

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4505357号
(P4505357)

(45) 発行日 平成22年7月21日 (2010. 7. 21)

(24) 登録日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)
 G O 3 F 7/038 (2006. 01)
 G O 3 F 7/039 (2006. 01)
 H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 3 A
 G O 3 F 7/038 6 O 1
 G O 3 F 7/039 6 O 1
 H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 5 (全 79 頁)

(21) 出願番号 特願2005-75494 (P2005-75494)
 (22) 出願日 平成17年3月16日 (2005. 3. 16)
 (65) 公開番号 特開2006-259136 (P2006-259136A)
 (43) 公開日 平成18年9月28日 (2006. 9. 28)
 審査請求日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 水谷 一良
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士写真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 川西 安大
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士写真フイルム株式会社内

審査官 大瀧 真理

最終頁に続く

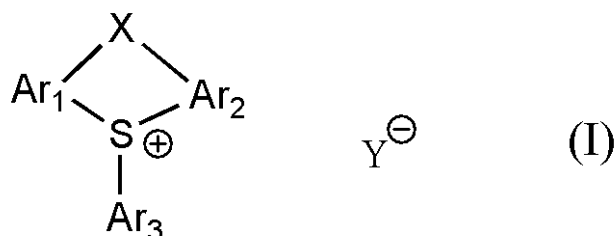
(54) 【発明の名称】 感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) で表される化合物 (A) を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化 1】



10

一般式 (I) において、

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は各々独立して炭素数 6 ~ 20 の芳香環を表す。但し、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ のうち少なくとも一つは、置換基として $-\text{Q}-\text{SO}_2\text{Ra}$ 基もしくは $-\text{Q}-\text{CORb}$ で表される基を有する。

Ra 、 Rb は各々独立してアルキル基又はアリール基を表す。

Q は酸素原子又は $-\text{N}(\text{Ry})-$ を表す。ここで、 Ry は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

X は、単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

20

Yはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、またはトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンを示す。

【請求項2】

一般式(I)におけるAr₃が置換基として-Q-SO₂Ra基もしくは-Q-CORb基を有することを特徴とする、請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】

更に、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂(B)を含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項4】

更に、アルカリ現像液に可溶な樹脂(D)及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤(E)を含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

10

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の感光性組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性光線または放射線の照射により反応して性質が変化する感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法に関する。さらに詳しくは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、さらにその他のフォトリソレーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用される感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

化学増幅レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

30

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0004】

一方、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するArFエキシマレーザー用レジストが開発されてきている。

40

【0005】

化学増幅レジストの主要構成成分である酸発生剤については、トリフェニルスルホニウム塩が一般的に知られている(例えば、特許文献1参照)。

【0006】

しかしながら、上記酸発生剤には未だ不十分な点が多く、感度、解像力及びデフォーカスラチチュード(DOF)などを向上した感光性組成物が望まれている。デフォーカスラチチュードとは、露光時の焦点ズレの許容範囲である。

【0007】

【特許文献1】米国特許第6548221号明細書

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、感度、解像力及びデフォーカスラチチュード（DOF）に優れた感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供する。

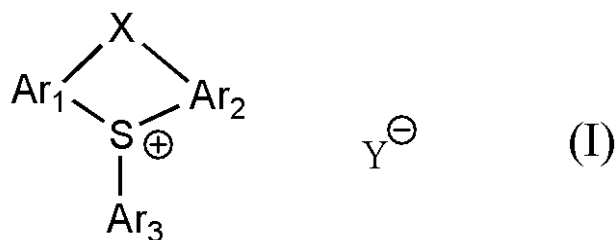
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

(1) 一般式 (I) で表される化合物 (A) を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化 1】



【 0 0 1 0 】

一般式 (I) において、

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は各々独立して炭素数 6 ~ 20 の芳香環を表す。但し、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ のうち少なくとも一つは、置換基として $-\text{Q}-\text{SO}_2\text{Ra}$ 基もしくは $-\text{Q}-\text{CORb}$ で表される基を有する。

Ra 、 Rb は各々独立してアルキル基又はアリール基を表す。

Q は酸素原子又は $-\text{N}(\text{Ry})-$ を表す。ここで、 Ry は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

X は、単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

Y はスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、またはトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンを示す。

【 0 0 1 1 】

(2) 一般式 (I) における Ar_3 が置換基として $-\text{Q}-\text{SO}_2\text{Ra}$ 基もしくは $-\text{Q}-\text{CORb}$ 基を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の感光性組成物。

(3) 更に、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂 (B) を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

(4) 更に、アルカリ現像液に可溶な樹脂 (D) 及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤 (E) を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

(5) 上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の感光性組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【 0 0 1 2 】

(6) 樹脂 (B) が、ヒドロキシシスチレン構造単位を有することを特徴とする上記 (2) に記載のポジ型感光性組成物。

(7) 樹脂 (B) が単環または多環の環状炭化水素構造を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (2) に記載のポジ型感光性組成物。

(8) 樹脂 (B) がアルコール性水酸基を有する繰り返し単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂であることを特徴とする上記 (2) に記載のポジ型感光性組成物。

(9) 樹脂 (B) のアルコール性水酸基を有する繰り返し単位がモノヒドロキシアダマンタン構造、ジヒドロキシアダマンタン構造またはトリヒドロキシアダマンタン構造か

10

20

30

40

50

ら選ばれる少なくとも１種を含有する繰返し単位であることを特徴とすることを特徴とする上記（８）に記載のポジ型感光性組成物。

（１０）樹脂（Ｂ）がラクトン構造を有する繰返し単位を含有する樹脂である上記（２）に記載のポジ型感光性組成物。

（１１）樹脂（Ｂ）が少なくとも１種のメタクリル酸エステル繰返し単位と少なくとも１種のアクリル酸エステル繰返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする上記（２）に記載のポジ型感光性組成物。

（１２）更に、（Ｆ）塩基性化合物（Ｆ）及び／又はフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤（Ｇ）を含有することを特徴とする上記（２）、（４）、（６）～（１１）のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

10

（１３）樹脂（Ｂ）が２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレートまたはジアルキル（１－アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートから選ばれる繰返し単位少なくとも１種、ラクトン構造を有する繰返し単位少なくとも１種、および水酸基を２つ以上有する繰返し単位少なくとも１種を含有することを特徴とする上記（７）に記載のポジ型感光性組成物。

（１４）樹脂（Ｂ）が更にカルボキシ基を有する繰返し単位を含有することを特徴とする上記（１３）に記載の感光性組成物。

（１５）樹脂（Ｂ）が２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレートまたはジアルキル（１－アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートから選ばれる繰返し単位少なくとも１種、およびヒドロキシスチレン構造を有する繰返し単位少なくとも１種を含有することを特徴とする上記（２）に記載の感光性組成物。

20

【発明の効果】

【００１３】

本発明により、感度、解像力、ＤＯＦに優れた感光性組成物、及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、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。

30

【００１５】

本発明のポジ型感光性組成物、より好ましくはポジ型レジスト組成物は、一般式（Ｉ）で表される化合物（Ａ）及び酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（Ｂ）を含有し、必要に応じて更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量３０００以下の溶解阻止化合物（Ｃ）を含有する。

【００１６】

本発明のネガ型感光性組成物、より好ましくはネガ型レジスト組成物は、一般式（Ｉ）で表される化合物（Ａ）、アルカリ現像液に可溶な樹脂（Ｄ）及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶な樹脂と架橋する酸架橋剤（Ｅ）を含有する。

40

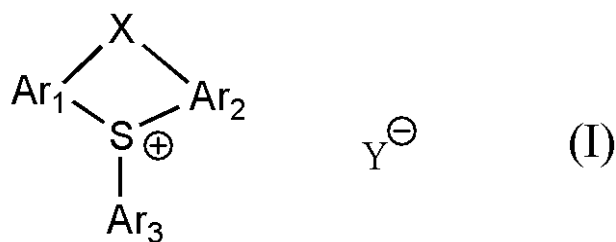
【００１７】

〔１〕

一般式（Ｉ）で表される化合物（Ａ）

本発明の感光性組成物は、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）として一般式（Ｉ）で表される化合物（以下、単に化合物（Ａ）ともいう）を含有する。

【化 2】



一般式 (I) 中、

$Ar_1 \sim Ar_3$ は各々独立して炭素数 6 ~ 20 の芳香環を表す。但し、 $Ar_1 \sim Ar_3$ のうち少なくとも一つは、置換基として $-Q-SO_2Ra$ 基もしくは $-Q-CORb$ で表される基を有する。

Ra 、 Rb は各々独立してアルキル基又はアリール基を表す。

Q は酸素原子又は $-N(Ry)-$ を表す。ここで、 Ry は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

X は、単結合もしくは 2 価の連結基を表す。

Y はスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス (アルキルスルホニル) アミドアニオン、またはトリス (アルキルスルホニル) メチドアニオンを示す。

【0018】

一般式 (I) における $Ar_1 \sim Ar_3$ の芳香環としては、好ましくはベンゼン環またはナフタレン環があげられる。これらの芳香環は置換基を有していてもよく、有していてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 6 の、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアシル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が好ましい。

