造体をグラフォエピタキシーによって製造する方法を説明する概略工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

相分離構造を含む構造体の製造方法

本発明の相分離構造を含む構造体の製造方法は、基板上に、表面処理剤を含む中性化膜を形成する工程と、前記中性化膜の上に、感光性樹脂膜を形成し、露光し、現像してパターンを形成する工程と、前記パターン上に、前記パターン及び中性化膜を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を形成する工程と、当該パターン及び中性化膜上の、当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程と、を含む。

40

本発明の相分離構造を含む構造体の製造方法について、図面を参照しながら具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。

【0015】

[基板上に、表面処理剤を含む中性化膜を形成する工程]

まず、基板上に、表面処理剤を含む中性化膜を形成する。本発明においては、例えば図1に示すように、基板1上に、表面処理剤を含む中性化膜2を形成する。

【0016】

<基板>

50

基板 1 は、その表面上にブロックコポリマーを含む溶液を塗布し得るものであれば、その種類は特に限定されない。例えば、シリコン、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属、ガラス、酸化チタン、シリカ、マイカなどの無機物からなる基板、アクリル板、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂などの有機化合物からなる基板などが挙げられる。

また、本発明において用いられる基板 1 の大きさや形状は、特に限定されるものではない。基板 1 は必ずしも平滑な表面を有する必要はなく、様々な材質や形状の基板を適宜選択することができる。例えば、曲面を有する基板、表面が凹凸形状の平板、薄片状などの様々な形状のものまで多様に用いることができる。

【 0 0 1 7 】

また、基板 1 の表面には、無機系および / または有機系の膜が設けられていてもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜（無機 B A R C）が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜（有機 B A R C）が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

基板に中性化膜を形成する前に、基板 1 の表面を洗浄してもよい。基板 1 の表面を洗浄することにより、後の中性化膜形成工程が良好に行える場合がある。

洗浄処理としては、従来公知の方法を利用でき、例えば酸素プラズマ処理、水素プラズマ処理、オゾン酸化処理、酸アルカリ処理、化学修飾処理等が挙げられる。例えば、基板を硫酸 / 過酸化水素水溶液等の酸溶液に浸漬させた後、水洗し、乾燥させる。その後、当該基板の表面に、ブロックコポリマーを含む層を形成することができる。

【 0 0 1 9 】

< 表面処理剤を含む中性化膜形成工程 >

本発明においては、まず、基板を中性化处理する。なお、中性化处理とは、基板表面を、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有するように改変する処理をいう。中性化处理を行うことにより、相分離によって特定のポリマーからなる相のみが基板表面に接することを抑制することができる。このため、相分離によって基板表面に対して垂直方向に配向されたラメラ構造を形成させるためには、ブロックコポリマーを含む層を形成する前に、基板表面に、用いるブロックコポリマーの種類に応じた中性化膜を形成しておく。

【 0 0 2 0 】

具体的には、基板表面に、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有する表面処理剤を含む薄膜（中性化膜 2）を形成する。

このような中性化膜 2 としては、樹脂組成物からなる膜を用いることができる。表面処理剤として用いられる樹脂組成物は、ブロックコポリマーを構成するポリマーの種類に応じて、薄膜形成に用いられる従来公知の樹脂組成物の中から適宜選択することができる。表面処理剤として用いられる樹脂組成物は、熱重合性樹脂組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物やネガ型レジスト組成物等の感光性樹脂組成物であってもよい。

その他、化合物を表面処理剤とし、当該化合物を塗布して形成された非重合性膜を中性化膜としてもよい。例えば、フェネチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等を表面処理剤として形成されたシロキサン系有機単分子膜も、中性化膜として好適に用いることができる。

これらの表面処理剤からなる中性化膜 2 は、常法により形成することができる。

【 0 0 2 1 】

このような表面処理剤としては、例えば、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーの構成単位をいずれも含む樹脂組成物や、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーと親和性の高い構成単位をいずれも含む樹脂等が挙げられる。

例えば、後述する、P S - P M M A ブロックコポリマーを用いる場合には、表面処理剤として、P S と P M M A の両方を構成単位として含む樹脂組成物や、芳香環等の P S と親和性が高い部位と、極性の高い官能基等の P M M A と親和性の高い部位の両方を含む化合物又は組成物を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

PSとPMMAの両方を構成単位として含む樹脂組成物としては、例えば、PSとPMMAのランダムコポリマー、PSとPMMAの交互ポリマー（各モノマーが交互に共重合しているもの）等が挙げられる。

【0022】

また、PSと親和性が高い部位とPMMAと親和性の高い部位の両方を含む組成物としては、例えば、モノマーとして、少なくとも、芳香環を有するモノマーと極性の高い置換基を有するモノマーとを重合させて得られる樹脂組成物が挙げられる。芳香環を有するモノマーとしては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、及びこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアリアル基等を有するモノマーが挙げられる。また、極性の高い置換基を有するモノマーとしては、トリメトキシシリル基、トリクロロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等を有するモノマーが挙げられる。

10

その他、PSと親和性が高い部位とPMMAと親和性の高い部位の両方を含む化合物としては、フェネチルトリクロロシラン等のアリアル基と極性の高い置換基の両方を含む化合物や、アルキルシラン化合物等のアルキル基と極性の高い置換基の両方を含む化合物等が挙げられる。

また、本発明においては、後述するように、中性化膜の上に感光性樹脂からなるパターンを形成する。そこでパターンの密着性の観点から中性化膜は感光性樹脂組成物と近い極性であることがより好ましい。

20

【0023】

[中性化膜の上に、感光性樹脂膜を形成し、露光し、現像してパターンを形成する工程]

本発明においては、前記工程（基板上に、表面処理剤を含む中性化膜を形成する工程）を行った後に、中性化膜からなる層の表面に感光性樹脂膜を形成し、露光し、現像してパターンを形成する。

【0024】

具体的には、まず表面処理剤を含む中性化膜上に後述の感光性樹脂組成物をスピナーなどで塗布し、ベーク（ポストアプライベーク(PAB)）処理を、たとえば80~150の温度条件にて40~120秒間、好ましくは60~90秒間施して感光性樹脂膜を形成する。

30

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

次に、前記感光性樹脂膜を現像処理する。

【0025】

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

40

現像処理後、好ましくはリンス処理を行う。リンス処理は、アルカリ現像プロセスの場合は、純水を用いた水リンスが好ましく、溶剤現像プロセスの場合は、有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

【0026】

現像処理後またはリンス処理後、乾燥を行う。また、本発明においては、上記現像処理後にベーク処理（ポストベーク）を行うことが好ましい。このようにして、感光性樹脂パターンを得ることができる。本発明においては、現像後のベーク処理を180以上で行

50

うことが好ましく、190 以上で行うことがより好ましく、200 以上で行うことが特に好ましい。

【0027】

本発明においては、現像後のベーク処理を、例えば180 以上の高温で行うことにより、後述する、パターン及び中性化膜を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を形成する工程において、感光性樹脂パターンにブロックコポリマーを含む層の溶剤に対する耐性を付与することができると考えられる。

感光性樹脂パターンにブロックコポリマーを含む層の溶剤に対する耐性を付与することにより、感光性樹脂パターンの上部にもブロックコポリマーを塗布することが可能となり、さらに、感光性樹脂パターン上においてもブロックコポリマーを相分離させることが可能となると考えられる。

10

また、この高温でのベーク処理によって感光性樹脂パターンが適度にフローする。その結果、後述する、感光性樹脂パターン3の基板表面（若しくは中性化膜表面）からの高さ、および形状が最適なものとなり、感光性樹脂パターン3上にブロックコポリマーの相分離構造を形成することができると考えられる。

【0028】

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。前記感光性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EBまたはEUV用としての有用性が高い。

20

【0029】

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

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

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

30

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

フッ素系不活性液体の具体例としては、C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇等のフッ素系化合物を主成分とする液体等が挙げられ、沸点が70～180 のものが好ましく、80～160 のものがより好ましい。フッ素系不活性液体が上記範囲の沸点を有するものであると、露光終了後に、液浸に用いた媒体の除去を、簡便な方法で行えることから好ましい。

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

40

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

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

【0030】

50

アルカリ現像プロセスで現像処理に用いるアルカリ現像液としては、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液が挙げられる。

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

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

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、有機系現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

【0031】

現像処理は、公知の現像方法により実施することが可能であり、たとえば現像液中に支持体を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、支持体表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法(パドル法)、支持体表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している支持体上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法(ダイナミックディスペンス法)等が挙げられる。

【0032】

リンス液を用いたリンス処理(洗浄処理)は、公知のリンス方法により実施できる。該方法としては、たとえば一定速度で回転している支持体上にリンス液を塗出し続ける方法(回転塗布法)、リンス液中に支持体を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、支持体表面にリンス液を噴霧する方法(スプレー法)等が挙げられる。

【0033】

感光性樹脂パターン3の基板表面(若しくは中性化膜表面)からの高さは、感光性樹脂パターンを形成する感光性樹脂組成物を塗布して形成される感光性樹脂膜の膜厚によって適宜調整することが好ましい。

本発明においては、感光性樹脂パターン3の基板表面(若しくは中性化膜表面)からの高さは、22nm未満であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましく、15nm以下であることが特に好ましい。

本発明において、感光性樹脂パターン3の高さを上記の範囲とすることにより、感光性樹脂パターン3を後述のブロックコポリマーを含む層4で完全に被覆することができ、ブロックコポリマーを含む層4の厚さが中性化膜2上と感光性樹脂パターン3上とで共に所望の相分離構造を形成するために適した状態となることで、中性化膜上だけでなく、感光性樹脂パターン3上にもブロックコポリマーの相分離構造を形成することができると考えられる。

【0034】

感光性樹脂パターン3を形成する感光性樹脂組成物は、一般的に感光性樹脂パターンの形成に用いられる感光性樹脂組成物やその改変物の中から、ブロックコポリマーを構成するいずれかのポリマーと親和性を有するものを適宜選択して用いることができる。当該感光性樹脂組成物としては、露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する感光性樹脂組成物が挙げられる。感光性樹脂組成物についての詳細は後述する。

【0035】

[パターン上に、パターン及び中性化膜を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を形成する工程]

本発明においては、前記工程(中性化膜の上に、感光性樹脂膜を形成し、露光し、現像してパターンを形成する工程)を行った後に、パターン3上に、パターン3及び中性化膜2を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層4を形成する。

10

20

30

40

50

【0036】

具体的には、適当な有機溶剤に溶解させたブロックコポリマーを、スピナー等を用いて、感光性樹脂パターン3及び中性化膜2を被覆するように塗布する。

ブロックコポリマーを溶解させる有機溶剤については、後述する。

【0037】

基板表面に形成されるブロックコポリマーを含む層4の厚みは、ブロックコポリマーの分子量（ポリマー周期）に依存し、一般にポリマー周期の0.5～4.0倍の範囲で塗布する。

本発明においてブロックコポリマーを含む層4の厚さは、感光性樹脂パターン3を被覆しかつ、相分離が起こるために十分な厚みであればよく、該厚さの下限値としては、特に限定されないが、ナノ構造体の強度、ナノ構造体が形成された基板の均一性等を考慮すると、3nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがさらに好ましい。

また上限値としては特に限定されないが、中性化膜の影響が得られる程度の範囲であることが好ましい。

【0038】

<ブロックコポリマー>

・ブロックコポリマー

本発明においてブロックコポリマーとは、同種の構成単位のみが結合した部分構成成分（ブロック）が、複数結合した高分子である。ブロックコポリマーを構成するブロックの種類は、2種類であってもよく、3種類以上であってもよい。本発明においては、ブロックコポリマーを構成する複数種類のブロックは、相分離が起こる組み合わせであれば特に限定されるものではないが、互いに非相溶であるブロック同士の組み合わせであることが好ましい。また、ブロックコポリマーを構成する複数種類のブロック中の少なくとも1種類のブロックからなる相が、他の種類のブロックからなる相よりも、容易に選択的に除去可能な組み合わせであることが好ましい。

【0039】

ブロックコポリマーとしては、例えば、

・スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位のブロックと、（置換）アクリル酸エステルから誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；
 ・スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位のブロックと、シロキサン又はその誘導体から誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；
 ・アルキレンオキシドから誘導される構成単位のブロックと、（置換）アクリル酸エステルから誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー等が挙げられる。

【0040】

スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位、（置換）アクリル酸エステルから誘導される構成単位としては、前記同様である。

シロキサンの誘導体としては、例えば、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等が挙げられる。

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソプロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。

【0041】

なかでもブロックコポリマーとしては、スチレン又はその誘導体から誘導される構成単位のブロックと、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマーを用いることが好ましい。

具体的には、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート（PS-PMMA）ブロックコポリマー、ポリスチレン-ポリエチルメタクリレートブロックコポリマー、ポリスチレン-（ポリ-t-ブチルメタクリレート）ブロックコポリマー、ポリスチレン-ポリメタクリル酸ブロックコポリマー、ポリスチレン-ポリメチルアクリレートブロックコポリマー、ポリスチレン-ポリエチルアクリレートブロックコポリマー、ポリスチレン-（ポリ-

10

20

30

40

50

t - ブチルアクリレート) ブロックコポリマー、ポリスチレン - ポリアクリル酸ブロックコポリマー等が挙げられ、特に、P S - P M M A ブロックコポリマーを用いることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

ブロックコポリマーを構成する各ポリマーの質量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、相分離を起こすことが可能な大きさであれば特に限定されるものではないが、5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 が好ましく、5 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0 がより好ましく、5 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 がさらに好ましい。

またブロックコポリマーの分散度 (M_w / M_n) は 1 . 0 ~ 3 . 0 が好ましく、1 . 0 ~ 1 . 5 がより好ましく、1 . 0 ~ 1 . 2 がさらに好ましい。なお、 M_n は数平均分子量を示す。

10

【 0 0 4 3 】

ブロックコポリマーを含有する組成物には、上記ブロックコポリマー以外に、さらに、所望により、混和性のある添加剤、例えば中性化膜からなる層の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料、増感剤、塩基増殖剤、塩基性化合物等を適宜、添加含有させることができる。

【 0 0 4 4 】

・有機溶剤

ブロックコポリマーを含有する組成物は、上記ブロックコポリマーを有機溶剤に溶解して作製することができる。有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、樹脂を主成分とする膜組成物の溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種または 2 種以上適宜選択して用いることができる。

20

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

30

40

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

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、シクロヘキサノン、E L が好ましい。

また、P G M E A と極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比 (質量比) は、P G M E A と極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲内とすることが好ましい。たとえば極性溶剤として E L を配合する場合は、P G M E A : E L の質量比は、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2 である。また、極性溶剤として P G M E を配合する場合は、P G M E A : P G M E の質量比は、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好まし

50

くは2 : 8 ~ 8 : 2、さらに好ましくは3 : 7 ~ 7 : 3である。また、極性溶剤としてP G M Eおよびシクロヘキサノンを含む場合は、P G M E A : (P G M E + シクロヘキサノン) の質量比は、好ましくは1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは2 : 8 ~ 8 : 2、さらに好ましくは3 : 7 ~ 7 : 3である。

【 0 0 4 5 】

また、ブロックコポリマーを含有する組成物中の有機溶剤として、その他には、P G M E A、E L、または前記P G M E Aと極性溶剤との混合溶媒と、 ϵ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5とされる。

ブロックコポリマーを含有する組成物中の有機溶剤の使用量は特に限定されるものではなく、塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはブロックコポリマーの固形分濃度が0.2 ~ 70質量%、好ましくは0.2 ~ 50質量%の範囲内となる様に用いられる。

【 0 0 4 6 】

なお、以下において、ブロックコポリマーを構成するブロックのうち、後の任意工程で選択的に除去されないブロックをP_Aブロック、選択的に除去されるブロックをP_Bブロックという。例えば、P S - P M M Aブロックコポリマーを含む層を相分離した後、当該層に対して酸素プラズマ処理や水素プラズマ処理等を行うことにより、P M M Aからなる相が選択的に除去される。この場合、P SがP_Aブロックであり、P M M AがP_Bブロックである。

【 0 0 4 7 】

本発明において、選択的に除去される相(すなわち、P_Bブロックからなる相4 a)の形状や大きさは、ブロックコポリマーを構成する各ブロックの成分比や、ブロックコポリマーの分子量により規定される。例えば、ブロックコポリマー中に占めるP_Bブロックの体積当たりの成分比を比較的小さくすることにより、P_Aブロックからなる相1 3 b中にP_Bブロックからなる相4 aがシリンダー状に存在するシリンダー構造を形成させることができる。一方で、ブロックコポリマー中に占めるP_BブロックとP_Aブロックの体積当たりの成分比を同程度にすることにより、P_Aブロックからなる相4 bとP_Bブロックからなる相4 aとが交互に積層されたラメラ構造を形成させることができる。また、ブロックコポリマーの分子量を大きくすることにより、各相の大きさを大きくすることができる。

【 0 0 4 8 】

[パターン及び中性化膜上の、当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程]

本発明において、前記工程(パターン上に、パターン及び中性化膜を被覆するように、複数種類のポリマーが結合したブロックコポリマーを含む層を形成する工程)の後、パターン3及び中性化膜2上の、当該ブロックコポリマーを含む層4を相分離させる。

【 0 0 4 9 】

ブロックコポリマーを含む層4の相分離は、ブロックコポリマーを含む層4が形成された後に熱処理し、相分離構造を形成させる。熱処理の温度は、用いるブロックコポリマーを含む層のガラス転移温度以上であり、かつ熱分解温度未満で行うことが好ましい。例えば、ブロックコポリマーが、P S - P M M A (M w : 1 8 k - 1 8 k) の場合には、160 ~ 270 で30 ~ 3600秒間熱処理を行うことが好ましい。