【0019】

Ra 、 Rb 、 Ry としてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、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、 t -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、デシル基等を挙げることができる。

Ry としてのシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキル基であり、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

【0020】

Ra 、 Rb 、 Ry としてのアルキル基およびシクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、アルキル基、アラルキル基はそのアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含有していても良い。好ましい置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20)、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20)、アシル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20) が挙げられる。シクロ環、芳香環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20) を挙げることができる。

【0021】

X の 2 価の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、単結合、アルキレン基が挙げられる。アルキレン基は置換基を有していてもよく、置換基としてはヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

X は好ましくは、単結合、酸素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。

【0022】

一般式 (I) における Y のアニオンは、1 価でも 2 価以上でもよい。アニオンが 2 価以上の場合、化合物 (A) は、一般式 (I) で表されるカチオンを 2 個以上有することがで

10

20

30

40

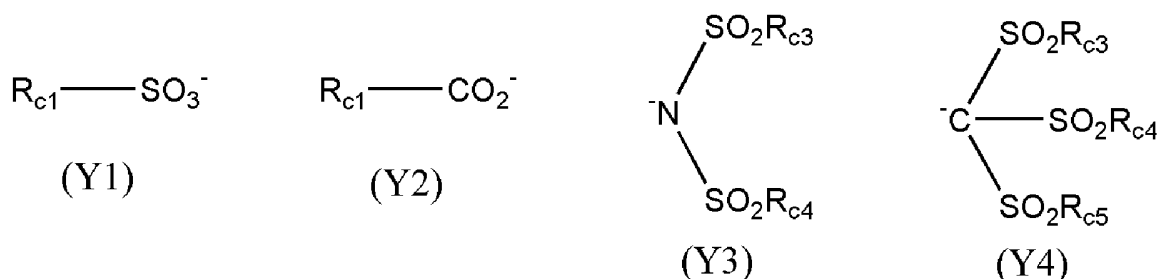
50

きる。

一般式 (I) における Y としては、好ましくは下記一般式 (Y 1) ~ (Y 4) の何れかで表される有機アニオンであることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 2 4 】

一般式 (Y 1) ~ (Y 4) において、

$\text{R}_{\text{c}1}$ は、有機基を表す。

$\text{R}_{\text{c}1}$ における有機基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のものが挙げられ、より好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はこれらの複数が、単結合、- O -、- CO₂ -、- S -、- SO₃ -、- SO₂N ($\text{R}_{\text{d}1}$) - などの連結基で連結された基を

20

挙げる事ができる。 $\text{R}_{\text{d}1}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{R}_{\text{c}3}$ 、 $\text{R}_{\text{c}4}$ 及び $\text{R}_{\text{c}5}$ は、各々独立に、有機基を表す。

$\text{R}_{\text{c}3}$ 、 $\text{R}_{\text{c}4}$ 、 $\text{R}_{\text{c}5}$ の有機基として、好ましくは $\text{R}_{\text{c}1}$ に於ける好ましい有機基と同じものを挙げる事ができ、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のパーフロロアルキル基である。

$\text{R}_{\text{c}3}$ と $\text{R}_{\text{c}4}$ が結合して環を形成していてもよい。

$\text{R}_{\text{c}3}$ と $\text{R}_{\text{c}4}$ が結合して形成される基としては、アルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数 2 - 4 のパーフロロアルキレン基である。

$\text{R}_{\text{c}1}$ 、 $\text{R}_{\text{c}3}$ ~ $\text{R}_{\text{c}5}$ の有機基として、最も好ましくは 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

30

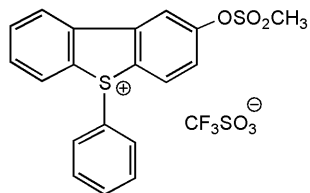
【 0 0 2 5 】

一般式 (I) で表される化合物 (A) の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

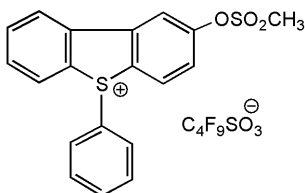
【 0 0 2 6 】

【化 4】

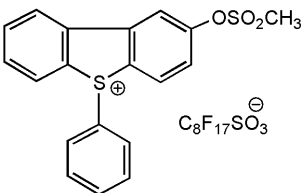
I-1



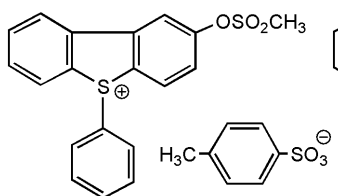
I-2



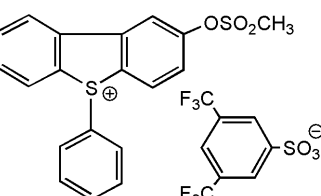
I-3



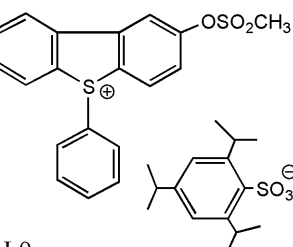
I-4



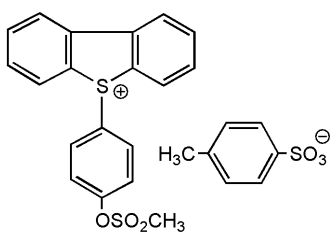
I-5



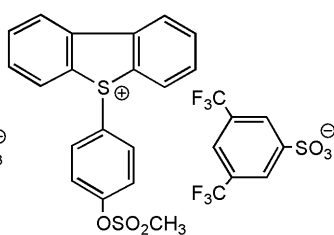
I-6



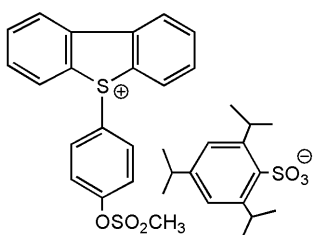
I-7



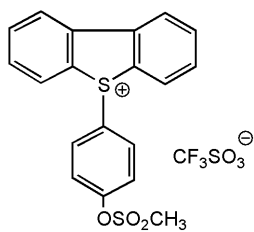
I-8



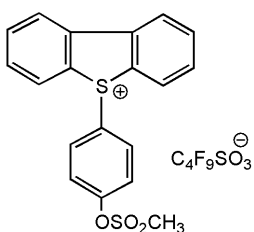
I-9



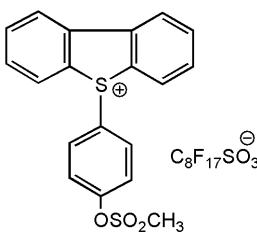
I-10



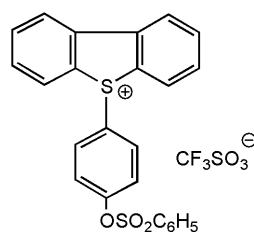
I-11



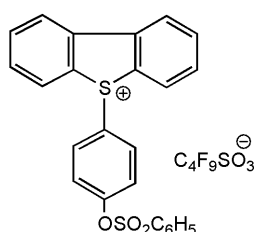
I-12



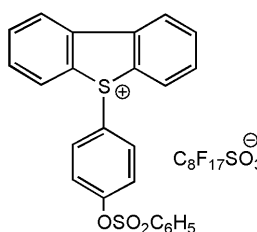
I-13



I-14



I-15



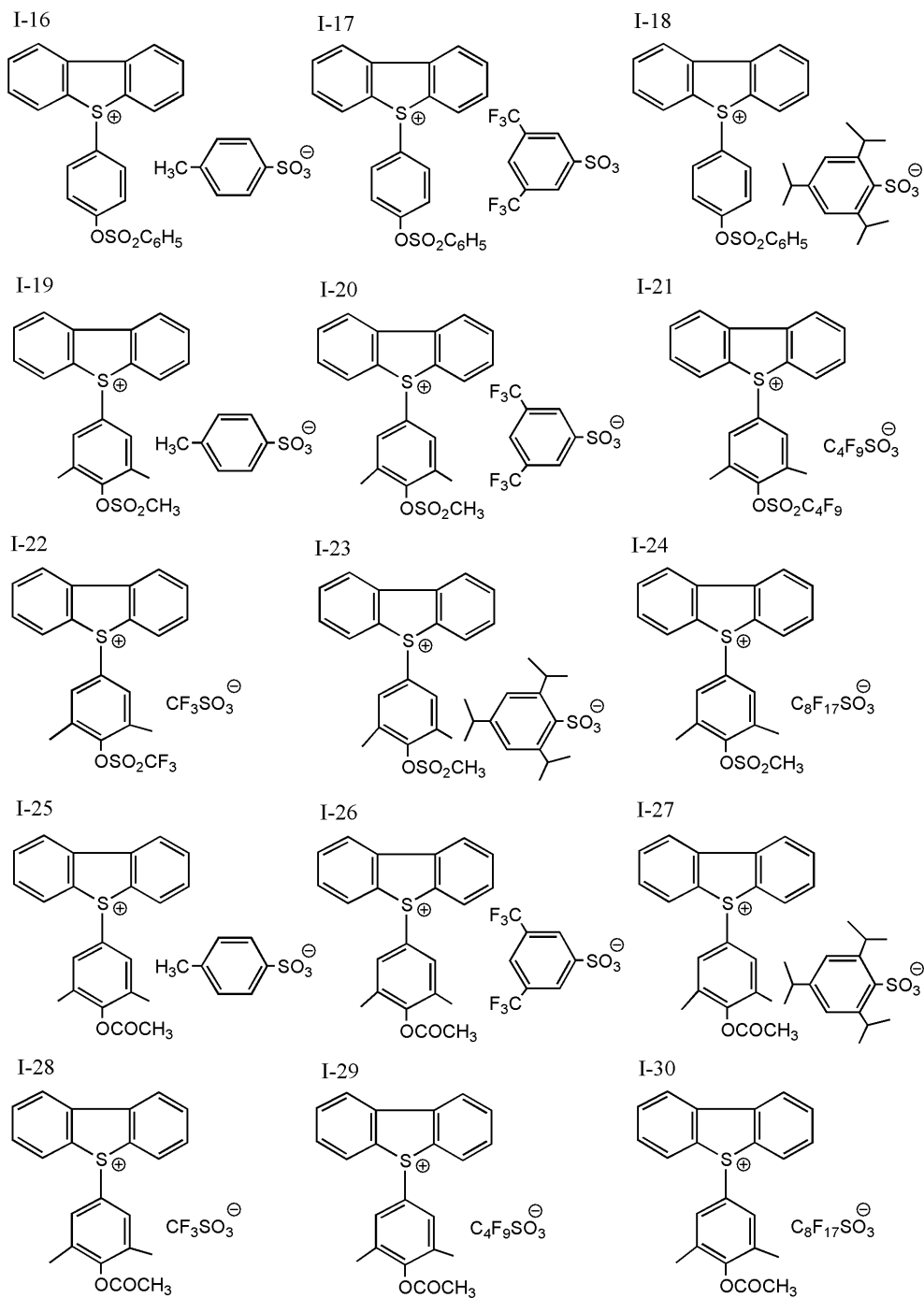
【 0 0 2 7 】

10

20

30

【化 5】



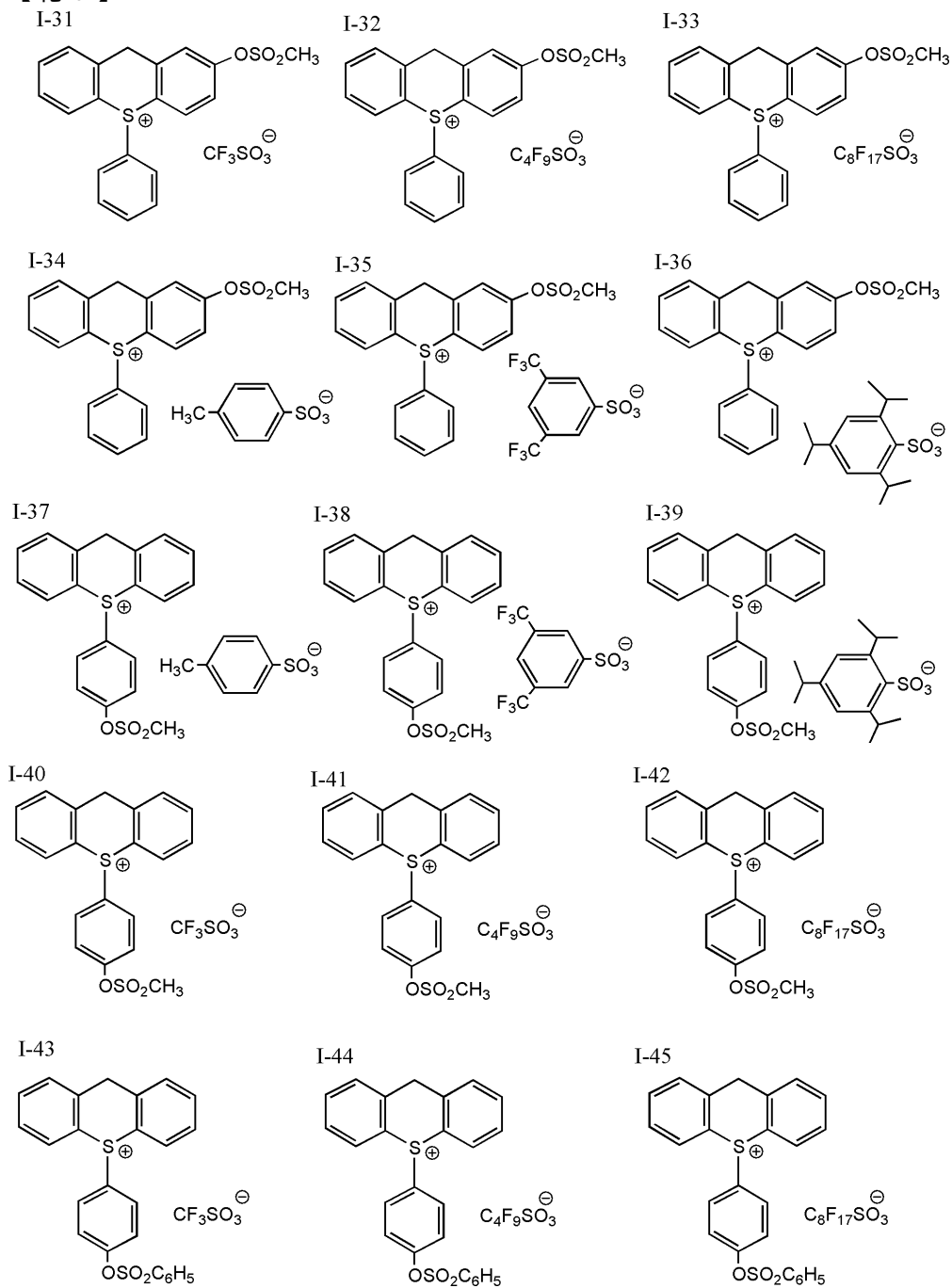
10

20

30

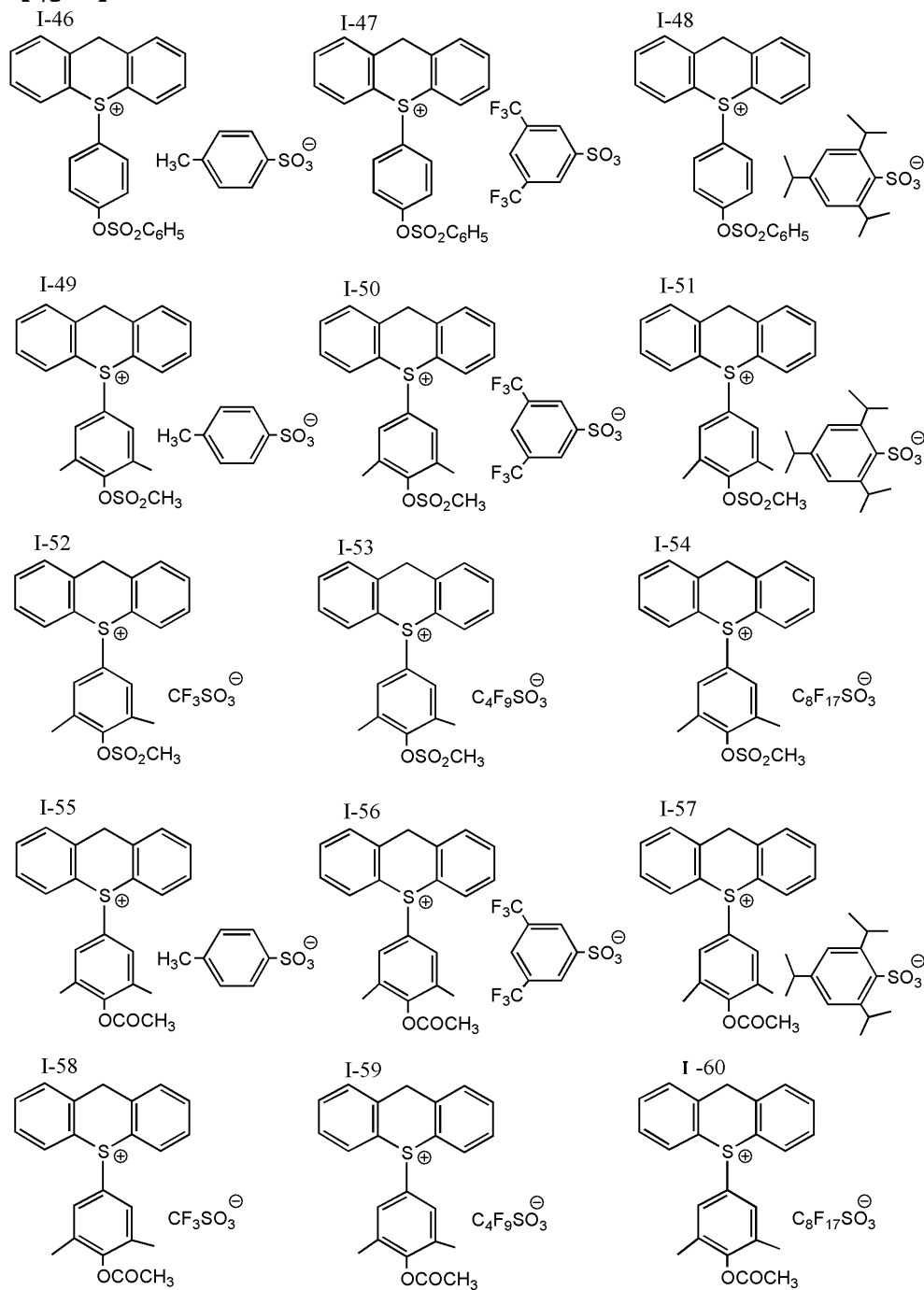
【 0 0 2 8 】

【化 6】



【 0 0 2 9 】

【化 7】



【 0 0 3 0 】

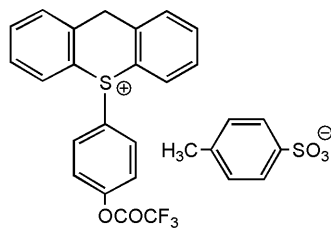
10

20

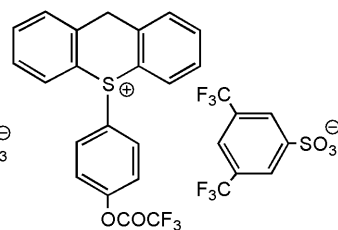
30

【化 8】

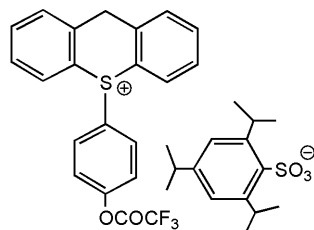
I-61



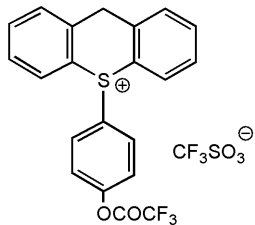
I-62



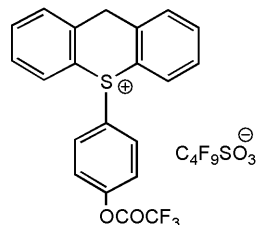
I-63



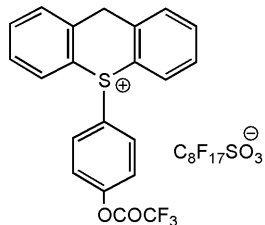
I-64



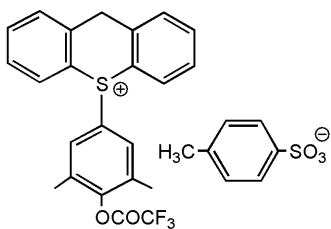
I-65



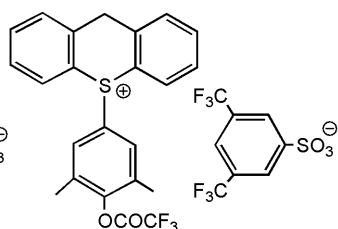
I-66



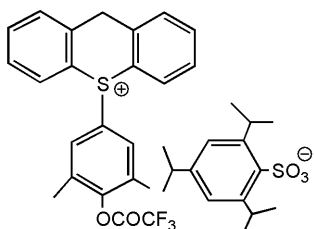
I-67



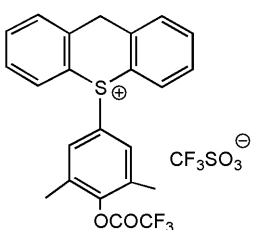
I-68



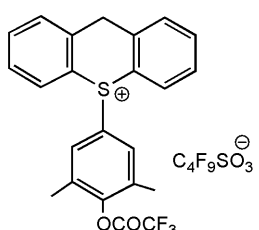
I-69



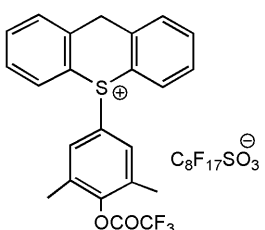
I-70



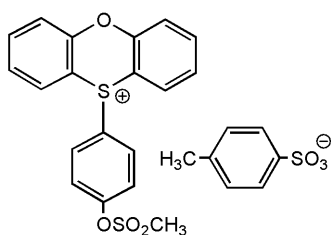
I-71



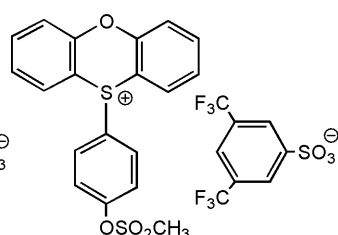
I-72



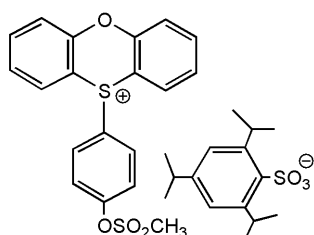
I-73



I-74



I-75



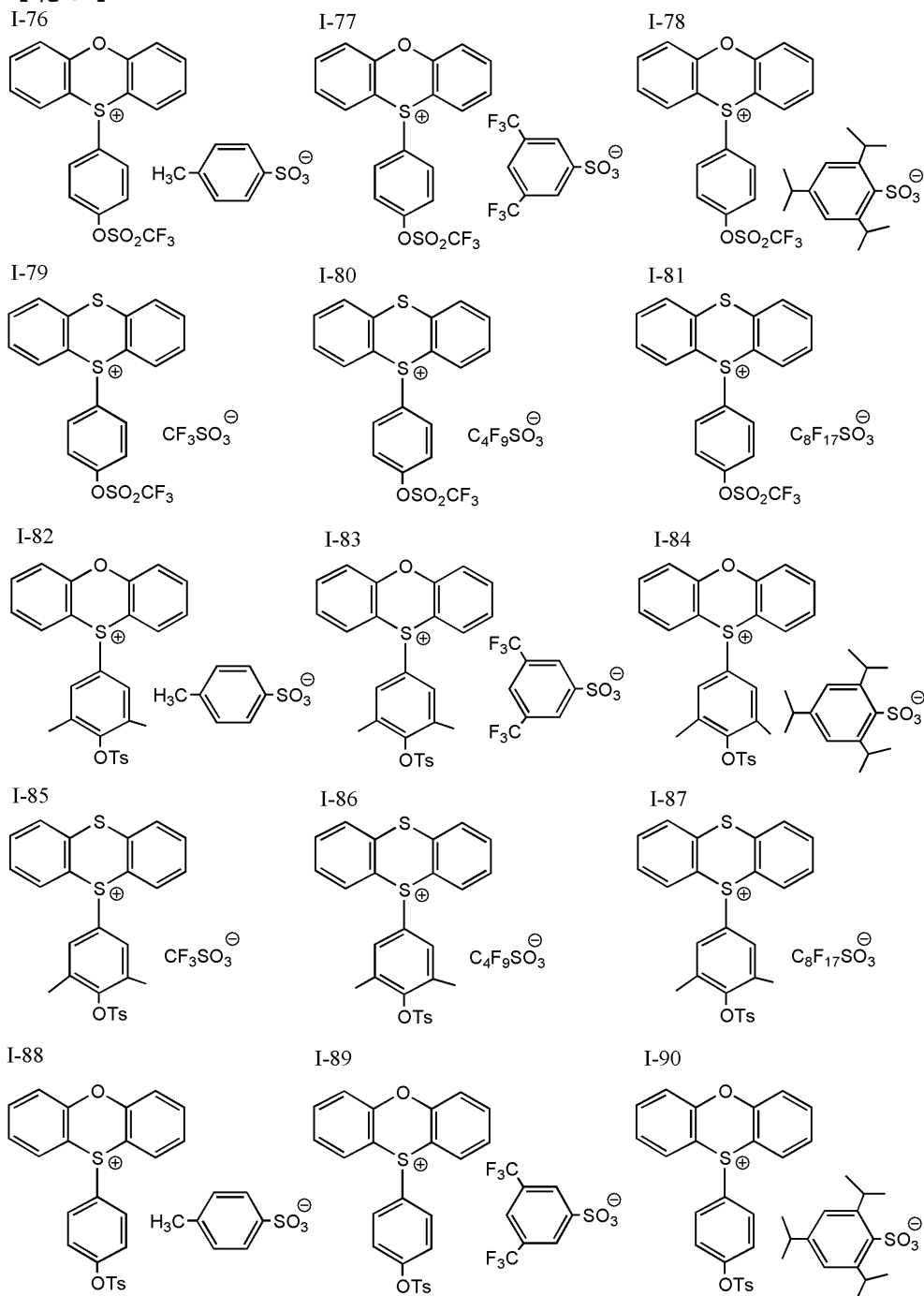
【 0 0 3 1 】

10

20

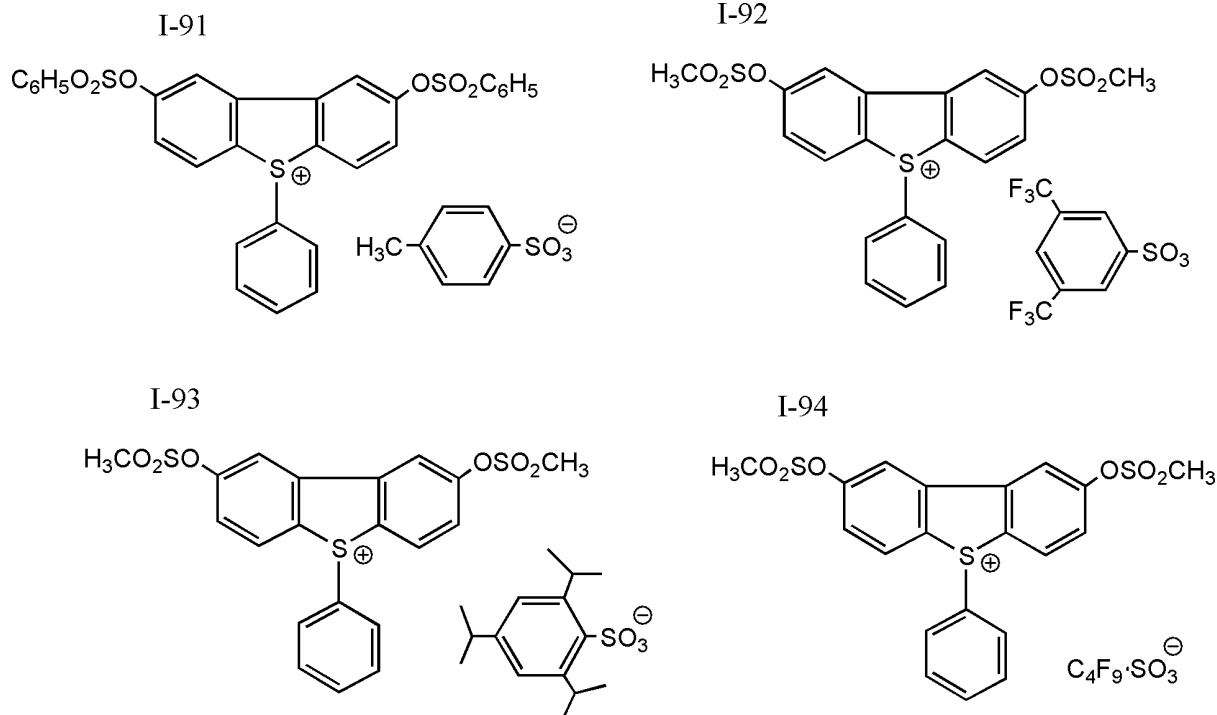
30

【化 9】



【 0 0 3 2 】

【化 1 0】

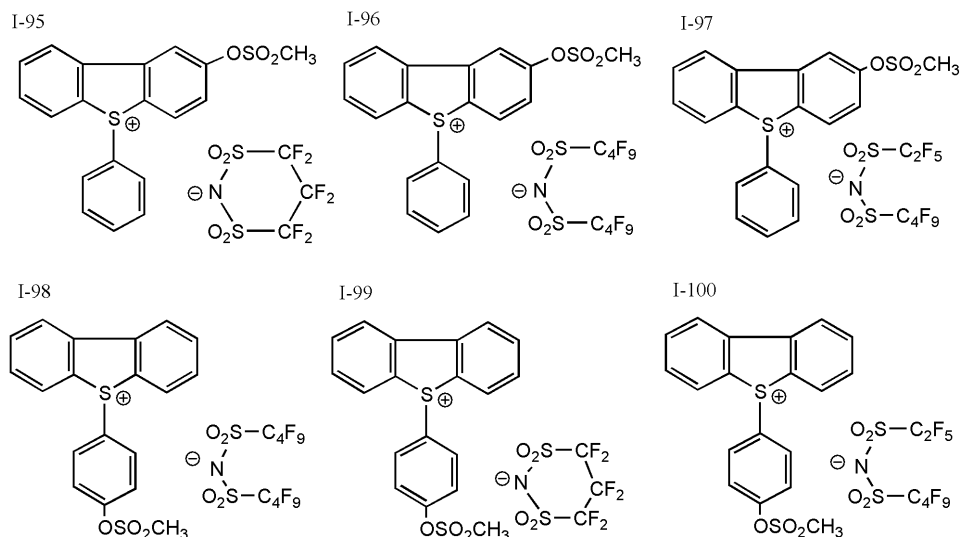


10

20

【 0 0 3 3】

【化 1 1】



30

【 0 0 3 4】

一般式 (I) で表される化合物は、水酸基またはアミノ基を有する化合物を合成した後、これに市販のスルホン酸ハライド、またはスルホン酸無水物を反応させること等によって合成できる。例えば、フェノール化合物またはアニリン化合物とジベンゾチオフェンスルホキシド等の化合物を酸触媒（好ましくは五酸化ニリン/メタンスルホン酸）存在下反応させた後、これに塩基性条件下スルホン酸ハライド、またはスルホン酸無水物を反応させ、その後所望のアニオンに塩交換することによって合成できる。

40

【 0 0 3 5】

化合物 (A) の含量は、組成物の全固形分を基準として、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量%、更に好ましくは 1 ~ 7 質量% である。

【 0 0 3 6】

(併用酸発生剤)

本発明においては、化合物 (A) 以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸

50

を発生する化合物（酸発生剤）を更に併用してもよい。

【0037】

併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比（化合物（A）／その他の酸発生剤）で、通常100/0～20/80、好ましくは100/0～40/60、更に好ましくは100/0～50/50である。

【0038】

そのような併用可能な光酸発生剤としては、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。