また、熱処理は、窒素等の反応性の低いガス中で行われることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明においては、上記の熱処理により、ブロックコポリマーを含む層4を、図1に示すように、相4 aと相4 bとに相分離させた相分離構造を含む構造体を得ることができる。

本発明においては、図1に示すように、感光性樹脂パターン3及び中性化膜2上に相分離構造を形成することができる。

【 0 0 5 1 】

本発明においては、上記の工程を経ることにより、感光性樹脂パターンの向きに沿った相分離構造を含む構造体を得ることができる。即ち、本発明により、相分離構造の配向性が制御可能となると考えられる。

なお、物理的なガイドによって相分離パターンの配向性を制御するグラフィエピタキシーでは、図2に示すように相分離構造はガイドとガイドの間に形成されるため、ガイドの上部に相分離構造を形成することができないが、本発明においては感光性樹脂パターン上にも相分離構造を形成することができるため、所望の相分離構造を得ることが出来る。

【0052】

<任意工程>

本発明において、前記工程（パターン及び中性化膜上の、当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程）の後、前記ブロックコポリマーを含む層のうち、前記ブロックコポリマーを構成する複数種類のブロックのうちの少なくとも一種のブロックからなる相4aを選択的に除去することにより、パターンを形成してもよい。

具体的には、相分離構造を形成させた後の基板上的ブロックコポリマーを含む層のうち、 P_B ブロックからなる相中のブロックの少なくとも一部を選択的に除去（低分子量化）することにより、パターンを形成する方法が挙げられる。予め P_B ブロックの一部を選択的に除去することにより、現像液に対する溶解性を高められる結果、 P_B ブロックからなる相4aが P_A ブロックからなる相4bよりも選択的に除去しやすくなる。

【0053】

このような選択的除去処理は、 P_A ブロックに対しては影響せず、 P_B ブロックを分解除去し得る処理であれば、特に限定されるものではなく、樹脂膜の除去に用いられる手法の中から、 P_A ブロックと P_B ブロックの種類に応じて、適宜選択して行うことができる。また、基板表面に予め中性化膜が形成されている場合には、当該中性化膜も P_B ブロックからなる相と同様に除去される。このような除去処理としては、例えば、酸素プラズマ処理、オゾン処理、UV照射処理、熱分解処理、及び化学分解処理等が挙げられる。

【0054】

上記の様にしてブロックコポリマーからなる層の相分離によりパターン4bを形成させた基板は、そのまま使用することもできるが、さらに熱処理を行うことにより、基板上的高分子ナノ構造体の形状を変更することもできる。熱処理の温度は、用いるブロックコポリマーのガラス転移温度以上であり、かつ熱分解温度未満で行うことが好ましい。また、熱処理は、窒素等の反応性の低いガス中で行われることが好ましい。

【0055】

<感光性樹脂組成物>

本発明において、感光性樹脂組成物は、露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する感光性樹脂組成物であって、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)（以下「(A)成分」ともいう。）を含有していることが好ましい。

かかる感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜に対して選択的露光を行うと、露光部では酸が発生し、該酸の作用により(A)成分の現像液に対する溶解性が変化する一方で、未露光部では(A)成分の現像液に対する溶解性が変化しないため、露光部と未露光部との間で現像液に対する溶解性の差が生じる。そのため、該感光性樹脂膜を現像すると、当該感光性樹脂組成物がポジ型の場合は露光部が溶解除去されてポジ型の感光性樹脂パターンが形成され、当該感光性樹脂組成物がネガ型の場合は未露光部が溶解除去されてネガ型の感光性樹脂パターンが形成される。

本明細書においては、露光部が溶解除去されてポジ型感光性樹脂パターンを形成する感光性樹脂組成物をポジ型感光性樹脂組成物といい、未露光部が溶解除去されるネガ型感光性樹脂パターンを形成する感光性樹脂組成物をネガ型感光性樹脂組成物という。

本発明において、感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であってもよく、ネガ型感光性樹脂組成物であってもよい。

また、本発明において、感光性樹脂組成物は、感光性樹脂パターン形成時の現像処理に

10

20

30

40

50

アルカリ現像液を用いるアルカリ現像プロセス用であってもよく、該現像処理に有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いる溶剤現像プロセス用であってもよい。

【0056】

本発明において、感光性樹脂組成物は、露光により酸を発生する酸発生能を有するものであり、（A）成分が露光により酸を発生してもよく、（A）成分とは別に配合された添加剤成分が露光により酸を発生してもよい。

具体的には、本発明において、感光性樹脂組成物は、

（1）露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（以下「（B）成分」という。）を含有するものであってもよく；

（2）（A）成分が露光により酸を発生する成分であってもよく；

（3）（A）成分が露光により酸を発生する成分であり、かつ、さらに（B）成分を含有するものであってもよい。

すなわち、上記（2）及び（3）の場合、（A）成分は、「露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分」となる。（A）成分が露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分である場合、後述する（A1）成分が、露光により酸を発生し、かつ、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物であることが好ましい。このような高分子化合物としては、露光により酸を発生する構成単位を有する樹脂を用いることができる。露光により酸を発生する構成単位としては、公知のものを用いることができる。

本発明において、感光性樹脂組成物は、上記（1）の場合であることが特に好ましい。

【0057】

<（A）成分>

本発明において、「基材成分」とは、膜形成能を有する有機化合物であり、好ましくは分子量が500以上の有機化合物が用いられる。該有機化合物の分子量が500以上であることにより、膜形成能が向上し、加えて、ナノレベルの感光性樹脂パターンを形成しやすい。

基材成分として用いられる有機化合物は、非重合体と重合体とに大別される。

非重合体としては、通常、分子量が500以上4000未満のものが用いられる。以下、「低分子化合物」という場合は、分子量が500以上4000未満の非重合体を示す。

重合体としては、通常、分子量が1000以上のものが用いられる。以下、「樹脂」という場合は、分子量が1000以上の重合体を示す。

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

（A）成分としては、樹脂を用いてもよく、低分子化合物を用いてもよく、これらを併用してもよい。

（A）成分は、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大するものであってもよく、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少するものであってもよい。

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

【0058】

本発明において、（A）成分は、酸の作用により極性が増大する酸分解性基を含む構成単位（以下、「構成単位（a1）」ということがある。）、 $-SO_2-$ 含有環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、「構成単位（a2）」ということがある。）、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位（以下、「構成単位（a3）」ということがある。）、酸非解離性環式基を含む構成単位（以下、「構成単位（a4）」ということがある。）及びラクトン含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位（以下、「構成単位（a5）」ということがある。）を有する高分子化合物（A1）を含んでいることが好ましい。

【0059】

（構成単位（a1））

構成単位 (a 1) は、酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位である。

「酸分解性基」は、酸の作用により、当該酸分解性基の構造中の少なくとも一部の結合が開裂し得る酸分解性を有する基である。

酸の作用により極性が增大する酸分解性基としては、たとえば、酸の作用により分解して極性基を生じる基が挙げられる。

極性基としては、たとえばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホ基 (- S O ₃ H) 等が挙げられる。これらのなかでも、構造中に - O H を含有する極性基 (以下「O H 含有極性基」ということがある。) が好ましく、カルボキシ基または水酸基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

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

ここで「酸解離性基」とは、

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

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

酸分解性基を構成する酸解離性基は、当該酸解離性基の解離により生成する極性基よりも極性の低い基であることが必要で、これにより、酸の作用により該酸解離性基が解離した際に、該酸解離性基よりも極性の高い極性基が生じて極性が增大する。その結果、(A 1) 成分全体の極性が增大する。極性が增大することにより、相対的に、現像液に対する溶解性が変化し、現像液が有機系現像液の場合には溶解性が減少する。

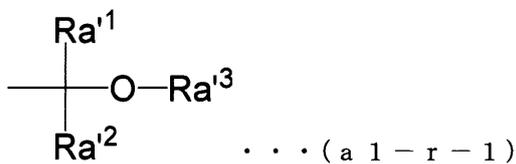
【 0 0 6 0 】

酸解離性基としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用のベース樹脂の酸解離性基として提案されているものを使用することができる。

上記極性基のうち、カルボキシ基または水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a 1 - r - 1) で表される酸解離性基 (以下、便宜上「アセタール型酸解離性基」ということがある) が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 】



[式中、R a ' ¹、R a ' ² は水素原子またはアルキル基、R a ' ³ は炭化水素基、R a ' ³ は、R a ' ¹、R a ' ² のいずれかと結合して環を形成してもよい。]

【 0 0 6 2 】

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

【 0 0 6 3 】

R a ' ³ の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基がより好ましく；直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1, 1 - ジメ

10

20

30

40

50

チルエチル基、1,1-ジエチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、2,2,2-ジメチルブチル基等が挙げられる。

【0064】

Ra³が環状の炭化水素基となる場合、脂肪族でも芳香族でもよく、また多環式であってもよく、単環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては炭素数3~8のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては炭素数7~12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

10

【0065】

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

該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いた基（アリアル基）；前記アリアル基の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリアルアルキル基）；等が挙げられる。前記アルキレン基（アリアルアルキル基中のアルキル鎖）の炭素数は、1~4であることが好ましく、1~2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

20

【0066】

Ra³が、Ra¹、Ra²のいずれかと結合して環を形成する場合、該環式基としては、4~7員環が好ましく、4~6員環がより好ましい。該環式基の具体例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

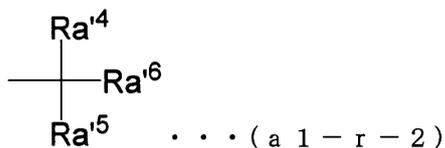
【0067】

上記極性基のうち、カルボキシ基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式(a1-r-2)で表される酸解離性基が挙げられる（下記式(a1-r-2)で表される酸解離性基のうち、アルキル基により構成されるものを、以下、便宜上「第3級アルキルエステル型酸解離性基」ということがある）。

30

【0068】

【化2】



40

[式中、Ra⁴~Ra⁶は炭化水素基であり、Ra⁵、Ra⁶は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0069】

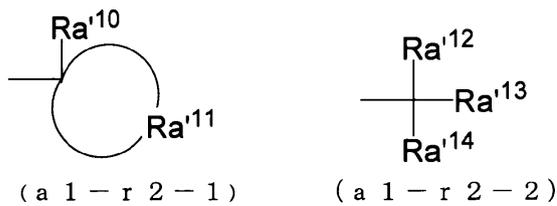
Ra⁴~Ra⁶の炭化水素基としては前記Ra³と同様のものが挙げられる。Ra⁴は炭素数1~5のアルキル基であることが好ましい。Ra⁵、Ra⁶が互いに結合して環を形成する場合、下記一般式(a1-r2-1)で表される基が挙げられる。

一方、Ra⁴~Ra⁶が互いに結合せず、独立した炭化水素基である場合、下記一般式(a1-r2-2)で表される基が挙げられる。

【0070】

50

【化3】



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

10

【0071】

式 (a 1 - r 2 - 1) 中、 Ra'^{10} の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基のアルキル基は、式 (a 1 - r - 1) における Ra'^3 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基が好ましい。式 (a 1 - r 2 - 1) 中、 Ra'^{11} が構成する脂肪族環式基は、式 (a 1 - r - 1) における Ra'^3 の環状のアルキル基として挙げた基が好ましい。

【0072】

式 (a 1 - r 2 - 2) 中、 Ra'^{12} 及び Ra'^{14} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、該アルキル基は、式 (a 1 - r - 1) における Ra'^3 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基として挙げた基がより好ましく、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状アルキル基であることがさらに好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

20

式 (a 1 - r 2 - 2) 中、 Ra'^{13} は、式 (a 1 - r - 1) における Ra'^3 の炭化水素基として例示された直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましい。これらの中でも、 Ra'^3 の環状のアルキル基として挙げられた基であることがより好ましい。

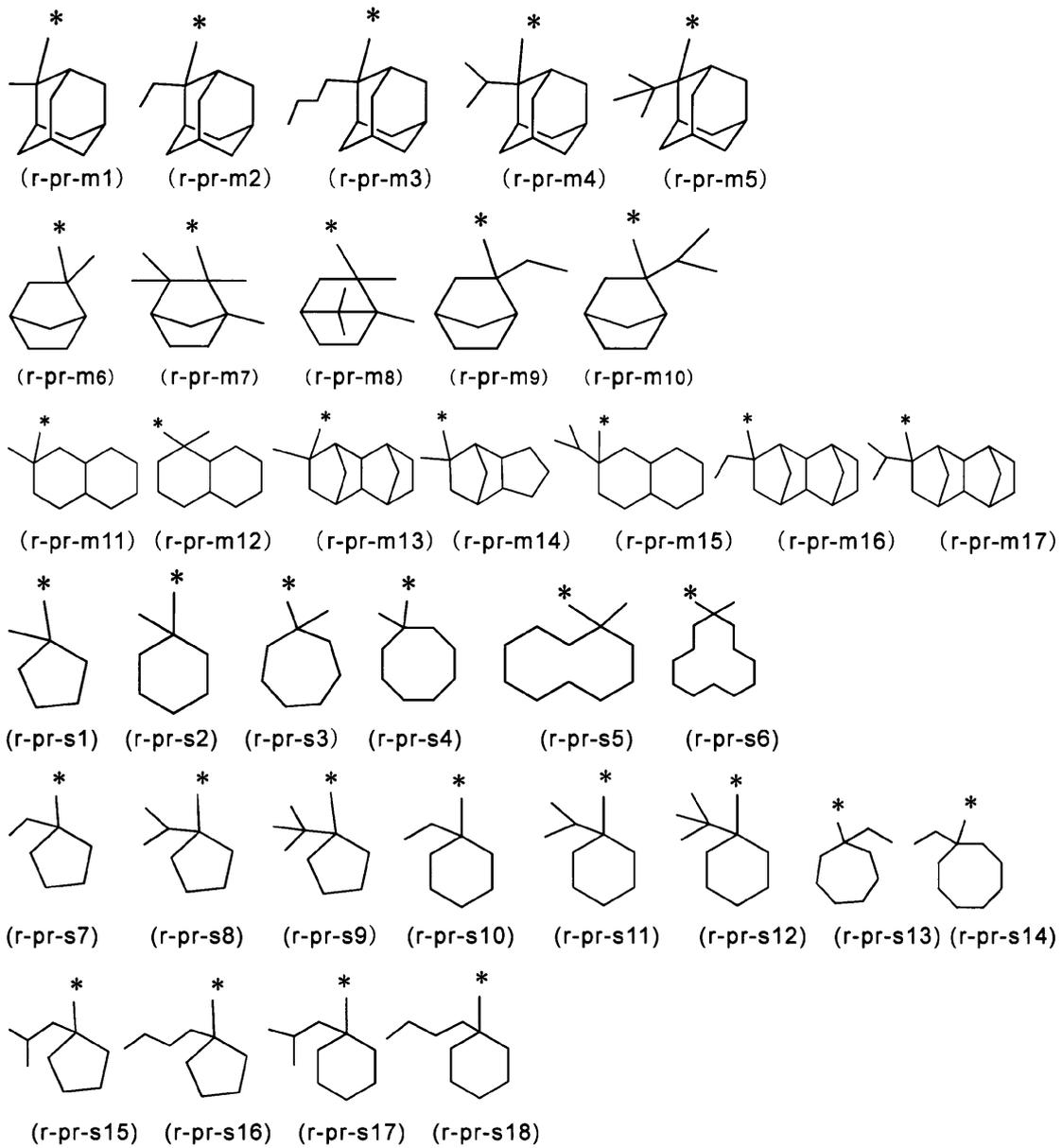
【0073】

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

30

【0074】

【化4】



10

20

30

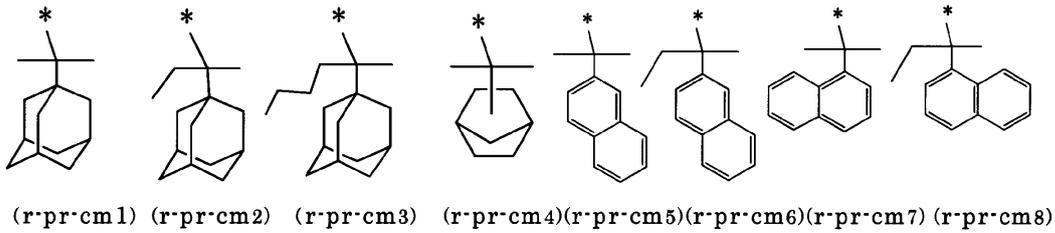
【0075】

前記式(a1-r2-2)の具体例を以下に挙げる。

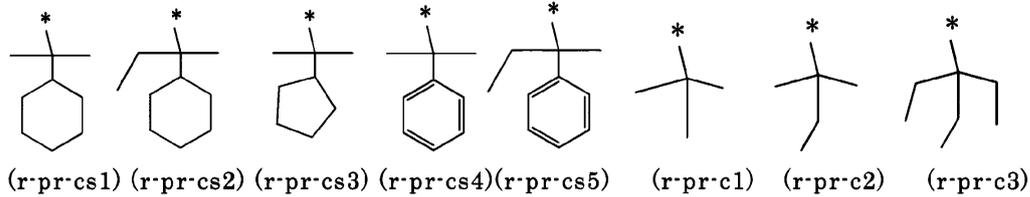
【0076】

40

【化5】



10



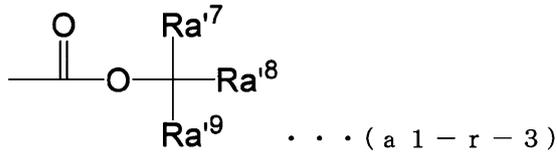
【0077】

また、上記極性基のうち水酸基を保護する酸解離性基としては、たとえば、下記一般式 (a1-r-3) で表される酸解離性基 (以下、便宜上「第3級アルキルオキシカルボニル酸解離性基」ということがある) が挙げられる。

20

【0078】

【化6】



[式中、 $\text{Ra}^{7'}$ ~ $\text{Ra}^{9'}$ はアルキル基を示す。]

30

【0079】

式 (a1-r-3) 中、 $\text{Ra}^{7'}$ ~ $\text{Ra}^{9'}$ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

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

【0080】

構成単位 (a1) としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって、酸の作用により極性が增大する酸分解性基を含む構成単位；ヒドロキシステレン若しくはヒドロキシステレン誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位；ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位の水酸基における水素原子の少なくとも一部が前記酸分解性基を含む置換基により保護された構成単位等が挙げられる。

40

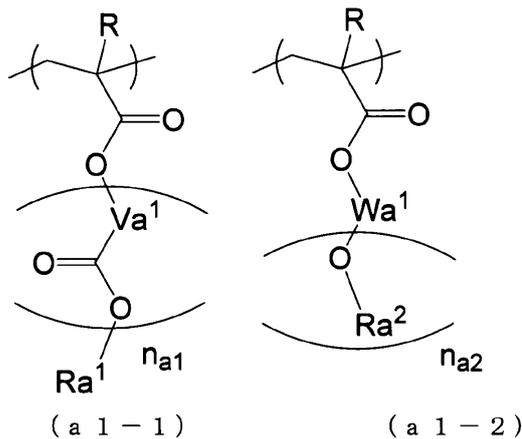
【0081】

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

構成単位 (a1) として、下記一般式 (a1-1) 又は (a1-2) で表される構成単位が好ましい。

【0082】

【化7】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基である。V a ¹ はエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、n_{a1} は 0 ~ 2 であり、

R a ¹ は上記式 (a 1 - r - 1) ~ (a 1 - r - 2) で表される酸解離性基である。

W a ¹ は n_{a2} + 1 価の炭化水素基であり、n_{a2} は 1 ~ 3 であり、

R a ² は上記式 (a 1 - r - 1) または (a 1 - r - 3) で表される酸解離性基である。]

20

【0083】

前記一般式 (a 1 - 1) 中、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

30

R としては、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

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

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

また V a ¹ としては上記 2 価の炭化水素基がエーテル結合、ウレタン結合、又はアミド結合を介して結合したものが挙げられる。

40

【0084】

前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 4 がさらに好ましく、1 ~ 3 が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基 [- C H ₂ -]、エチレン基 [- (C H ₂) ₂ -]、トリメチレン基 [- (C H ₂) ₃ -]、テトラメチレン基 [- (C H ₂) ₄ -]、ペンタメチレン基 [- (C H ₂) ₅ -] 等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、- C H (C H ₃) -、- C H (C H ₂ C H ₃) -、- C (C H ₃) ₂ -、- C (C

50

H_3) (CH_2CH_3) -、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$ -、 $-C(CH_2CH_3)_2$ - 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2$ -、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)$ -、 $-C(CH_3)_2CH_2$ -、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2$ -、 $-C(CH_2CH_3)_2$ - CH_2 - 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2$ -、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2$ - 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2$ -、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ - 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキル基が好ましい。

【0085】

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

10

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

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

20

【0086】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

前記 $V a^1$ における 2 価の炭化水素基としての芳香族炭化水素基は、炭素数が 3 ~ 30 であることが好ましく、5 ~ 30 であることがより好ましく、5 ~ 20 がさらに好ましく、6 ~ 15 が特に好ましく、6 ~ 10 が最も好ましい。ただし、該炭素数には、置換基における炭素数を含まないものとする。

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

30

該芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環から水素原子を 2 つ除いた基（アリーレン基）；前記芳香族炭化水素環から水素原子を 1 つ除いた基（アリール基）の水素原子の 1 つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、1 - ナフチルエチル基、2 - ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに 1 つ除いた基）；等が挙げられる。前記アルキレン基（アリールアルキル基中のアルキル鎖）の炭素数は、1 ~ 4 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。

40

【0087】

前記式 (a1 - 2) 中、 $W a^1$ における $n_{a_2} + 1$ 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。該脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味し、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基、或いは直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基と構造中に環を含む脂肪族炭化水素基とを組み合わせさせた基が挙げられ、具体的には、上述の式 (a1 - 1) の $V a^1$ と同じ基が挙げられる。

50

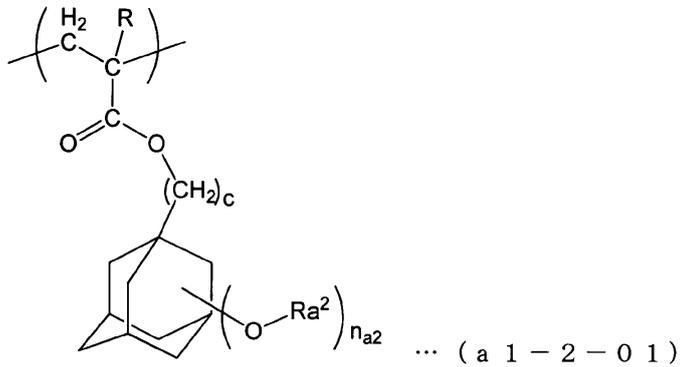
前記 $n_{a2} + 1$ 価は、2 ~ 4 価が好ましく、2 又は 3 価がより好ましい。

【0088】

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

【0089】

【化8】



【0090】

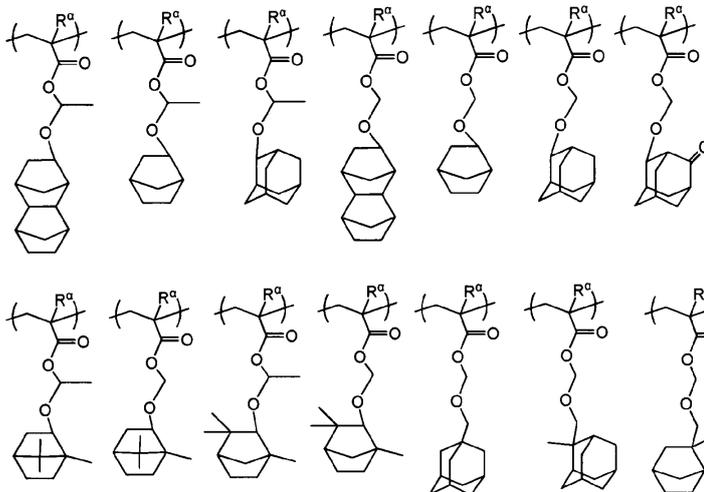
式 (a1 - 2 - 01) 中、 Ra^2 は上記式 (a1 - r - 1) または (a1 - r - 3) で表される酸解離性基である。 n_{a2} は 1 ~ 3 の整数であり、1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。 c は 0 ~ 3 の整数であり、0 又は 1 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。 R は前記と同じである。

20

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

【0091】

【化9】

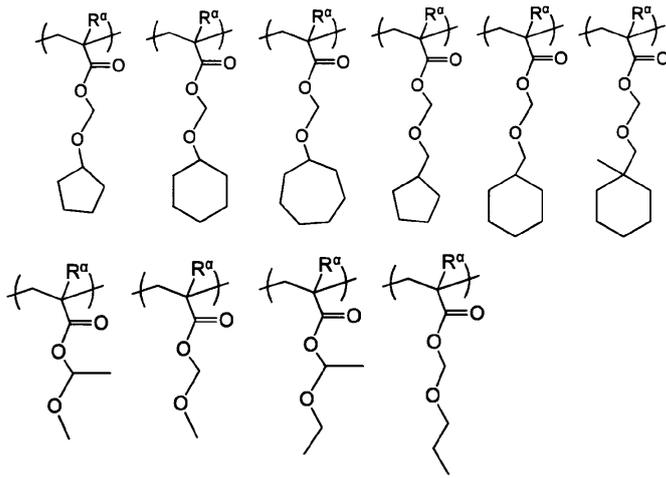


30

40

【0092】

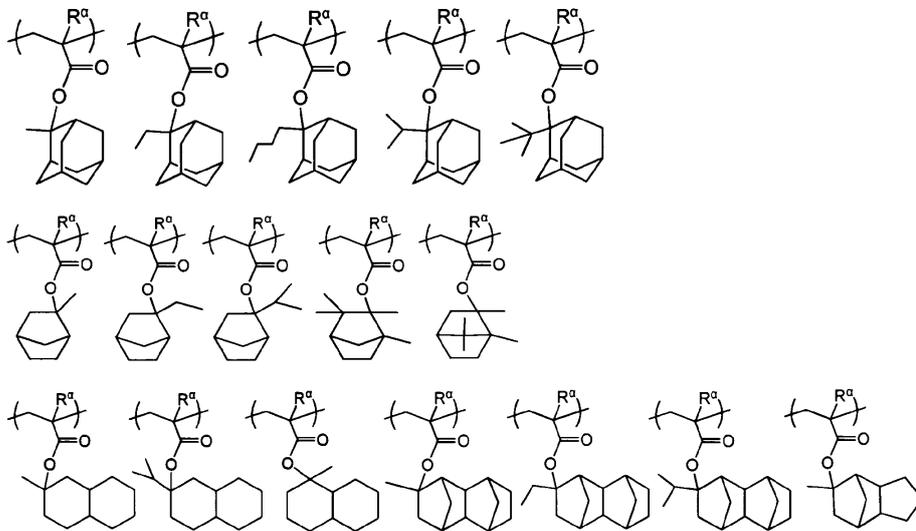
【化10】



10

【0093】

【化11】

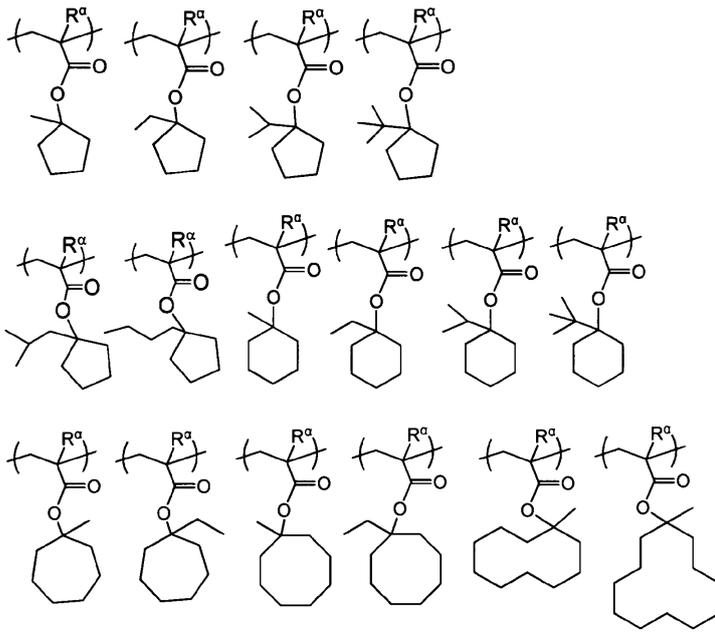


20

30

【0094】

【化 1 2】

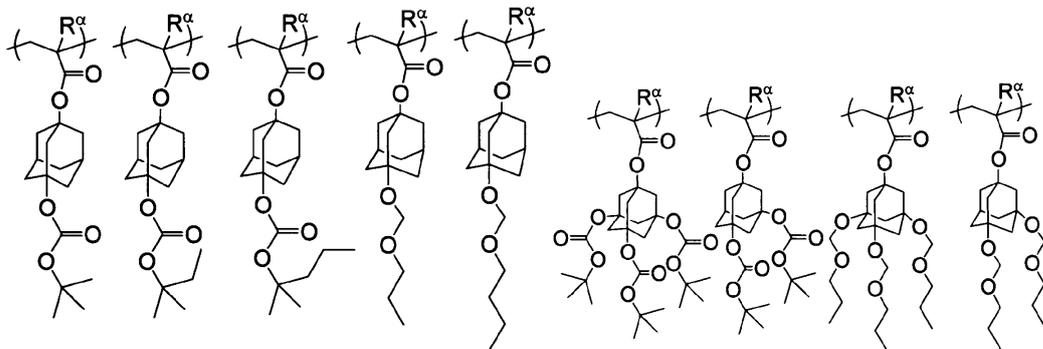


10

20

【 0 0 9 5】

【化 1 3】



30

【 0 0 9 6】

(A)成分中の構成単位(a1)の割合は、(A)成分を構成する全構成単位に対し、20~80モル%が好ましく、20~75モル%がより好ましく、25~70モル%がさらに好ましい。下限値以上とすることによって、感度、解像性、LWR等のリソグラフィ特性も向上する。また、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができる。

40

【 0 0 9 7】

(構成単位(a2))

構成単位(a2)は、 $-SO_2-$ 含有環式基を含む構成単位である。

構成単位(a2)の $-SO_2-$ 含有環式基は、(A1)成分を感光性樹脂膜の形成に用いた場合に、感光性樹脂膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。

本発明において、(A1)成分は、構成単位(a2)を有していることが好ましい。

なお、前記構成単位(a1)がその構造中に $-SO_2-$ 含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位(a2)にも該当するが、このような構成単位は構成単位(a1)に該当し、構成単位(a2)には該当しないものとする。

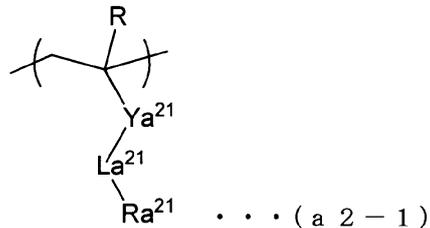
50

【0098】

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

【0099】

【化14】



10

[式中、R は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であり、Y a ²¹ は単結合または 2 価の連結基であり、L a ²¹ は - O - 、 - C O O - 、 - C O N (R ') - 、 - O C O - 、 - C O N H C O - 又は - C O N H C S - であり、R ' は水素原子またはメチル基を示す。ただし L a ²¹ が - O - の場合、Y a ²¹ は - C O - にはならない。R a ²¹ は - S O ₂ - 含有環式基である。]

【0100】

Y a ²¹ の 2 価の連結基としては特に限定されないが、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が好適なものとして挙げられる。

20

【0101】

(置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基)

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

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

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

30

【0102】

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

【0103】

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

40

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

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

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

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

50

しい。

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

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

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

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

10

【0104】

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

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

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

20

前記置換基としてのアルコキシ基、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基としては、前記環状の脂肪族炭化水素基が有する水素原子を置換する置換基として例示したものが挙げられる。

【0105】

(ヘテロ原子を含む 2 価の連結基)

ヘテロ原子を含む 2 価の連結基におけるヘテロ原子とは、炭素原子および水素原子以外の原子であり、たとえば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0106】

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

30

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

40

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

Y^{21} としては、直鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1 ~ 5 の直鎖状のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基またはエ

50

チレン基が特に好ましい。

Y^{22} としては、直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、エチレン基またはアルキルメチレン基がより好ましい。該アルキルメチレン基におけるアルキル基は、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

式 - $[Y^{21} - C(=O) - O]_m \cdot - Y^{22}$ - で表される基において、 m' は0～3の整数であり、0～2の整数であることが好ましく、0または1がより好ましく、1が特に好ましい。つまり、式 - $[Y^{21} - C(=O) - O]_m \cdot - Y^{22}$ - で表される基としては、式 - $Y^{21} - C(=O) - O - Y^{22}$ - で表される基が特に好ましい。なかでも、式 - $(CH_2)_a \cdot - C(=O) - O - (CH_2)_b \cdot$ - で表される基が好ましい。該式中、 a' は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。 b' は、1～10の整数であり、1～8の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

【0107】

本発明において、 $Y a^{21}$ としては、単結合、又はエステル結合 $[-C(=O) - O -]$ 、エーテル結合 $(-O-)$ 、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはこれらの組合せであることが好ましい。

【0108】

前記式 (a2-1) 中、 $R a^{21}$ は $-SO_2-$ 含有環式基である。

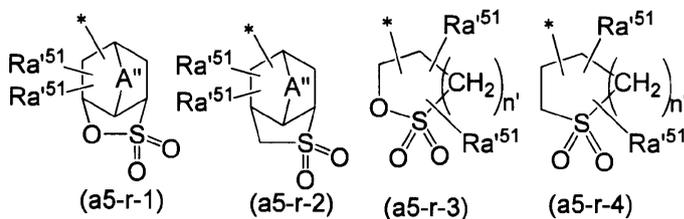
【0109】

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

R^1 における環状の炭化水素基としての $-SO_2-$ 含有環式基は、特に、その環骨格中に $-O-SO_2-$ を含む環式基、すなわち $-O-SO_2-$ 中の $-O-S-$ が環骨格の一部を形成するスルトン (sultone) 環を含有する環式基であることが好ましい。 $-SO_2-$ 含有環式基として、より具体的には、下記一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) で表される基が挙げられる。

【0110】

【化15】



[式中、 $R a^{51}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～5のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は0～2の整数である。]

【0111】

前記一般式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 中、 A'' は前記一般式 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 中の A'' と同様である。 $R a^{51}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒド

10

20

30

40

50

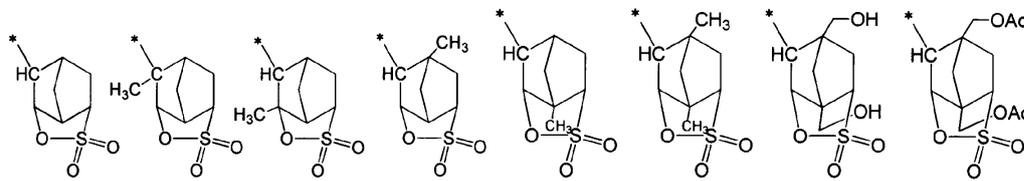
ロキシアルキル基としては、前記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) 中の R a ' 2 1 と同様である。