10

【0039】

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。

【0040】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

20

【0041】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

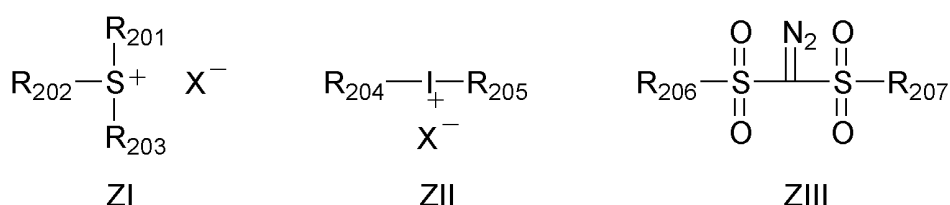
【0042】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物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。

【0043】

【化12】

30



【0044】

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。

40

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いてもよい。

$\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

【0045】

X^- 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

50

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。

【0046】

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の経時安定性が向上する。

【0047】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリール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。

【0048】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリール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。

10

【0049】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

20

【0050】

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、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。

【0051】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリール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1～5）、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）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、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

30

【0052】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル部位としては、アルキルスルホン酸アニオンおけると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。

【0053】

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンおけると同様のアリール基を挙げることができる。

【0054】

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6～12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、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

40

【0055】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリール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の置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンおける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。

【0056】

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

50

る。

【 0 0 5 7 】

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。

【 0 0 5 8 】

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

10

【 0 0 5 9 】

X⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の α 位がフッ素原子で置換されたアルカン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アリール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、特に好ましくは炭素数 4 ～ 8 のパーフロロアルカン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、最も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。

20

【 0 0 6 0 】