【 0 1 1 2 】

下記に一般式 (a 5 - r - 1) ~ (a 5 - r - 4) で表される基の具体例を挙げる。式中の「 A c 」は、アセチル基を示す。

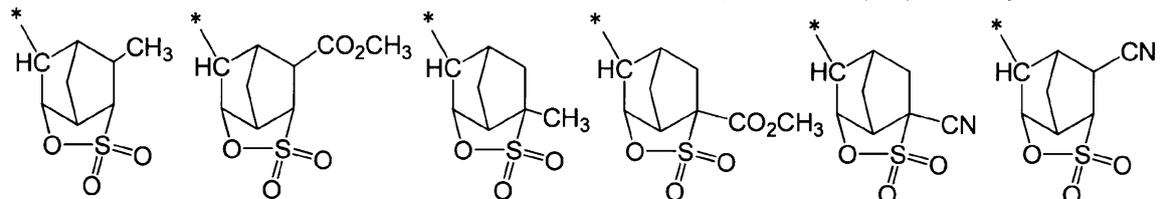
【 0 1 1 3 】

【 化 1 6 】



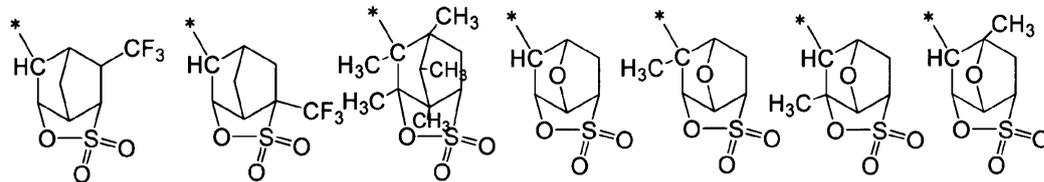
10

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



20

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

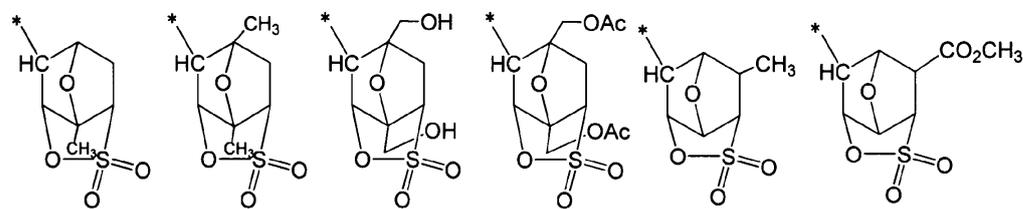


(r-sl-1-15) (r-sl-1-16) (r-sl-1-17) (r-sl-1-18) (r-sl-1-19) (r-sl-1-20) (r-sl-1-21)

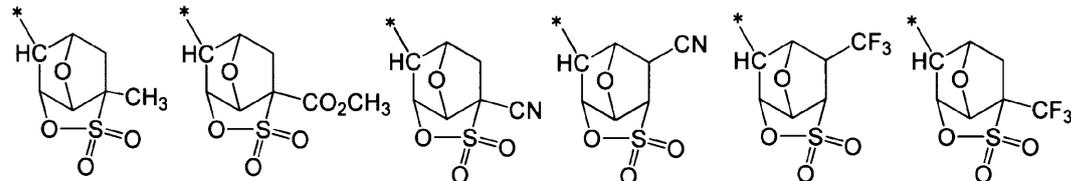
【 0 1 1 4 】

【 化 1 7 】

30



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

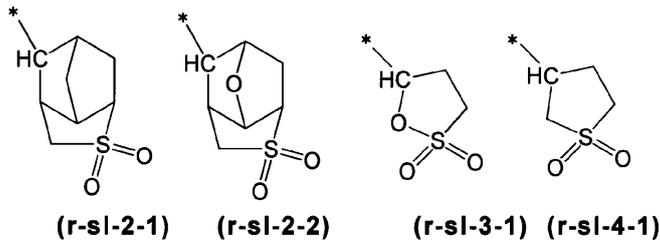


40

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

【 0 1 1 5 】

【化18】



10

【0116】

-SO₂-含有環式基としては、上記の中でも、前記一般式(a5-r-1)で表される基が好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)、(r-sl-1-18)、(r-sl-1-3-1)および(r-sl-4-1)のいずれかで表される基からなる群から選択される少なくとも一種を用いることがより好ましく、前記化学式(r-sl-1-1)で表される基が最も好ましい。

【0117】

(A1)成分が有する構成単位(a2)は1種でも2種以上でもよい。

(A1)成分が構成単位(a2)を有する場合、構成単位(a2)の割合は、当該(A1)成分を構成する全構成単位の合計に対し、1~80モル%であることが好ましく、5~70モル%であることがより好ましく、10~65モル%であることがさらに好ましく、10~60モル%が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位(a2)を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

20

【0118】

(構成単位(a3))

構成単位(a3)は、極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位(ただし、上述した構成単位(a1)、(a2)に該当するものを除く)である。

(A1)成分が構成単位(a3)を有することにより、(A)成分の親水性が高まり、解像性の向上に寄与すると考えられる。

30

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

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

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

40

【0119】

構成単位(a3)としては、極性基含有脂肪族炭化水素基を含むものであれば特に限定されることなく任意のものが使用可能である。

50

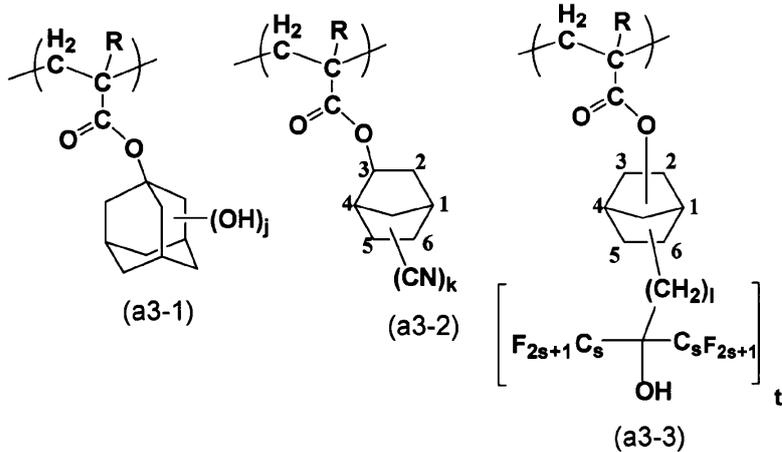
構成単位 (a 3) としては、位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよいアクリル酸エステルから誘導される構成単位であって極性基含有脂肪族炭化水素基を含む構成単位が好ましい。

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

【 0 1 2 0 】

【 化 1 9 】

10



20

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

【 0 1 2 1 】

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

30

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

【 0 1 2 2 】

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

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

40

【 0 1 2 3 】

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

(A 1) 成分中、構成単位 (a 3) の割合は、当該樹脂成分 (A 1) を構成する全構成単位の合計に対し、5 ~ 50 モル% であることが好ましく、5 ~ 40 モル% がより好ましく、5 ~ 25 モル% がさらに好ましい。

構成単位 (a 3) の割合を下限値以上とすることにより、構成単位 (a 3) を含有させることによる効果が充分に得られ、上限値以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとりやすくなる。

【 0 1 2 4 】

50

(構成単位 (a 4))

構成単位 (a 4) は、酸非解離性環式基を含む構成単位である。(A 1)成分が構成単位 (a 4) を有することにより、形成される感光性樹脂パターンのドライエッチング耐性が向上する。また、(A 1)成分の疎水性が高まる。疎水性の向上は、特に有機溶剤現象の場合に、解像性、感光性樹脂パターン形状等の向上に寄与すると考えられる。

構成単位 (a 4) における「酸非解離性環式基」は、露光により後述の (B) 成分から酸が発生した際に、該酸が作用しても解離することなくそのまま当該構成単位中に残る環式基である。

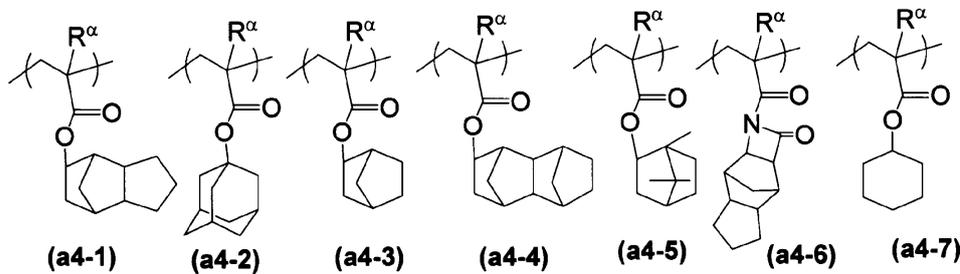
構成単位 (a 4) としては、例えば酸非解離性の脂肪族環式基を含むアクリル酸エステルから誘導される構成単位等が好ましい。該環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFエキシマレーザー用、KrFエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト組成物の樹脂成分に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

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

構成単位 (a 4) として、具体的には、下記一般式 (a 4 - 1) ~ (a 4 - 7) の構造のものを例示することができる。

【0125】

【化20】



[式中、R は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。]

【0126】

(A 1)成分が含有する構成単位 (a 4) は1種であってもよく2種以上であってもよい。

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

【0127】

(構成単位 (a 5))

構成単位 (a 5) は、ラクトン含有環式基又はカーボネート含有環式基を含む構成単位である。

構成単位 (a 5) のラクトン含有環式基又はカーボネート含有環式基は、(A 1)成分を感光性樹脂膜の形成に用いた場合に、感光性樹脂膜の基板への密着性を高めるうえで有効なものである。

なお、前記構成単位 (a 1) がその構造中にラクトン含有環式基又はカーボネート含有環式基を含むものである場合、該構成単位は構成単位 (a 5) にも該当するが、このような構成単位は構成単位 (a 1) に該当し、構成単位 (a 5) には該当しないものとする。

【 0 1 2 8 】

構成単位 (a 5) は、前記式 (a 2 - 1) 中の $R a^{21}$ がラクトン含有環式基又はカーボネート含有環式基である構成単位であることが好ましい。

【 0 1 2 9 】

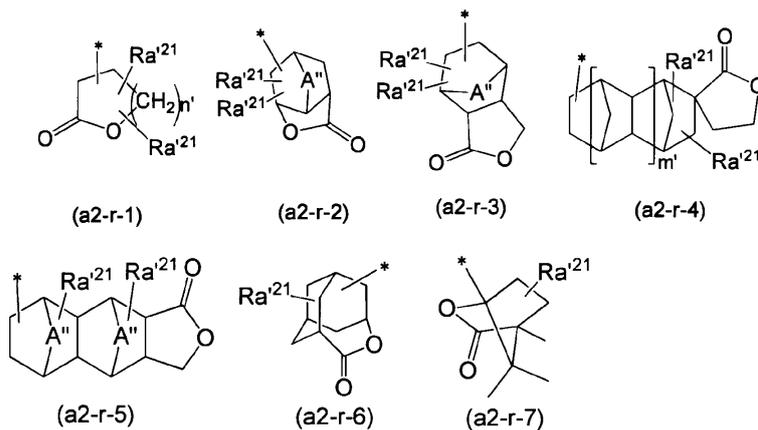
「ラクトン含有環式基」とは、その環骨格中に $-O-C(=O)-$ を含む環 (ラクトン環) を含有する環式基を示す。ラクトン環をひとつ目の環として数え、ラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。ラクトン含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

R^1 における環状の炭化水素基としてのラクトン含有環式基としては、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、下記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) で表される基が挙げられる。以下、「*」は結合手を表す。

10

【 0 1 3 0 】

【 化 2 1 】



20

[式中、 $R a^{21}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基またはシアノ基であり； R'' は水素原子またはアルキル基であり； A'' は酸素原子もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子であり、 n' は 0 ~ 2 の整数であり、 m' は 0 または 1 である。]

30

【 0 1 3 1 】

前記一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) 中、 A'' は、酸素原子 ($-O-$) もしくは硫黄原子 ($-S-$) を含んでもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、酸素原子または硫黄原子である。 A'' における炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等が挙げられる。該アルキレン基が酸素原子または硫黄原子を含む場合、その具体例としては、前記アルキレン基の末端または炭素原子間に $-O-$ または $-S-$ が介在する基が挙げられ、たとえば $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 等が挙げられる。 A'' としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または $-O-$ が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。 $R a^{21}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、 $-COOR''$ 、 $-OC(=O)R''$ 、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基である。

40

$R a^{21}$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。

$R a^{21}$ におけるアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。

該アルコキシ基は、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。具体的には、前記 $R a^{21}$ におけるアルキル基として挙げたアルキル基と酸素原子 ($-O-$) とが連結した基が挙げられる。

50

R a ' 2 1 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R a ' 2 1 におけるハロゲン化アルキル基としては、前記 R a ' 2 1 におけるアルキル基の水素原子の一部または全部が前記ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン化アルキル基としては、フッ素化アルキル基が好ましく、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

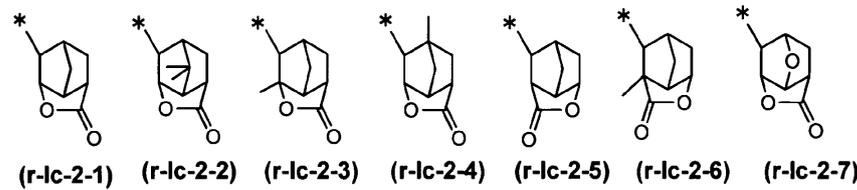
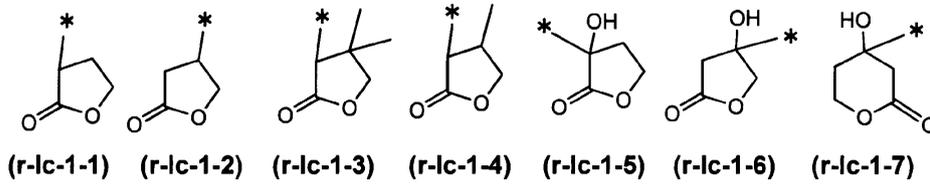
【 0 1 3 2 】

下記に一般式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) で表される基の具体例を挙げる。

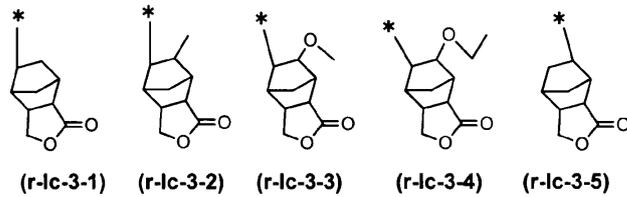
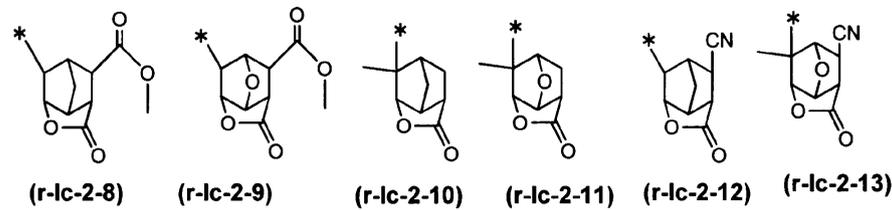
【 0 1 3 3 】

【 化 2 2 】

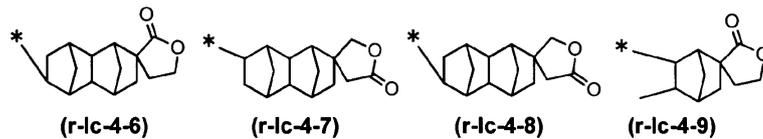
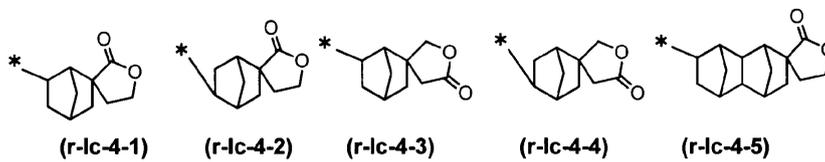
10



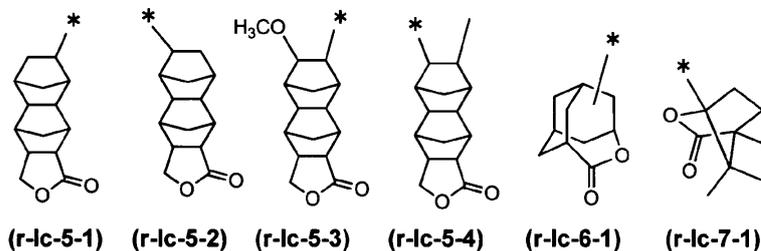
20



30



40



50

【0134】

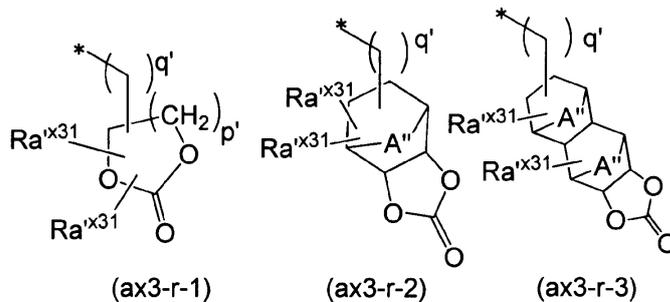
「カーボネート含有環式基」とは、その環骨格中に $-O-C(=O)-O-$ を含む環（カーボネート環）を含有する環式基を示す。カーボネート環をひとつ目の環として数え、カーボネート環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。カーボネート含有環式基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。

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

【0135】

【化23】

10



20

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

【0136】

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

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

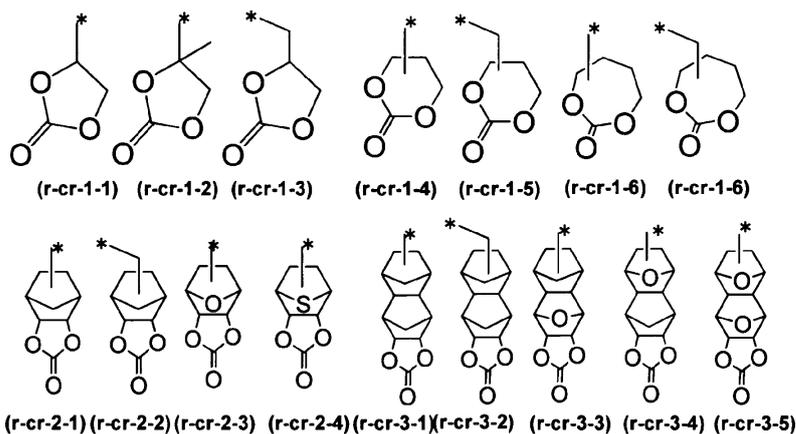
30

【0137】

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

【0138】

【化 2 4】



10

【 0 1 3 9】

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

【 0 1 4 0】

(A 1) 成分が有する構成単位 (a 5) は 1 種でも 2 種以上でもよい。

(A 1) 成分が構成単位 (a 5) を有する場合、構成単位 (a 5) の割合は、当該 (A 1) 成分を構成する全構成単位の合計に対し、 1 ~ 8 0 モル% であることが好ましく、 5 ~ 7 0 モル% であることがより好ましく、 1 0 ~ 6 5 モル% であることがさらに好ましく、 1 0 ~ 6 0 モル% が特に好ましい。下限値以上とすることにより構成単位 (a 5) を含有させることによる効果が十分に得られ、上限値以下とすることにより他の構成単位とのバランスをとることができ、 D O F、 C D U 等の種々のリソグラフィ特性及びパターン形状が良好となる。

20

【 0 1 4 1】

(A 1) 成分は、 (a 1)、 (a 2)、 (a 3)、 (a 4) 又は (a 5) のいずれかを有する共重合体であることが好ましく、構成単位 (a 1) 及び (a 2)、構成単位 (a 1)、 (a 2) 及び (a 5)、または構成単位 (a 1)、 (a 2)、 (a 3) 及び (a 5) を有する共重合体であることがより好ましい。

30

【 0 1 4 2】

本発明において、 (A 1) 成分の重量平均分子量 (M w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準) は、特に限定されるものではなく、 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 が好ましく、 1 5 0 0 ~ 3 0 0 0 0 がより好ましく、 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、感光性樹脂として用いるのに十分な感光性樹脂溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性や感光性樹脂パターン断面形状が良好である。

40

【 0 1 4 3】

(A 1) 成分は、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

基材成分 (A) 中の (A 1) 成分の割合は、基材成分 (A) の総質量に対し、 2 5 質量% 以上が好ましく、 5 0 質量% がより好ましく、 7 5 質量% がさらに好ましく、 1 0 0 質量% であってもよい。該割合が 2 5 質量% 以上であると、リソグラフィ特性がより向上する。

【 0 1 4 4】

本発明の感光性樹脂組成物において、 (A) 成分は、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物中、 (A) 成分の含有量は、形成しようとする感光性樹脂膜

50

厚等に応じて調整すればよい。

【 0 1 4 5 】

< 酸発生剤成分 ; (B) 成分 >

本発明の感光性樹脂組成物は、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) (以下、 (B) 成分という。) を含有していてもよい。 (B) 成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。

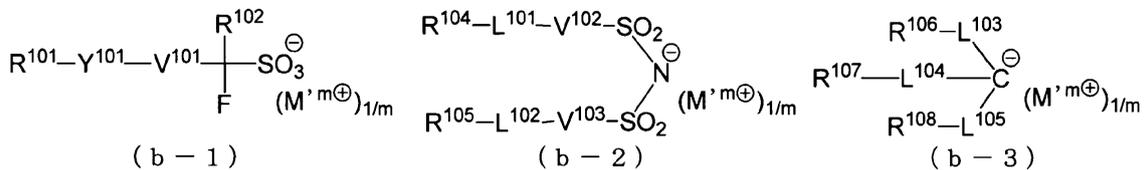
このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ (ビススルホニル) ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが挙げられる。なかでも、オニウム塩系酸発生剤を用いるのが好ましい。

【 0 1 4 6 】

オニウム塩系酸発生剤としては、例えば、下記の一般式 (b - 1) で表される化合物 (以下「 (b - 1) 成分」ともいう)、一般式 (b - 2) で表される化合物 (以下「 (b - 2) 成分」ともいう)、又は一般式 (b - 3) で表される化合物 (以下「 (b - 3) 成分」ともいう) を用いることができる。

【 0 1 4 7 】

【 化 2 5 】



[式中、 R^{101} 、 $R^{104} \sim R^{108}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。 $R^{106} \sim R^{107}$ のいずれか 2 つは、相互に結合して環を形成していてもよい。 R^{102} はフッ素原子または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基である。 Y^{101} は単結合または酸素原子を含む 2 価の連結基である。 $V^{101} \sim V^{103}$ はそれぞれ独立に単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基である。 $L^{101} \sim L^{102}$ はそれぞれ独立に単結合または酸素原子である。 $L^{103} \sim L^{105}$ はそれぞれ独立に単結合、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ である。 $M'^{m\oplus}$ は m 価の有機カチオンである (前記式 (b 1 - 1) の化合物におけるカチオンを除く)。]

【 0 1 4 8 】

{ アニオン部 }

・ (b - 1) 成分のアニオン部

式 (b - 1) 中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。

【 0 1 4 9 】

(置換基を有していてもよい環式基)

前記環式基は、環状の炭化水素基であることが好ましく、該環状の炭化水素基は、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基であってもよい。

R^{101} における芳香族炭化水素基は、前記式 (a 1 - 1) の $V a^1$ における 2 価の芳香族炭化水素基で挙げた芳香族炭化水素環、または 2 以上の芳香環を含む芳香族化合物か

10

20

30

40

50

ら水素原子を1つ除いたアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

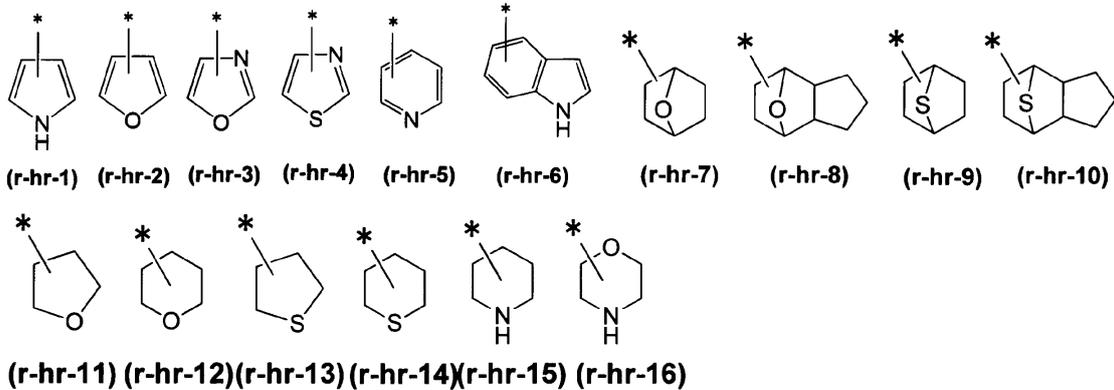
R¹⁰¹における環状の脂肪族炭化水素基は、前記式(a1-1)のVa¹における2価の脂肪族炭化水素基で挙げたモノシクロアルカンまたはポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基が挙げられ、アダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。

また、R¹⁰¹における環状の炭化水素基は、複素環等のようにヘテロ原子を含んでもよく、具体的には上記一般式(a2-r-1)~(a2-r-7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5-r-1)~(a5-r-4)でそれぞれ表される-SO₂-含有環式基、その他以下に挙げる複素環式基が挙げられる。

【0150】

【化26】

10



20

【0151】

R¹⁰¹の環状の炭化水素基における置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

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

30

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

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

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

【0152】

(置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基)

40

R¹⁰¹の鎖状のアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよい。

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

分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数が3~20であることが好ましく、3~15であることがより好ましく、3~10が最も好ましい。具体的には、例えば、1-メチルエ

50

チル基、1 - メチルプロピル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、1 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、4 - メチルペンチル基などが挙げられる。

【0153】

(置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基)

R^{101} の鎖状のアルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、炭素数が2 ~ 10であることが好ましく、2 ~ 5がより好ましく、2 ~ 4がさらに好ましく、3が特に好ましい。直鎖状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、ブチニル基などが挙げられる。分岐鎖状のアルケニル基としては、例えば、1 - メチルプロペニル基、2 - メチルプロペニル基などが挙げられる。

10

鎖状のアルケニル基としては、上記の中でも、特にプロペニル基が好ましい。

【0154】

R^{101} の鎖状のアルキル基またはアルケニル基における置換基としては、たとえば、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、上記 R^{101} における環式基等が挙げられる。

【0155】

なかでも、 R^{101} は、置換基を有していてもよい環式基が好ましく、置換基を有していてもよい環状の炭化水素基であることがより好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基、前記式(a2 - r - 1) ~ (a2 - r - 7)でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、上記一般式(a5 - r - 1) ~ (a5 - r - 4)でそれぞれ表される - SO₂ - 含有環式基などが好ましい。

20

【0156】

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

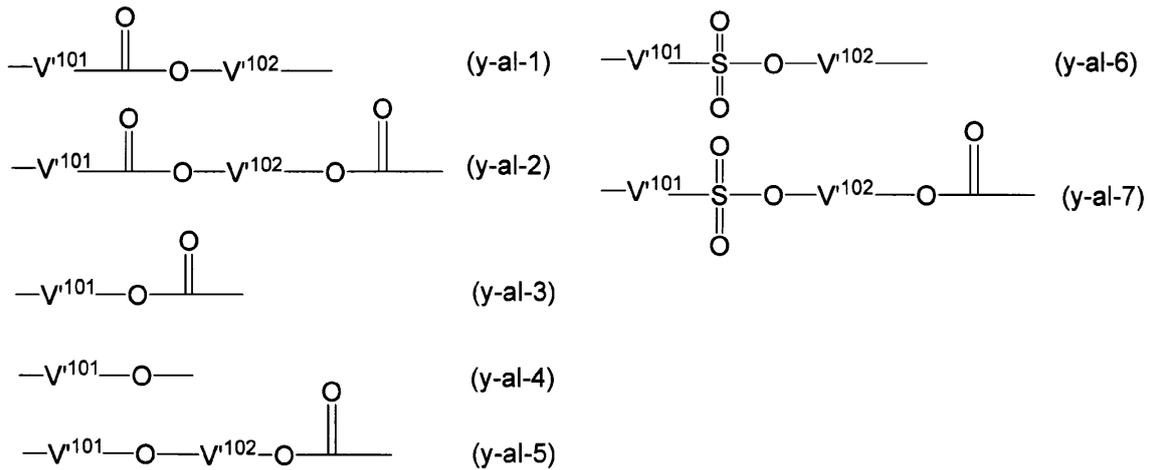
Y^{101} が酸素原子を含む2価の連結基である場合、該 Y^{101} は、酸素原子以外の原子を含有してもよい。酸素原子以外の原子としては、たとえば炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

酸素原子を含む2価の連結基としては、たとえば、酸素原子(エーテル結合: - O -)、エステル結合(- C(=O) - O -)、オキシカルボニル基(- O - C(=O) -)、アミド結合(- C(=O) - NH -)、カルボニル基(- C(=O) -)、カーボネート結合(- O - C(=O) - O -)等の非炭化水素系の酸素原子含有連結基; 該非炭化水素系の酸素原子含有連結基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。当該組み合わせに、さらにスルホニル基(- SO₂ -)が連結されていてもよい。当該組み合わせとしては、たとえば下記式(y - a1 - 1) ~ (y - a1 - 7)でそれぞれ表される連結基が挙げられる。

30

【0157】

【化 2 7】



10

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

【 0 1 5 8 】

V^{102} における 2 価の飽和炭化水素基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基であることが好ましい。

20

【 0 1 5 9 】

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

V^{101} および V^{102} におけるアルキレン基として、具体的には、メチレン基 [-CH₂-] ; -CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂- 等のアルキルメチレン基 ; エチレン基 [-CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂CH₂-、-CH(CH₂CH₃)CH₂- 等のアルキルエチレン基 ; トリメチレン基 (n - プロピレン基) [-CH₂CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂- 等のアルキルトリメチレン基 ; テトラメチレン基 [-CH₂CH₂CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 等のアルキルテトラメチレン基 ; ペンタメチレン基 [-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-] 等が挙げられる。

30

また、 V^{101} 又は V^{102} における前記アルキレン基における一部のメチレン基が、炭素数 5 ~ 10 の 2 価の脂肪族環式基で置換されていてもよい。当該脂肪族環式基は、前記式 (a 1 - r - 1) 中の $R a^{3}$ の環状の脂肪族炭化水素基から水素原子をさらに 1 つ除いた 2 価の基が好ましく、シクロヘキシレン基、1, 5 - アダマンチレン基または 2, 6 - アダマンチレン基がより好ましい。

40

【 0 1 6 0 】

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

【 0 1 6 1 】

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

50

【 0 1 6 2 】

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

【 0 1 6 3 】

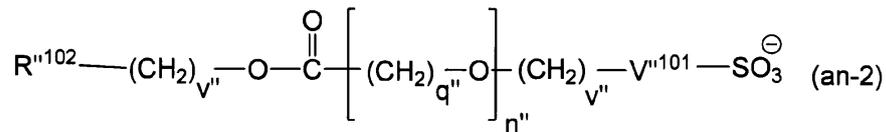
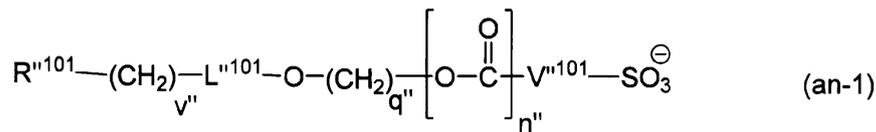
(b - 1) 成分のアニオン部の具体例としては、たとえば、

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

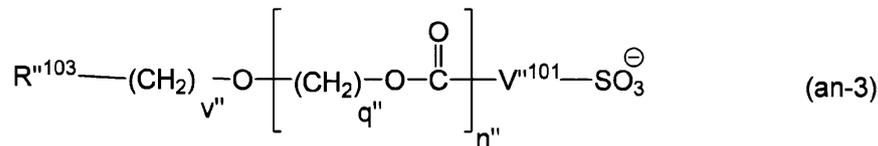
10

【 0 1 6 4 】

【 化 2 8 】



20



[式中、 R^{101} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (r - h r - 1) ~ (r - h r - 6) でそれぞれ表される基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基であり； R^{102} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、前記式 (a 2 - r - 1) ~ (a 2 - r - 7) でそれぞれ表されるラクトン含有環式基、又は前記一般式 (a 5 - r - 1) ~ (a 5 - r - 4) でそれぞれ表される - S O ₂ - 含有環式基であり； R^{103} は、置換基を有していてもよい芳香族環式基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり； V^{101} は、フッ素化アルキレン基であり； L^{101} は、- C (= O) - 又は - S O ₂ - であり； v'' はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数であり、 q'' はそれぞれ独立に 1 ~ 2 0 の整数であり、 n'' は 0 または 1 である。]

30

【 0 1 6 5 】

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

40

【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】

R^{101} における置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基は、前記 R^{101} における鎖状のアルキル基として例示した基であることが好ましい。 R^{103} における置換

50

基を有していてもよい鎖状のアルケニル基は、前記 R^{101} における鎖状のアルケニル基として例示した基であることが好ましい。 V^{101} は、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のフッ素化アルキレン基であり、特に好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ である。

【0168】

・(b-2)成分のアニオン部

式(b-2)中、 R^{104} 、 R^{105} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、それぞれ、式(b-1)中の R^{101} と同様のものが挙げられる。ただし、 R^{104} 、 R^{105} は、相互に結合して環を形成していてもよい。

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

該鎖状のアルキル基の炭素数は 1 ~ 10 であることが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 7、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、感光性樹脂溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。また、 R^{104} 、 R^{105} の鎖状のアルキル基においては、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。前記鎖状のアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70 ~ 100%、さらに好ましくは90 ~ 100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。

式(b-2)中、 V^{102} 、 V^{103} は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、またはフッ素化アルキレン基であり、それぞれ、式(b-1)中の V^{101} と同様のものが挙げられる。

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

【0169】

・(b-3)成分のアニオン部

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

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

【0170】

{カチオン部}

式(b-1)、(b-2)及び(b-3)中、 M^{m+} は、前記式(b1-1)の化合物におけるカチオン以外の m 価の有機カチオンであり、なかでもスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンであることが好ましく、下記的一般式(ca-1) ~ (ca-4) でそれぞれ表されるカチオンが特に好ましい。

【0171】

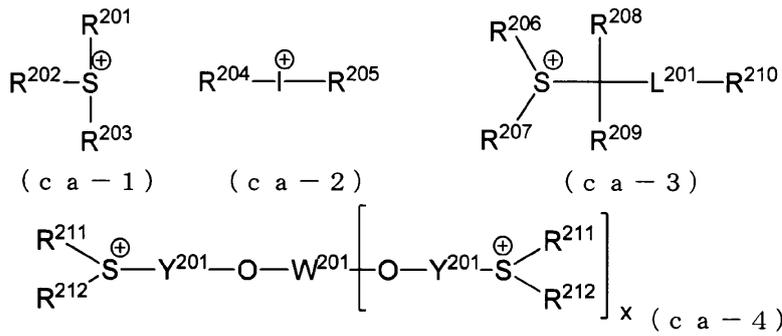
10

20

30

40

【化29】



10

[式中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基またはアルケニル基を表し、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{206} \sim \text{R}^{207}$ 、 $\text{R}^{211} \sim \text{R}^{212}$ は、相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成してもよい。 $\text{R}^{208} \sim \text{R}^{209}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^{210} は置換基を有していてもよいアリール基、アルキル基、アルケニル基、又は $-\text{SO}_2-$ 含有環式基であり、 L^{201} は $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ を表し、 Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基またはアルケニレン基を表し、 x は1または2であり、 W^{201} は $(x+1)$ 価の連結基を表す。]