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基としては、例えば、後述する化合物（Z 1 - 1）、（Z 1 - 2）、（Z 1 - 3）における対応する基を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

尚、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R₂₀₁～R₂₀₃の少なくともひとつが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【 0 0 6 2 】

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

30

【 0 0 6 3 】

化合物（Z 1 - 1）は、上記一般式（Z I）のR₂₀₁～R₂₀₃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。

【 0 0 6 4 】

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁～R₂₀₃の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁～R₂₀₃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。

【 0 0 6 5 】

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を挙げることができる。

40

【 0 0 6 6 】

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。

【 0 0 6 7 】

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

50

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。

【0068】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、最も好ましくは炭素数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

【0069】

次に、化合物（Z1-2）について説明する。

化合物（Z1-2）は、式（ZI）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。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。

【0070】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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

【0071】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、最も好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

【0072】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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

【0073】

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。

【0074】

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のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

40

【0075】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0076】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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いてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

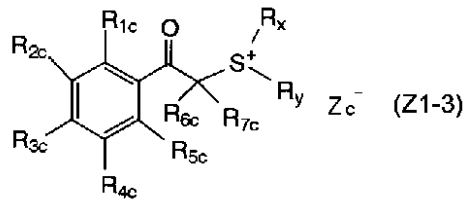
50

【 0 0 7 7 】

化合物 (Z 1 - 3) とは、以下の一般式 (Z 1 - 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。

【 0 0 7 8 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 7 9 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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、アリル基又はビニル基を表す。

【 0 0 8 0 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、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、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

20

【 0 0 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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 個の直鎖及び分岐アルキル基 (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 ~ 8 個の環状アルキル基 (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。