20

【0172】

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

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

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

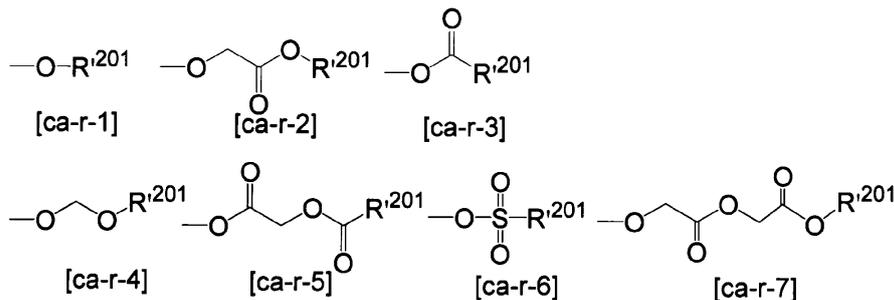
$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ 、および $\text{R}^{210} \sim \text{R}^{212}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、アリーレン基、アリーレンチオ基、下記式 $(\text{ca-r-1}) \sim (\text{ca-r-7})$ でそれぞれ表される基が挙げられる。

30

置換基としてのアリーレンチオ基におけるアリール基としては、 R^{101} で挙げたものと同様であり、具体的にフェニルチオ基又はビフェニルチオ基が挙げられる。

【0173】

【化30】



40

[式中、 R^{201} はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい環式基、鎖

50

状のアルキル基、または鎖状のアルケニル基である。]

【0174】

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

【0175】

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

10

【0176】

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

20

【0177】

R^{210} は、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、又は置換基を有していてもよい $-SO_2-$ 含有環式基である。

R^{210} におけるアリール基としては、炭素数 6~20 の無置換のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

R^{210} におけるアルキル基としては、鎖状又は環状のアルキル基であって、炭素数 1~30 のものが好ましい。

30

R^{210} におけるアルケニル基としては、炭素数が 2~10 であることが好ましい。

R^{210} における、置換基を有していてもよい $-SO_2-$ 含有環式基としては、上記一般式 (a2-1) 中の R^{a21} の「 $-SO_2-$ 含有環式基」と同様のものが挙げられ、上記一般式 (a5-r-1) で表される基が好ましい。

【0178】

Y^{201} は、それぞれ独立に、アリーレン基、アルキレン基又はアルケニレン基を表す。

Y^{201} におけるアリーレン基は、上記式 (b-1) 中の R^{101} における芳香族炭化水素基として例示したアリール基から水素原子を 1 つ除いた基が挙げられる。

Y^{201} におけるアルキレン基、アルケニレン基は、上記一般式 (a1-1) 中の V^{a1} における 2 価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

40

【0179】

前記式 (ca-4) 中、 x は、1 または 2 である。

W^{201} は、 $(x+1)$ 価、すなわち 2 価または 3 価の連結基である。

W^{201} における 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基が好ましく、前記一般式 (a2-1) における Y^{a21} と同様の炭化水素基が例示できる。 W^{201} における 2 価の連結基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、環状であることが好ましい。なかでも、アリーレン基の両端に 2 個のカルボニル基が組み合わせられた基が好ましい。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が特に好ましい。

W^{201} における 3 価の連結基としては、前記 W^{201} における 2 価の連結基から水素

50

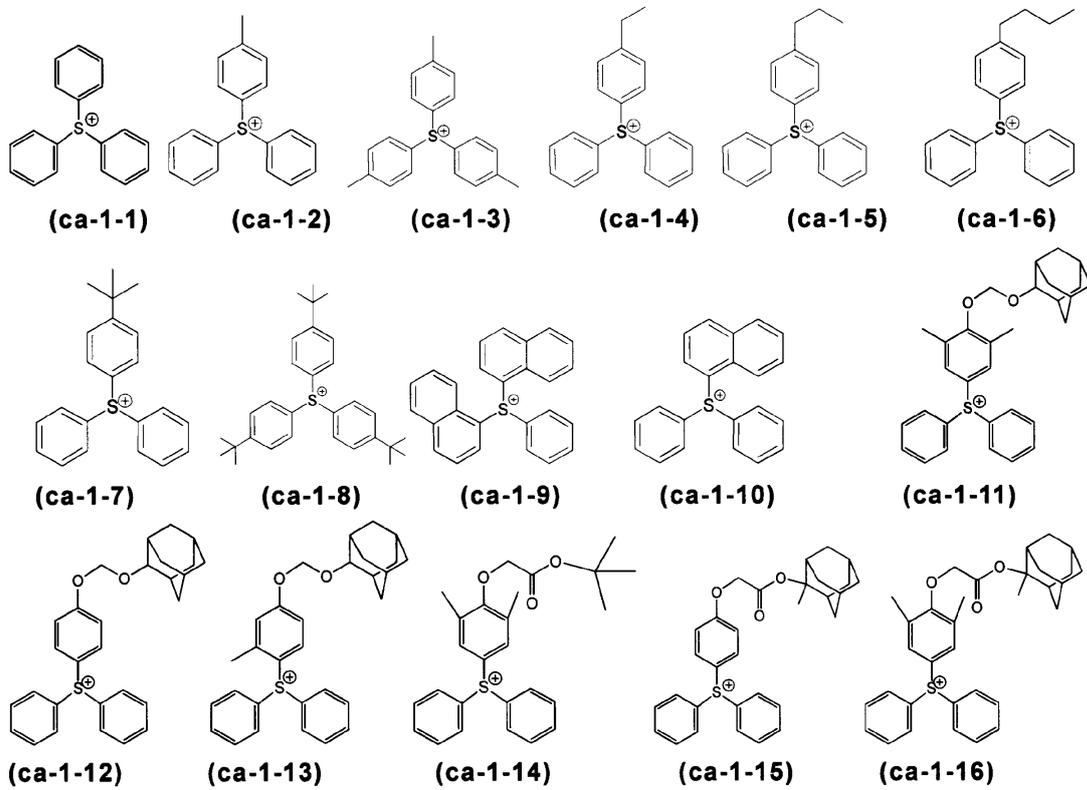
原子を1個除いた基、前記2価の連結基にさらに前記2価の連結基が結合した基などが挙げられる。W²⁰¹における3価の連結基としては、アリーレン基に2個のカルボニル基が結合した基が好ましい。

【0180】

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

【0181】

【化31】



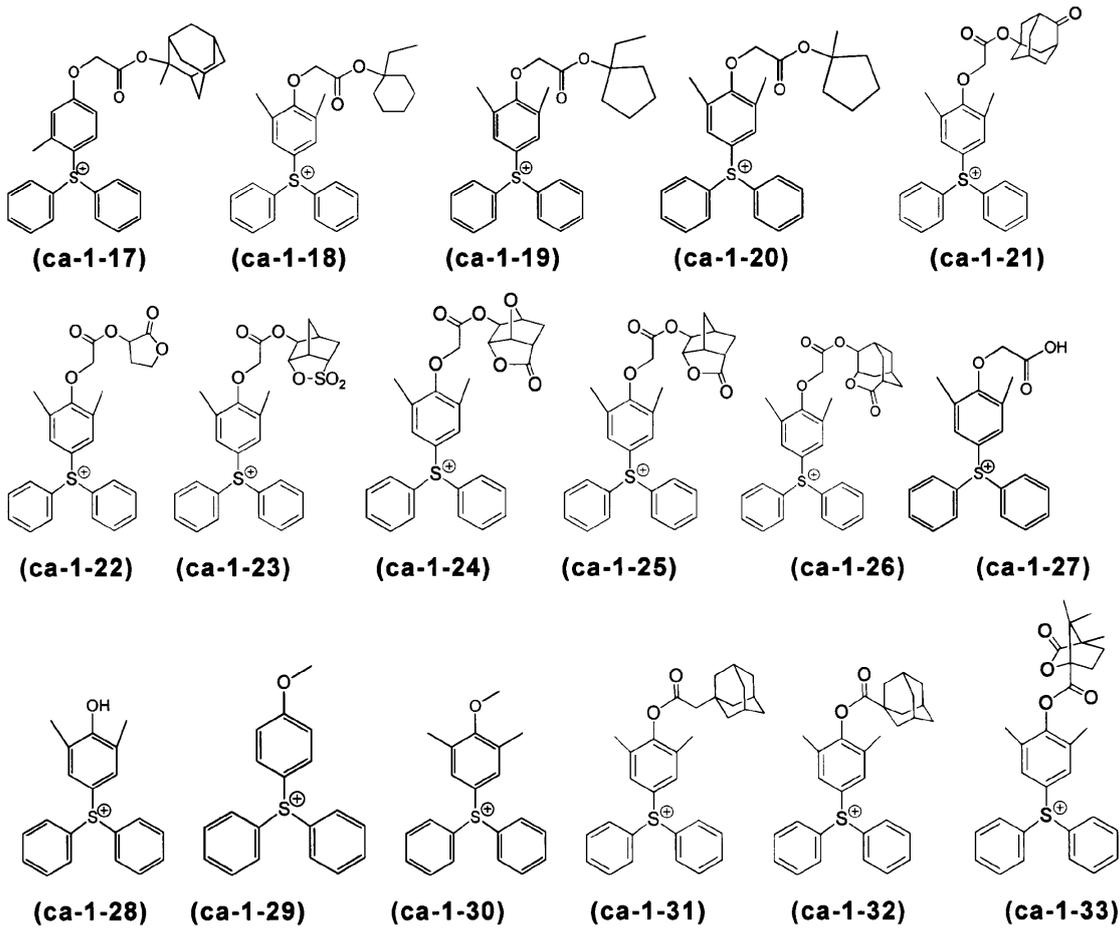
10

20

30

【0182】

【化 3 2】



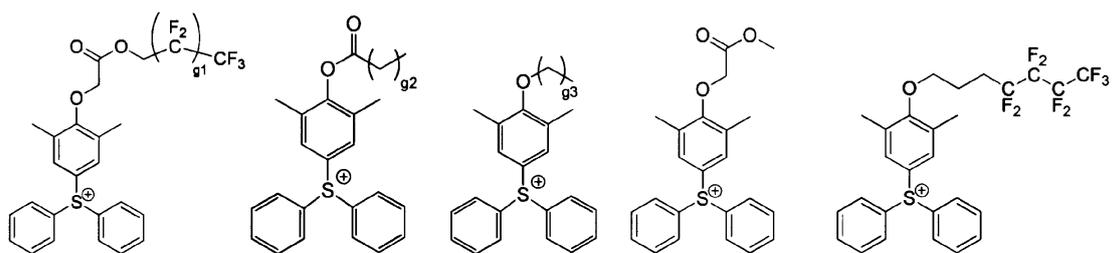
10

20

【 0 1 8 3 】

30

【化 3 3】



(ca-1-34)

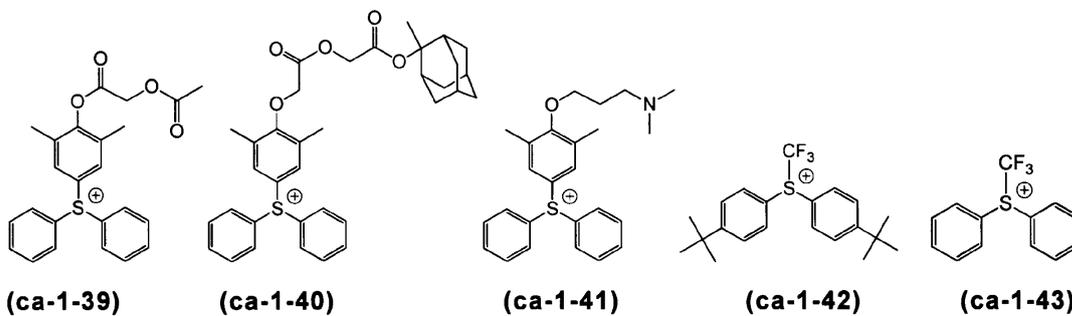
(ca-1-35)

(ca-1-36)

(ca-1-37)

(ca-1-38)

10



(ca-1-39)

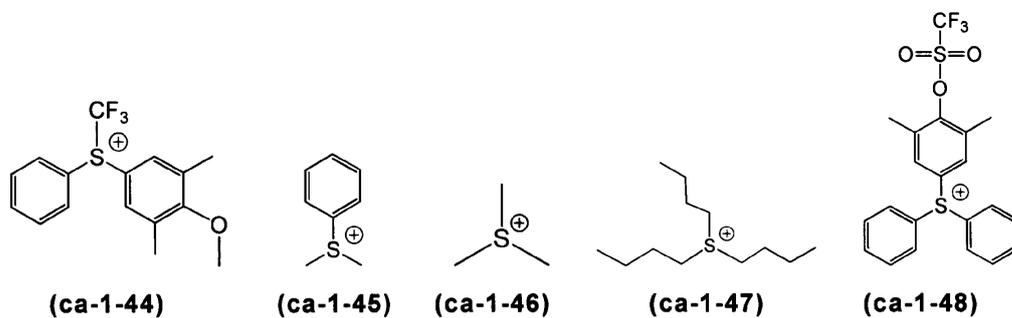
(ca-1-40)

(ca-1-41)

(ca-1-42)

(ca-1-43)

20



(ca-1-44)

(ca-1-45)

(ca-1-46)

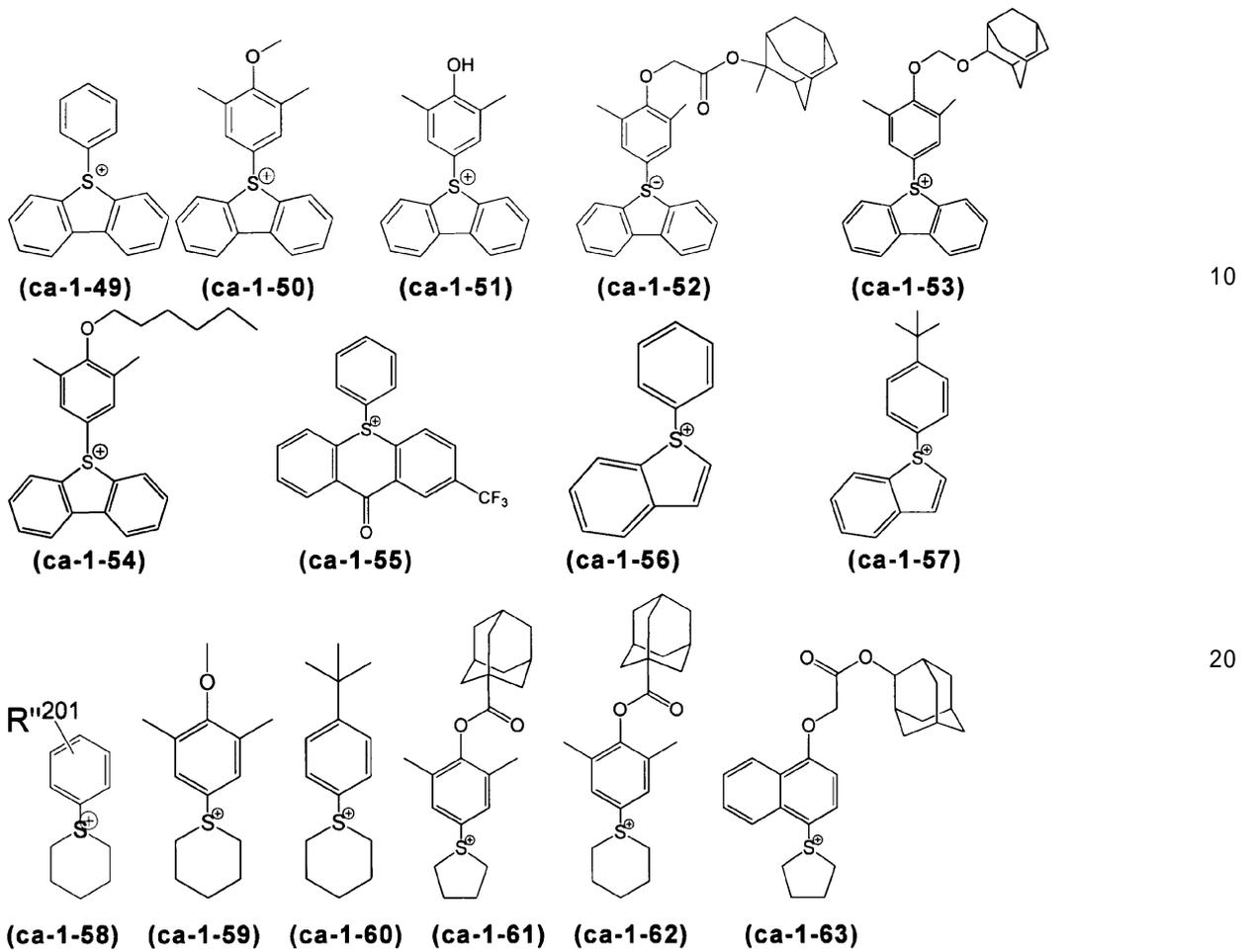
(ca-1-47)

(ca-1-48)

[式中、g 1、g 2、g 3 は繰返し数を示し、g 1 は 1 ~ 5 の整数であり、g 2 は 0 ~ 20 の整数であり、g 3 は 0 ~ 20 の整数である。] 30