30

【 0 0 8 3 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数 3 ~ 8 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。

【 0 0 8 4 】

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうち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、分岐もしくは環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から 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。

40

【 0 0 8 5 】

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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると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、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がより好ましい。

【 0 0 8 6 】

2 - オキソアルキル基及び 2 - オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【 0 0 8 7 】

50

アルコキシカルボニルメチ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る。

【0088】

R_x 及び 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。

【0089】

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。

【0090】

一般式(ZII)、(ZIII)中、 $R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0091】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0092】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基)を挙げることができる。

【0093】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0094】

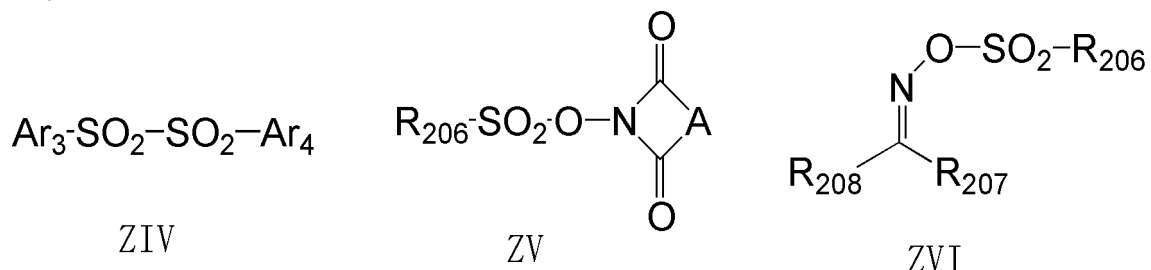
X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0095】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の内为好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

【0096】

【化14】



【0097】

一般式(ZIV)～(ZVI)中、 Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

【0098】

R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} は、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。

【0099】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の内为好ましくは、一般式(ZI)～(ZIII)で表される化合物である。

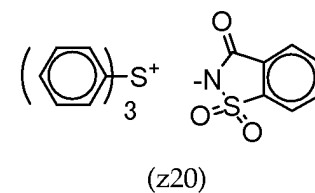
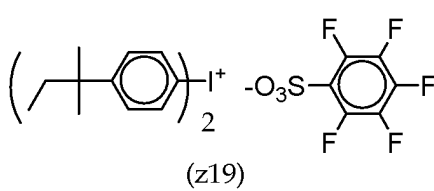
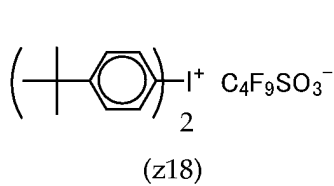
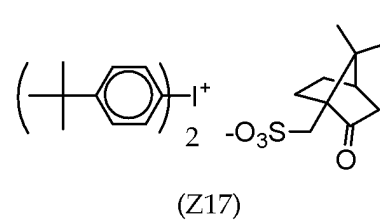
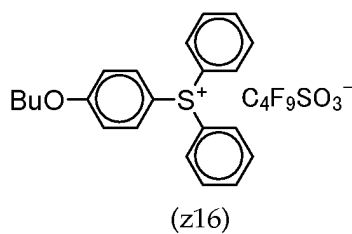
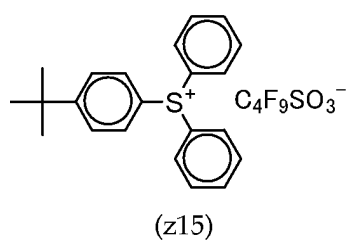
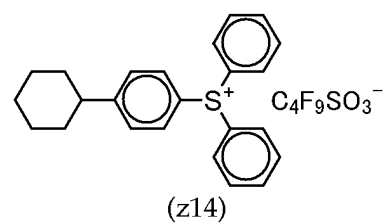
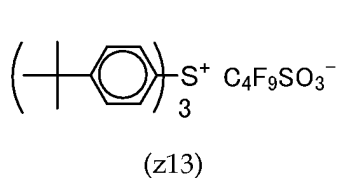
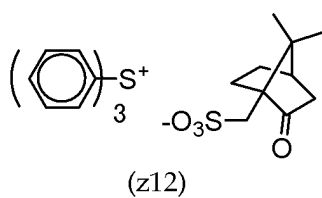
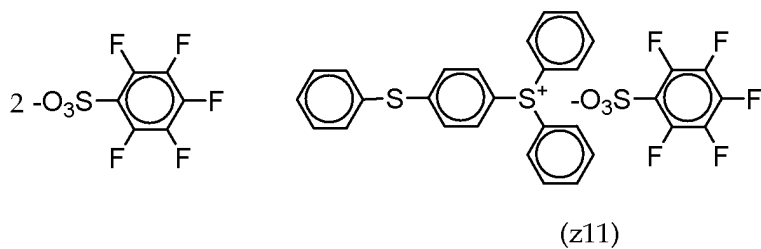
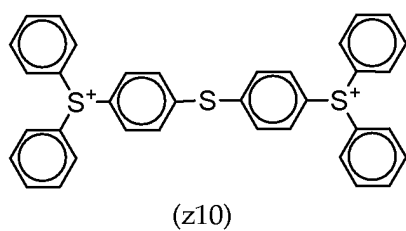
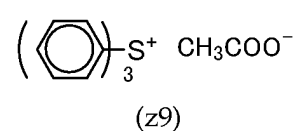
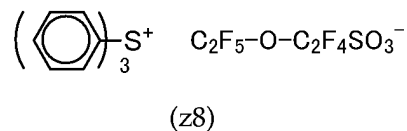
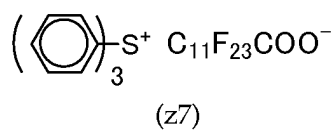
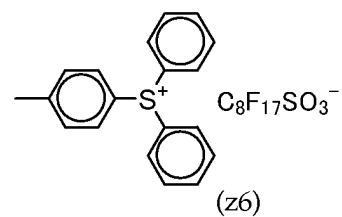
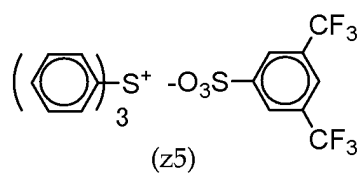
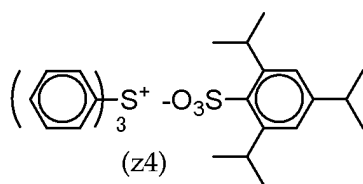
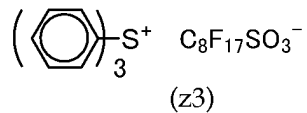
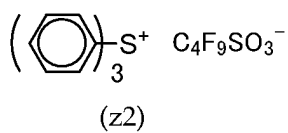
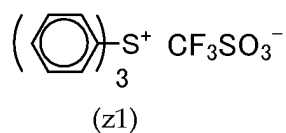
また、併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物として、スルホン酸基を1つ有するスルホン酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、またはフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物であり、特に好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸のスルホニウム塩である。

【0100】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0101】

【化 1 5】



【 0 1 0 2 】

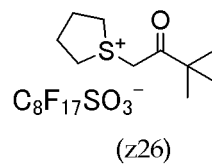
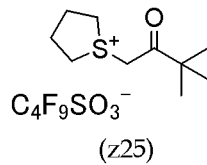
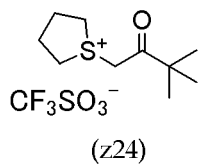
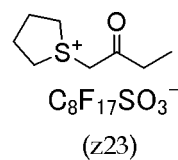
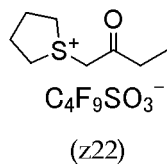
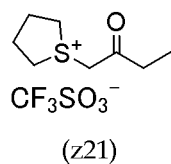
10

20

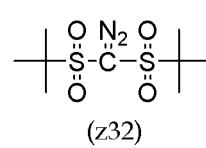
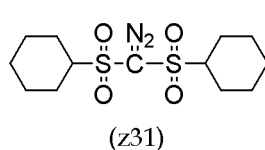
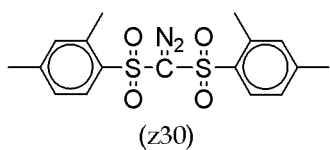
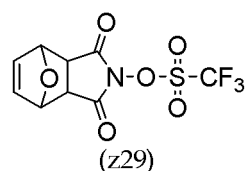
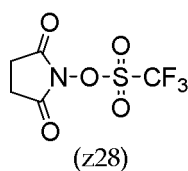
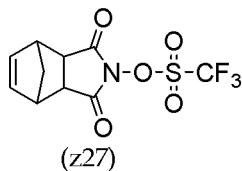
30

40

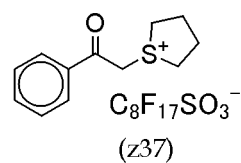
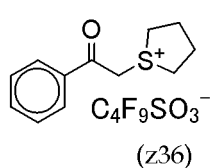
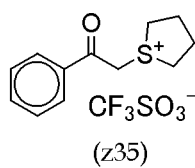
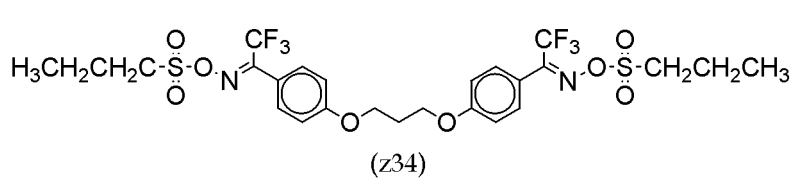
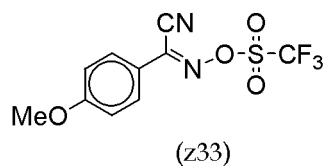
【化 1 6】



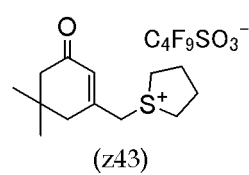
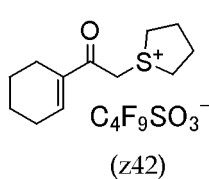
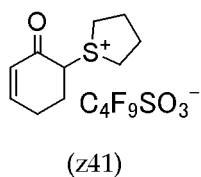
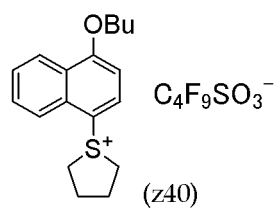
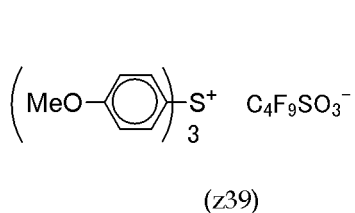
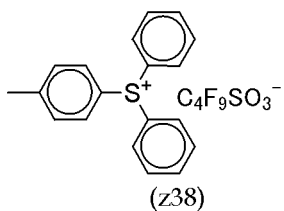
10



20



30

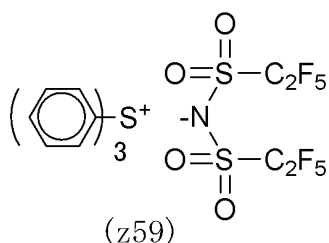
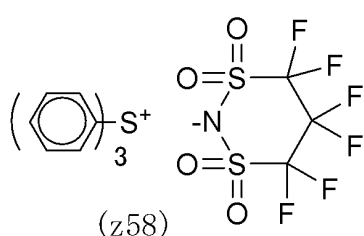
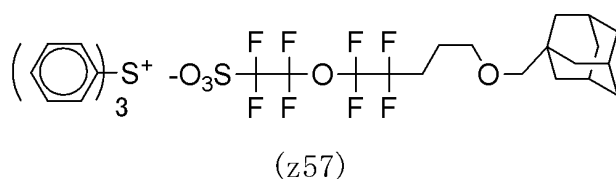
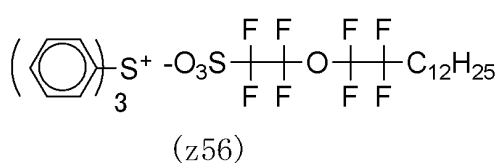
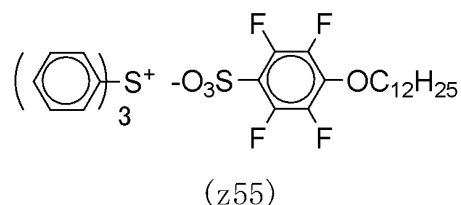
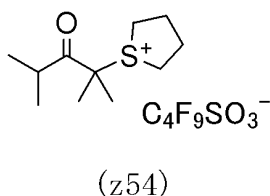
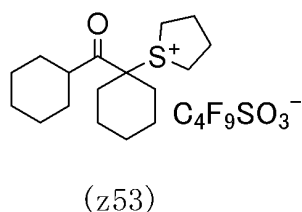
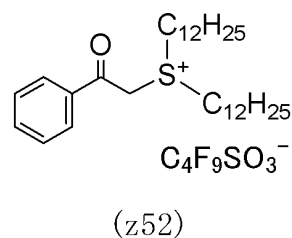
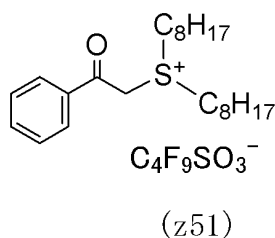
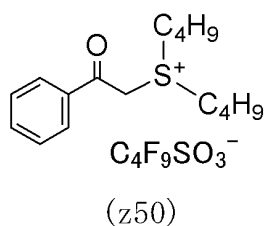
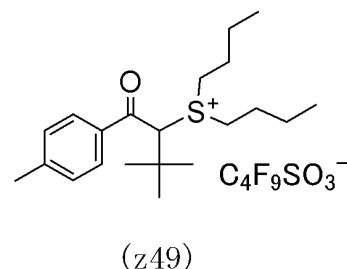
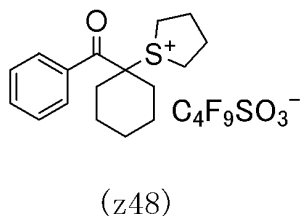
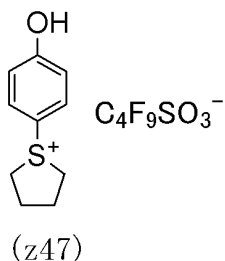
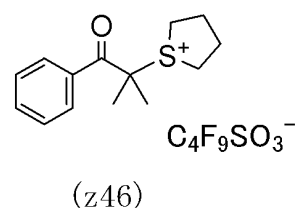
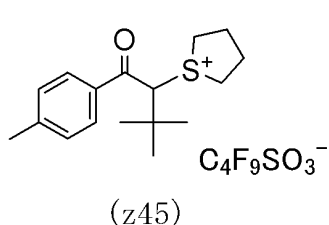


40

【 0 1 0 3 】

 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

 (z44)



〔２〕（Ｂ）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（以下、「（Ｂ）成分」ともいう）

【 0 1 0 5 】

酸で分解し得る基は、酸の作用で分解しアルカリ可溶性基を生じる基であり、好ましい基は、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸分解性基としては、例えば、アセタール基又は３級エステル基を挙げることができる。

【０１０６】

これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂は、側鎖に－ＯＨもしくは－ＣＯＯＨ基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【０１０７】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、０．２６１Ｎテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（ＴＭＡＨ）で測定（２３）して１７０Ａ／秒以上が好ましい。特に好ましくは３３０Ａ／秒以上である（Ａはオングストローム）。

10

【０１０８】

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ｏ－，ｍ－，ｐ－ポリ（ヒドロキシスチレン）及びこれらの共重合体、水素化ポリ（ヒドロキシスチレン）、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ（ヒドロキシスチレン）、ポリ（ヒドロキシスチレン）の一部、Ｏ－アルキル化もしくはＯ－アシル化物、スチレン－ヒドロキシスチレン共重合体、α－メチルスチレン－ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【０１０９】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰返し単位としては、例えば、ｔ－ブトキシカルボニルオキシスチレン、１－アルコキシエトキシスチレン、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル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）アクリレートがより好ましい。

20

【０１１０】

本発明に用いられる（Ｂ）成分は、欧州特許２５４８５３号、特開平２－２５８５０号、同３－２２３８６０号、同４－２５１２５９号等に関示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【０１１１】

本発明に使用される（Ｂ）成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

30

ｐ－ｔ－ブトキシスチレン／ｐ－ヒドロキシスチレン共重合体、
 ｐ－（ｔ－ブトキシカルボニルオキシ）スチレン／ｐ－ヒドロキシスチレン共重合体、
 ｐ－（ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／ｐ－ヒドロキシスチレン共重合体、

４－（ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ）－３－メチルスチレン／４－ヒドロキシ－３－メチルスチレン共重合体、

ｐ－（ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／ｐ－ヒドロキシスチレン（１０％水素添加物）共重合体、