【 0 1 8 4 】

【化34】



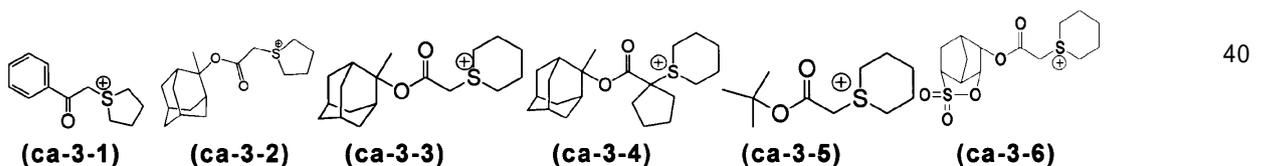
[式中、 R^{201} は水素原子又は置換基であって、置換基としては前記 $R^{201} \sim R^{207}$ 、および $R^{210} \sim R^{212}$ が有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。] 30

【0185】

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

【0186】

【化35】

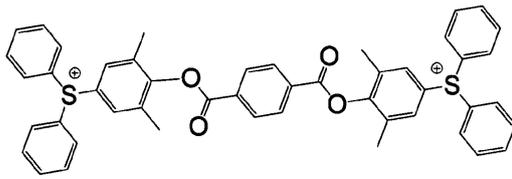


【0187】

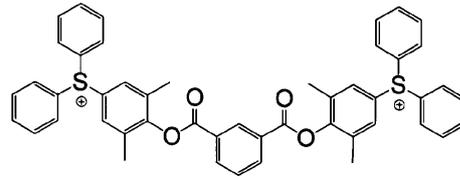
前記式 (ca-4) で表される好適なカチオンとして具体的には、下記式 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) でそれぞれ表されるカチオンが挙げられる。

【0188】

【化36】



(ca-4-1)



(ca-4-2)

【0189】

10

(B)成分は、上述した酸発生剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物が(B)成分を含有する場合、(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.5~60質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましく、1~40質量部がさらに好ましい。(B)成分の含有量を上記範囲とすることで、パターン形成が充分に行われる。また、感光性樹脂組成物の各成分を有機溶剤に溶解した際、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

【0190】

<塩基性化合物成分；(D)成分>

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

20

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

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

【0191】

[(D1)成分]

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

30

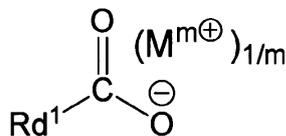
(D1)成分としては、露光により分解して酸拡散制御性を失うものであれば特に限定されず、下記一般式(d1-1)で表される化合物(以下「(d1-1)成分」という。)、下記一般式(d1-2)で表される化合物(以下「(d1-2)成分」という。)及び下記一般式(d1-3)で表される化合物(以下「(d1-3)成分」という。)からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

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

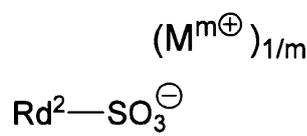
【0192】

40

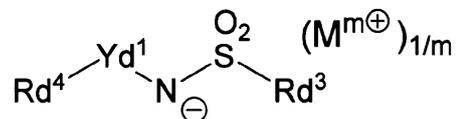
【化37】



(d1-1)



(d1-2)



(d1-3)

[式中、Rd¹~Rd⁴は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい

50

鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基である。ただし、式(d 1 - 2)中の $R d^2$ における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していないものとする。 $Y d^1$ は単結合、または2価の連結基である。 M^{m+} はそれぞれ独立にm価の有機カチオンである。]

【0193】

{(d 1 - 1)成分}

・アニオン部

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

10

これらのなかでも、 $R d^1$ としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい脂肪族環式基、又は置換基を有していてもよい鎖状の炭化水素基が好ましい。これらの基が有していてもよい置換基としては水酸基、フッ素原子又はフッ素化アルキル基が好ましい。

前記芳香族炭化水素基としてはフェニル基もしくはナフチル基がより好ましい。

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

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

20

【0194】

前記鎖状のアルキル基が置換基としてフッ素原子又はフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル基である場合、フッ素化アルキル基の炭素数は、1~11が好ましく、1~8がより好ましく、1~4がさらに好ましい該フッ素化アルキル基は、フッ素原子以外の原子を含有してもよい。フッ素原子以外の原子としては、たとえば酸素原子、炭素原子、水素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

30

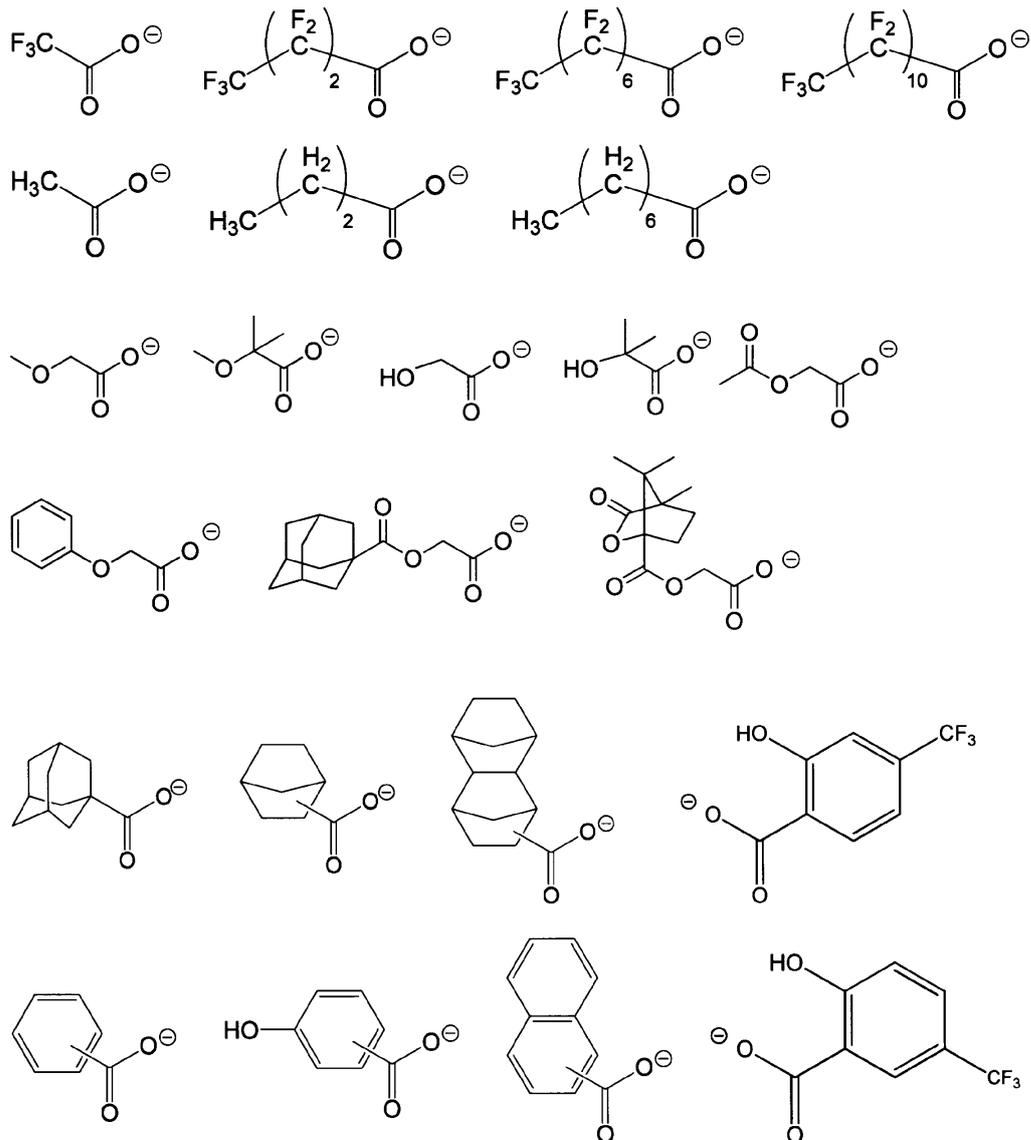
$R d^1$ としては、直鎖状のアルキル基を構成する一部又は全部の水素原子がフッ素原子により置換されたフッ素化アルキル基であることが好ましく、直鎖状のアルキル基を構成する水素原子の全てがフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基(直鎖状のパーフルオロアルキル基)であることが好ましい。

【0195】

以下に(d 1 - 1)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0196】

【化 3 8】



10

20

30

【0197】

・カチオン部

式(d1-1)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンである。

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

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

40

【0198】

{(d1-2)成分}

・アニオン部

式(d1-2)中、 R^{d2} は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられる。

ただし、 R^{d2} における、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子は結合していない(フッ素置換されていない)ものとする。これにより、(d1-2)成分のアニオンが適度な弱酸アニオンとなり、(D)成分のクエンチング能が向上する。

50

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

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

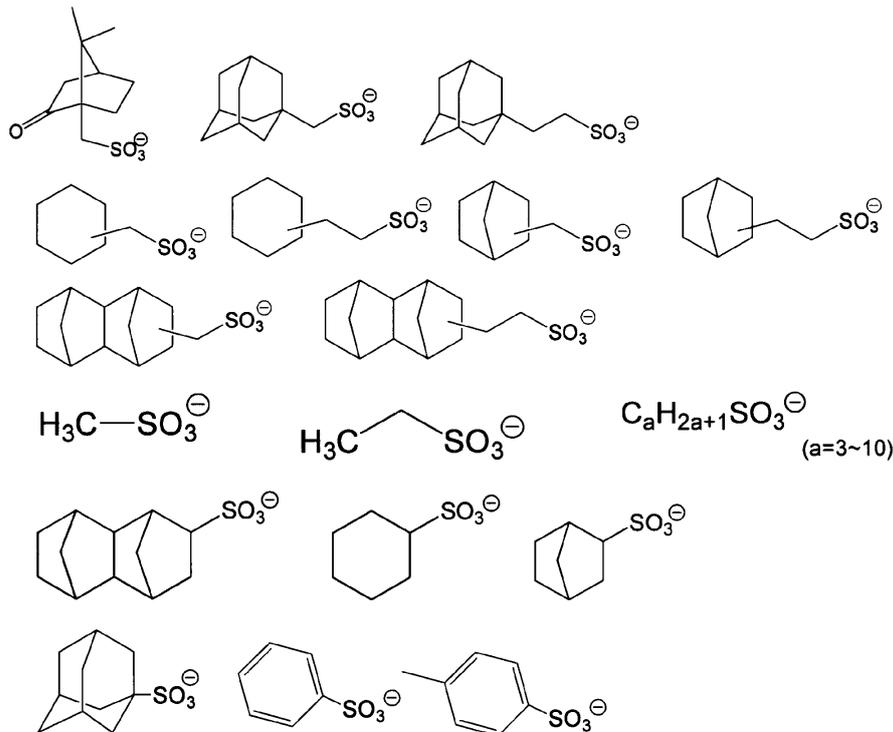
【0199】

以下に(d1-2)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0200】

10

【化39】



20

30

【0201】

・カチオン部

式(d1-2)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d1-1)中の M^{m+} と同様である。

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

【0202】

40

{(d1-3)成分}

・アニオン部

式(d1-3)中、 Rd^3 は置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、 R^{101} と同様のものが挙げられ、フッ素原子を含む環式基、鎖状のアルキル基、又は鎖状のアルケニル基であることが好ましい。中でも、フッ素化アルキル基が好ましく、前記 Rd^1 のフッ素化アルキル基と同様のものがより好ましい。

【0203】

式(d1-3)中、 Rd^4 は、置換基を有していてもよい環式基、置換基を有していてもよい鎖状のアルキル基、または置換基を有していてもよい鎖状のアルケニル基であり、

50

R^{101} と同様のものが挙げられる。

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

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

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

10

【0204】

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

【0205】

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

20

【0206】

式(d1-3)中、 Yd^1 は、単結合、または2価の連結基である。

Yd^1 における2価の連結基としては、特に限定されないが、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基(脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基)、ヘテロ原子を含む2価の連結基等が挙げられる。これらはそれぞれ、前記式(a2-1)における Ya^{21} の2価の連結基の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。

30

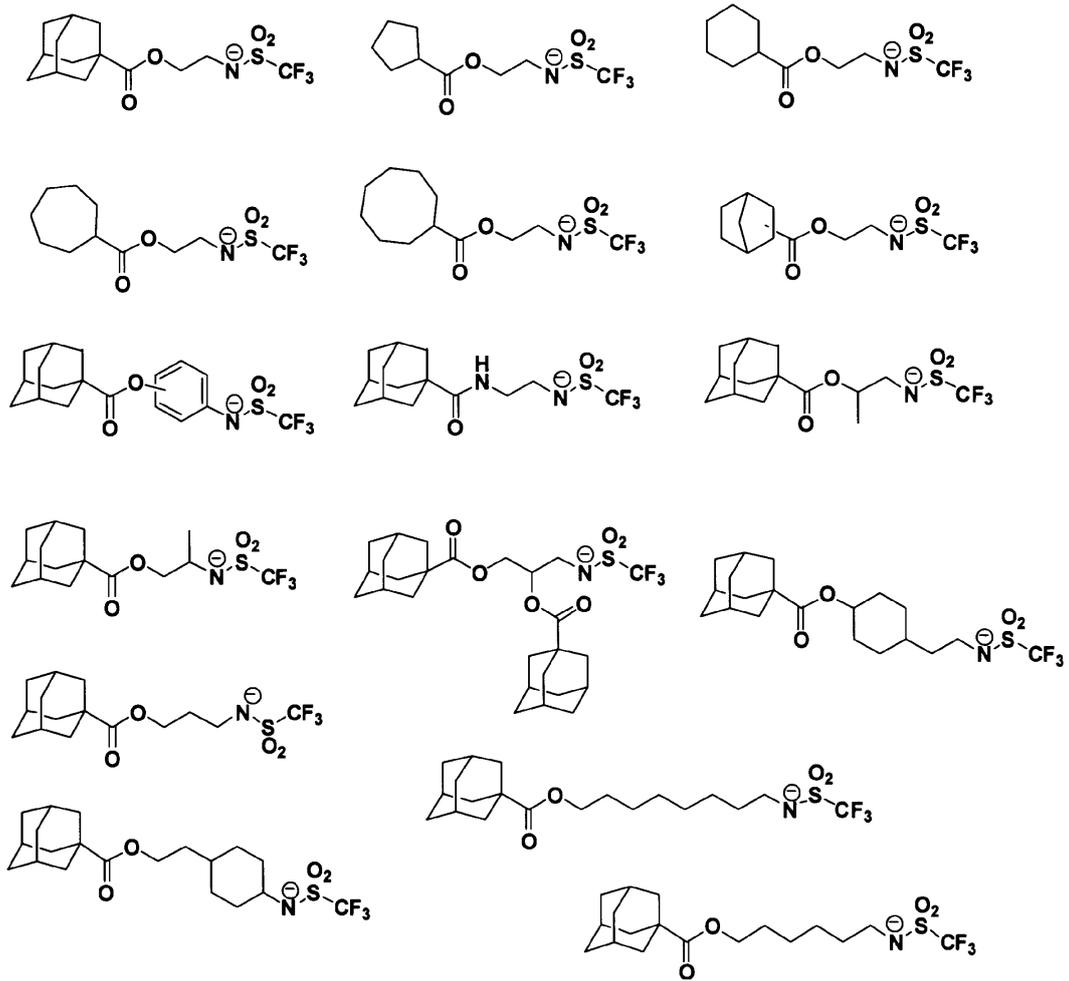
Yd^1 としては、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。

【0207】

以下に(d1-3)成分のアニオン部の好ましい具体例を示す。

【0208】

【化40】



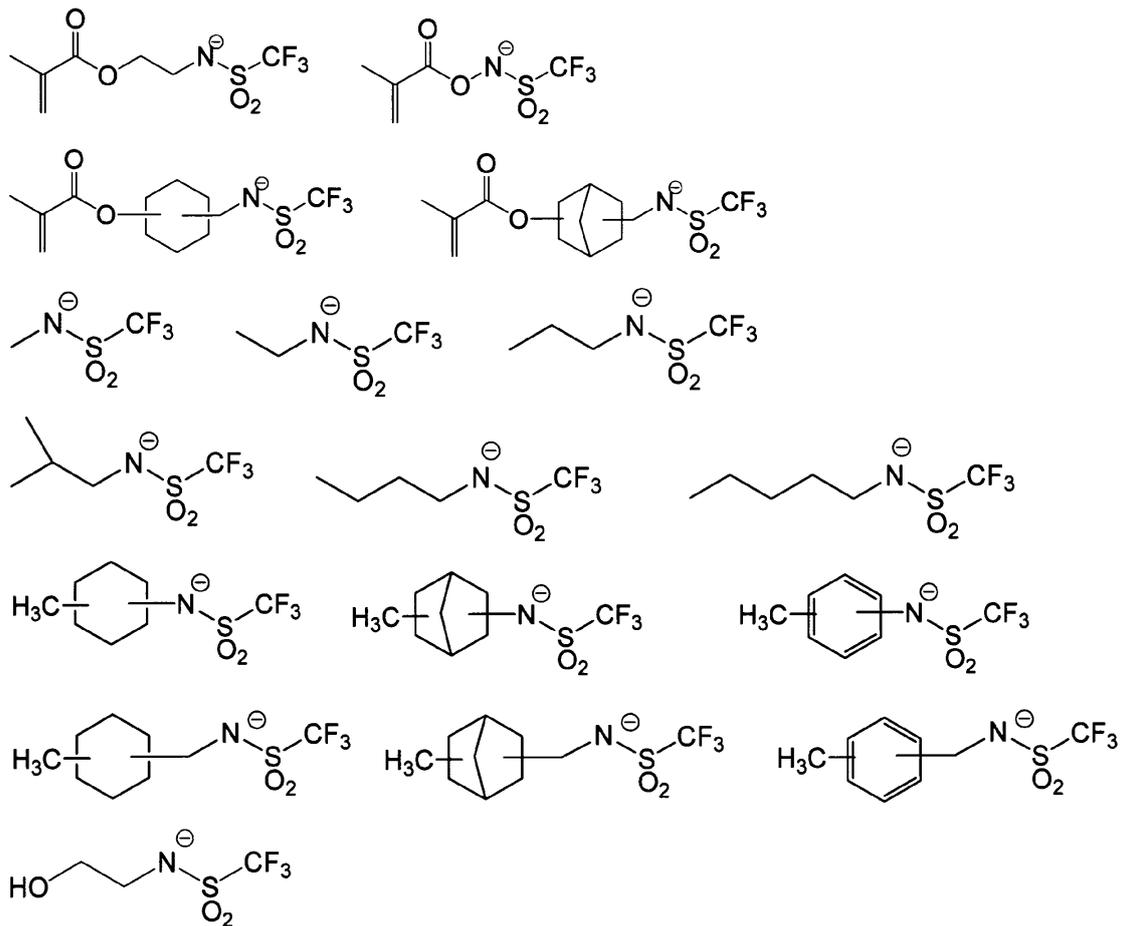
10

20

【0209】

30

【化41】



10

20

【0210】

・カチオン部

式(d1-3)中、 M^{m+} は、 m 価の有機カチオンであり、前記式(d1-1)中の M^{m+} と同様である。

30

(d1-3)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0211】

(D1)成分は、上記(d1-1)～(d1-3)成分のいずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、0.5～8質量部であることがより好ましく、1～8質量部であることがさらに好ましい。

(D1)成分の含有量が好ましい下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及び感光性樹脂パターン形状が得られる。一方、上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

40

【0212】

前記の(d1-1)成分、(d1-2)成分の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

【0213】

(D1)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.5～10.0質量部であることが好ましく、0.5～8.0質量部であることがより好ましく、1.0～8.0質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、特に良好なリソグラフィー特性及び感光性樹脂パターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると

50

、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

【0214】

((D2) 成分)

(D) 成分は、上記 (D1) 成分に該当しない窒素有機化合物成分 (以下、(D2) 成分という。) を含有していてもよい。

(D2) 成分としては、酸拡散制御剤として作用するものであり、且つ (D1) 成分に該当しないものであれば特に限定されず、公知のものから任意に用いればよい。なかでも、脂肪族アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

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

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

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

【0215】

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

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

脂肪族多環式アミンとしては、炭素数が6~10のものが好ましく、具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

【0216】

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

【0217】

また、(D2) 成分としては、芳香族アミンを用いてもよい。

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

【0218】

(D2) 成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

【0219】

(D)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の感光性樹脂組成物が(D)成分を含有する場合、(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.1~15質量部であることが好ましく、0.3~12質量部であることがより好ましく、0.5~12質量部であることがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると、感光性樹脂組成物とした際、LWR等のリソグラフィ特性がより向上する。また、より良好な感光性樹脂パターン形状が得られる。前記範囲の上限値以下であると、感度を良好に維持でき、スループットにも優れる。

10

【0220】

<任意成分>

[(E)成分]

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

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

20

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

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

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

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

30

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

(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

【0221】

[(F)成分]

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

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

40

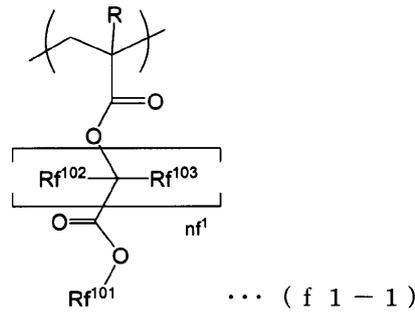
(F)成分としてより具体的には、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)を有する重合体が挙げられる。前記重合体としては、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)のみからなる重合体(ホモポリマー);下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と、前記構成単位(a1)との共重合体;下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位と、前記構成単位(a1)との共重合体、であることが好ましい。ここで、下記式(f1-1)で表される構成単位(f1)と共重合される前記構成単位(a1)としては、1-エチル-1-シク

50

ロオクチル(メタ)アクリレートまたは前記式(a1-2-01)で表される構成単位が好ましい。

【0222】

【化42】



10

[式中、Rは前記同様であり、 Rf^{102} および Rf^{103} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のハロゲン化アルキル基を表し、 Rf^{102} および Rf^{103} は同じであっても異なってもよい。 nf^1 は1~5の整数であり、 Rf^{101} はフッ素原子を含む有機基である。]

【0223】

式(f1-1)中、Rは前記同様である。Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

20

式(f1-1)中、 Rf^{102} および Rf^{103} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1~5のアルキル基としては、上記Rの炭素数1~5のアルキル基と同様のものが挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。 Rf^{102} および Rf^{103} の炭素数1~5のハロゲン化アルキル基として、具体的には、上記炭素数1~5のアルキル基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。なかでも Rf^{102} および Rf^{103} としては、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~5のアルキル基が好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、またはエチル基が好ましい。

30

式(f1-1)中、 nf^1 は1~5の整数であって、1~3の整数が好ましく、1又は2であることがより好ましい。

【0224】

式(f1-1)中、 Rf^{101} はフッ素原子を含む有機基であって、フッ素原子を含む炭化水素基であることが好ましい。

フッ素原子を含む炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよく、炭素数は1~20であることが好ましく、炭素数1~15であることがより好ましく、炭素数1~10が特に好ましい。

また、フッ素原子を含む炭化水素基は、当該炭化水素基における水素原子の25%以上がフッ素化されていることが好ましく、50%以上がフッ素化されていることがより好ましく、60%以上がフッ素化されていることが、浸漬露光時の感光性樹脂膜の疎水性が高まることから、特に好ましい。

40

なかでも、 Rf^{101} としては、炭素数1~5のフッ素化炭化水素基が特に好ましく、メチル基、 $-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CF_2-CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ が最も好ましい。

【0225】

(F)成分の重量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準)は、1000~50000が好ましく、5000~40000

50

がより好ましく、10000～30000が最も好ましい。この範囲の上限値以下であると、感光性樹脂として用いるのに十分な感光性樹脂溶剤への溶解性があり、この範囲の下限値以上であると、耐ドライエッチング性や感光性樹脂パターン断面形状が良好である。

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

【0226】

(F)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0227】

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

【0228】

[(S)成分]

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

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

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

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

なかでも、PGMEA、PGME、 γ -ブチロラクトン、ELが好ましい。

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

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

また、(S)成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前

10

20

30

40

50

者と後者の質量比が好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5とされる。

(S)成分の使用量は特に限定されず、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定される。一般的には感光性樹脂組成物の固形分濃度が1 ~ 20質量%、好ましくは2 ~ 15質量%の範囲内となるように用いられる。

【0229】

相分離構造を含む構造体

本発明は、前述の、相分離構造を含む構造体の製造方法により製造した、相分離構造を含む構造体を提供する。

本発明の相分離構造を有する構造体は、基板、中性化膜、感光性樹脂、相分離したブロックコポリマーからなる。

本発明の相分離構造を有する構造体において、基板、中性化膜、ブロックコポリマーに関する説明は、前記同様である。

【0230】

本発明の相分離構造を有する構造体は、図1に説明するように、感光性樹脂パターン3及び中性化膜2の上に相4a及び相4bからなる相分離構造を有することを特徴とする。

【実施例】

【0231】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0232】

下記の化合物(1) ~ (5)を、常法により合成し、高分子化合物1を常法により合成した。

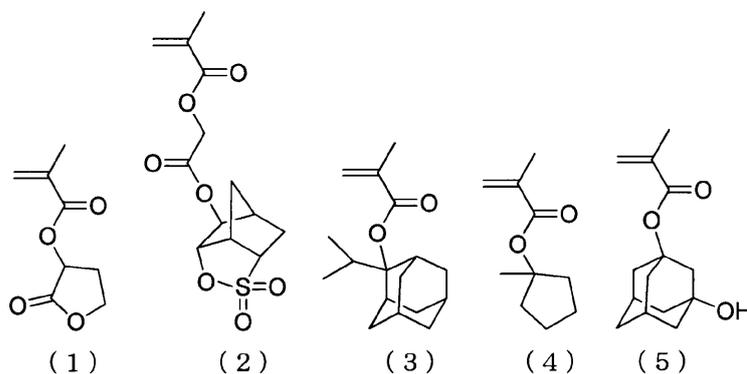
高分子化合物1：

(1) / (2) / (3) / (4) / (5) = 31.9 / 29.2 / 13.0 / 16.7 / 9.2

Mw = 7600、Mw / Mn = 1.62

【0233】

【化43】

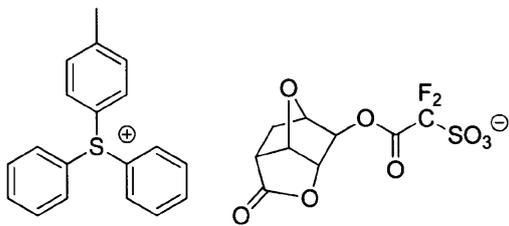


【0234】

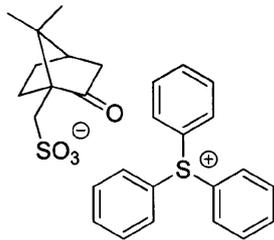
上記高分子化合物1、100質量部に対し、下記化合物(B)-1を7.5質量部、下記化合物(D)-1を4.5質量部、下記高分子化合物(F)-1(モル比：1 / m = 77 / 23)、Mwは23100、Mw / Mnは1.78)を3.0質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / プロピレングリコールモノメチルエーテル / シクロヘキサノン = 45 / 30 / 25(質量比)の混合溶媒中に混合、溶解し、固形分濃度2.5質量%の感光性樹脂組成物1を調製した。

【0235】

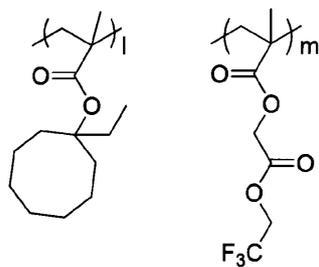
【化 4 4】



・・・(B) - 1



・・・(D) - 1



・・・(F) - 1

10

20

【 0 2 3 6】

実施例 1

[感光性樹脂パターンの形成]

8 インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC 29 A」（商品名、プリューサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 205、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。

30

次に、当該有機反射防止膜上に、中性化膜として、PGMEA を用いて 0.5 ~ 1.0 質量% の濃度に調整した樹脂組成物（スチレン/メタクリル酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメタン/メタクリル酸プロピルトリメトキシシラン = 75/20/5 からなる分子量 4 万の共重合体）を、スピナーを用いて塗布し、250、1 分間焼成して乾燥させることにより、膜厚 10 nm の中性化膜からなる層を基板上に形成した。

そして、該中性化膜からなる層上に、上記感光性樹脂組成物 1 を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 110、60 秒間の条件でプレバーク（PAB）処理を行い、乾燥することにより、膜厚 65 nm の感光性樹脂膜を形成した。

40

次に、ArF 液浸露光装置 NSR-S609（ニコン社製；NA（開口数）= 1.07, Cross pole (in/out) = 0.78/0.97) with Polano）、ArF エキシマレーザーを、照射した。そして 95、60 秒間の PEB 処理を行った。さらに、23 にて 2.38 質量% TMAH 水溶液（商品名：NMD-3、東京応化工業社製）で 13 秒間溶剤現像し、その後 30 秒間、純水を用いて水リンスし、振り切り乾燥を行った。

続いて、ホットプレート上 205、60 秒間のポストバークを行った。

【 0 2 3 7】

その結果、実施例 1 では、前記中性化膜上に、ライン幅 30 nm、ピッチ幅 98 nm、膜厚 10 nm の感光性樹脂パターン（ラインアンドスペースパターン）が形成された。

50

【0238】

次いで、前記中性化膜部分及び感光性樹脂パターンを被覆するようにPS-PMMAのブロックコポリマー(Mw42,400、PS/PMMA組成比(モル比)55/45、分散度1.07、周期26nm)のPGMEA溶液(2質量%)をスピンコート(回転数1500rpm、60秒)した。PS-PMMAブロックコポリマーが塗布された基板を、窒素気流下、240℃で60秒間加熱させてアニールすることにより、相分離構造を形成させた。

【0239】

その結果、実施例1では、中性化膜上及び感光性樹脂パターン上に該ラインアンドスペースパターンの向きに沿った相分離構造を含む構造体を製造することができた。

10

【0240】

実施例2

中性化膜上に、ライン幅30nm、ピッチ幅98nm、膜厚11nmのラインアンドスペースパターンを形成したこと以外は、実施例1と同様の方法により、相分離構造を含む構造体を製造した。

【0241】

その結果、実施例2においても、中性化膜上及び感光性樹脂パターン上に相分離構造を含む構造体を製造することができた。

【0242】

比較例1

中性化膜からなる層を基板上に形成せず、それ以外は実施例1と同様の方法により、相分離構造を含む構造体の製造を試みた。

その結果、感光性樹脂パターン上及び有機反射防止膜上に塗布したブロックコポリマーを相分離させることができなかった。

20

【0243】

比較例2

感光性樹脂組成物1を用いて感光性樹脂パターンを形成しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法により、相分離構造を含む構造体を製造した。

その結果、中性化膜上の全面において相分離構造を含む構造体を製造することはできたが、無秩序なラメラパターンであり実施例1、2のような同一方向を向いた相分離構造は得られなかった。

30

【0244】

比較例3

中性化膜上に、ライン幅30nm、ピッチ幅98nm、膜厚22nmのラインアンドスペースパターンを形成したこと以外は、実施例1と同様の方法により、相分離構造を含む構造体を製造した。

【0245】

その結果、中性化膜上は該ラインアンドスペースパターンの向きに沿った相分離構造を含む構造体を製造することができたが、感光性樹脂パターン上には相分離構造を含む構造体は製造されなかった。

40

【0246】

比較例4

ポストバークの温度を100℃、60秒にした以外は実施例1と同様の方法により、ライン幅30nm、ピッチ幅98nm、膜厚65nmの感光性樹脂パターン(ラインアンドスペースパターン)を形成し、実施例1と同様の方法により、相分離構造を含む構造体を製造した。

その結果、中性化膜上には該ラインアンドスペースパターンの向きに沿った相分離構造を含む構造体を製造することができたが、感光性樹脂パターン上には相分離構造を含む構造体は製造されなかった。

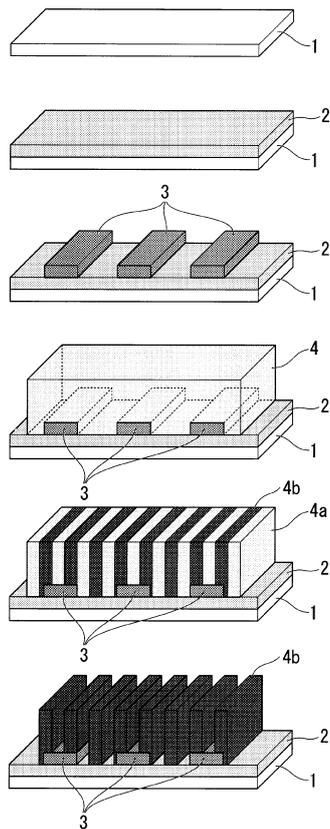
【符号の説明】

50

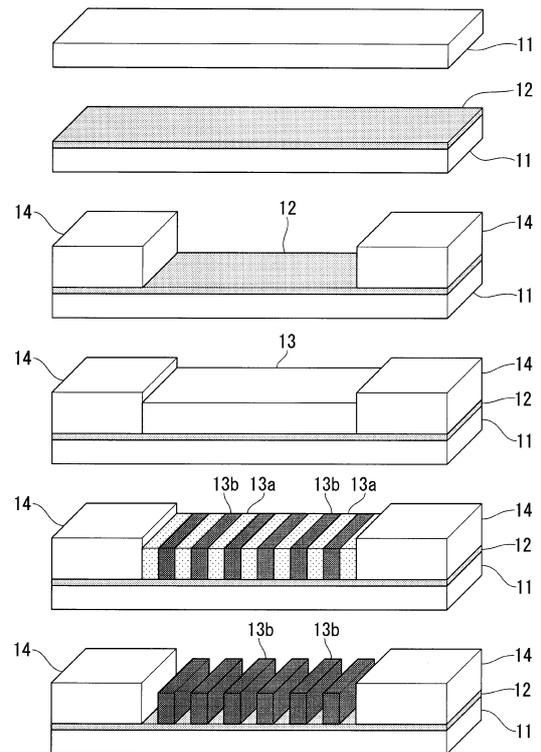
【 0 2 4 7 】

- 1、1 1・・・基板
- 2・・・表面処理剤を含む中性化膜層
- 3・・・感光性樹脂パターン
- 4、1 3・・・ブロックコポリマーを含む層
- 4 a、1 3 a・・・P_B ブロックからなる層
- 4 b、1 3 b・・・P_A ブロックからなる層
- 1 2・・・下地剤からなる層
- 1 4・・・レジストパターン

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 塩野 大寿
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 宮城 賢
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 松宮 祐
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 宮下 健一郎
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 大森 克実
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

合議体

- 審判長 森 竜介
審判官 山村 浩
審判官 野村 伸雄

- (56)参考文献 特開2014-157929(JP,A)
特開昭60-210842(JP,A)
国際公開第2005/008337(WO,A1)
特開2012-33534(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- H01L 21/027
B05D 1/00-7/26
G03F 7/00-7/42
B82Y 5/00-99/00
B82B 1/00-3/00