ｍ－（ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／ｍ－ヒドロキシスチレン共重合体、

40

ｏ－（ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／ｏ－ヒドロキシスチレン共重合体、

ｐ－（クミルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／ｐ－ヒドロキシスチレン共重合体、

クミルメタクリレート／メチルメタクリレート共重合体、

４－ｔ－ブトキシカルボニルメチルメチルメタクリレート／マレイン酸ジメチル共重合体、

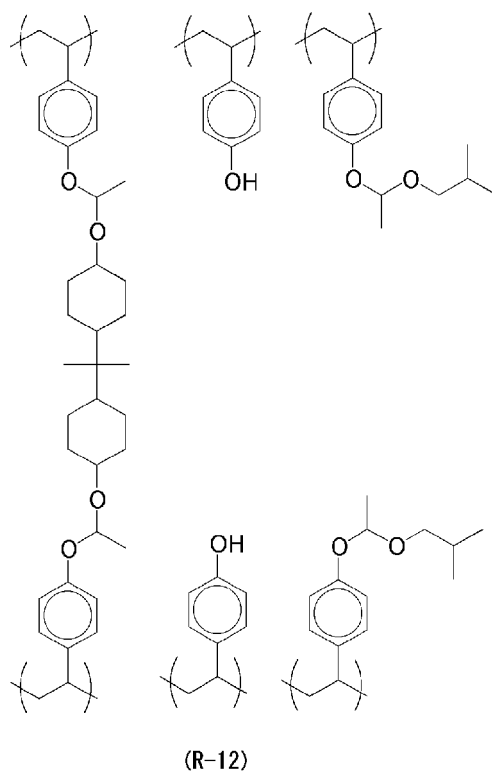
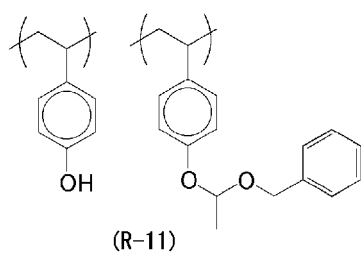
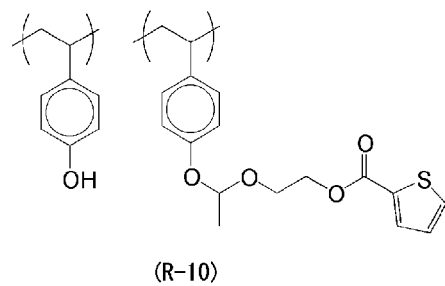
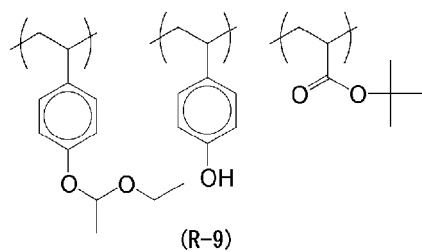
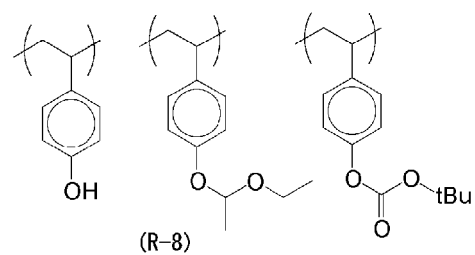
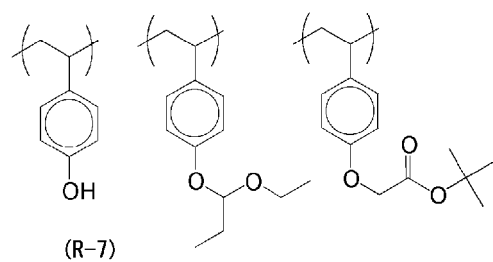
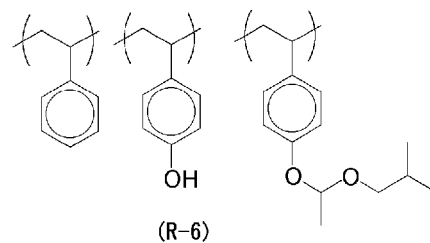
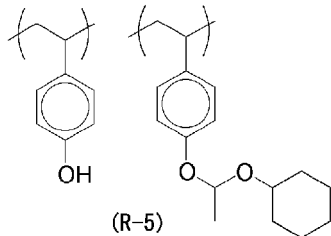
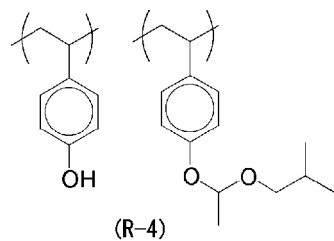
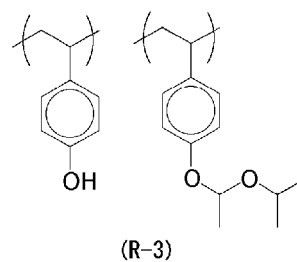
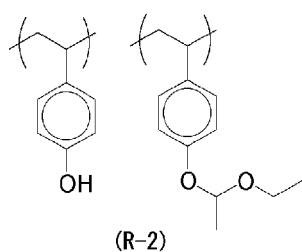
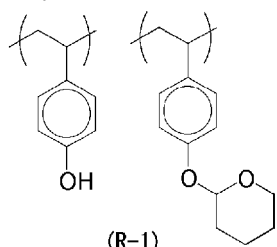
ベンジルメタクリレート／テトラヒドロピラニルメタクリレート共重合体、

ｐ－（ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／ｐ－ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体、

50

p - t - ブトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン / フマロニトリル共重合体、
t - ブトキシスチレン / ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、
スチレン / N - (4 - ヒドロキシフェニル) マレイミド / N - (4 - t - ブトキシカル
ボニルオキシフェニル) マレイミド共重合体、
p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体、
スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体、
p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート共重合体、
スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート共重合体、
p - (t - ブトキシカルボニルメチルオキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / N
- メチルマレイミド共重合体、
t - ブチルメタクリレート / 1 - アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、
p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - アセトキシスチレン共重合体
、 p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - (t - ブトキシカルボニルオ
キシ) スチレン共重合体、
p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルアクリレート / p - (t - ブトキシカルボニルメ
チルオキシ) スチレン共重合体、
【 0 1 1 2 】

【化 1 8】



【 0 1 1 3 】

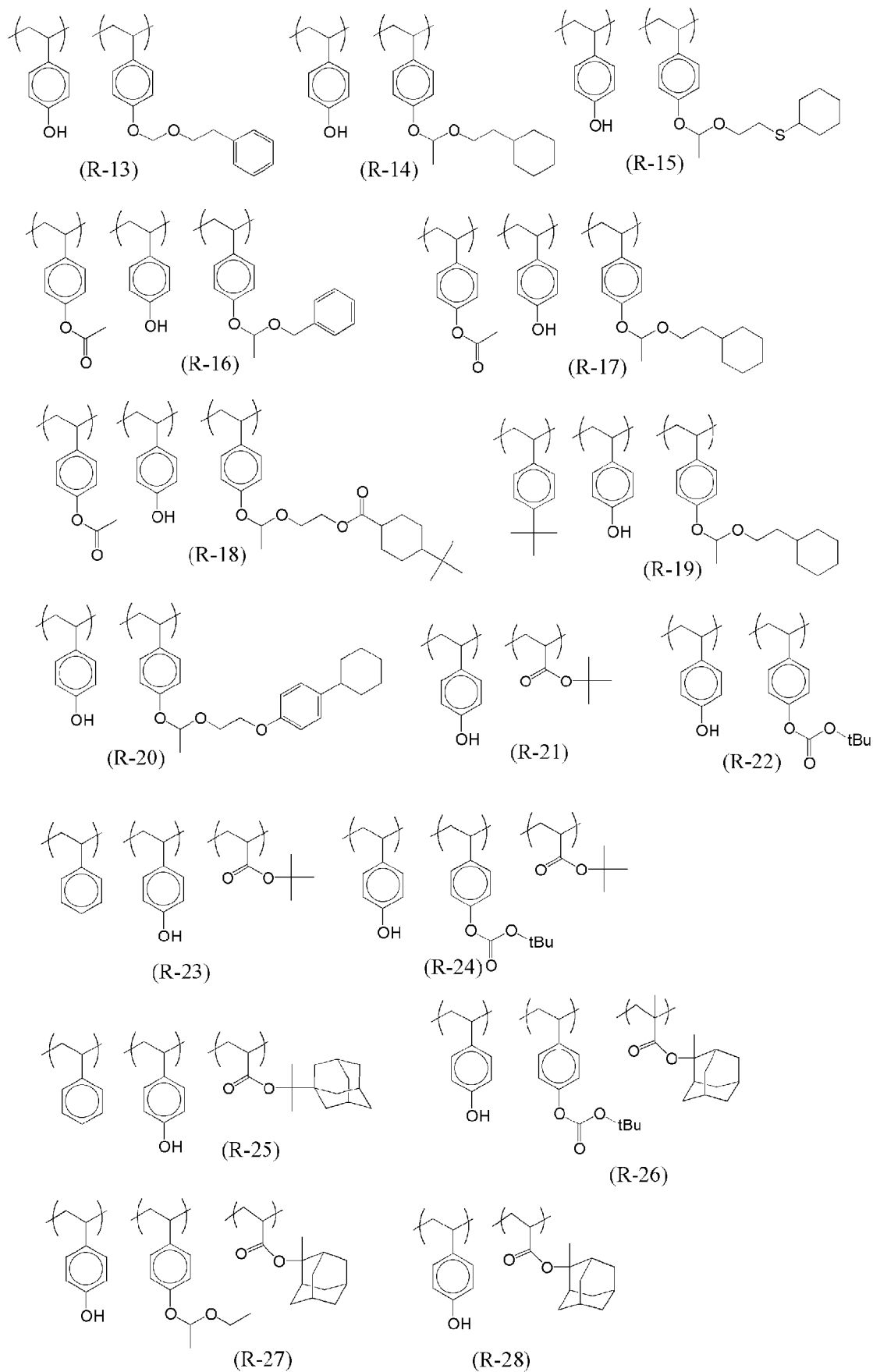
10

20

30

40

【化 19】



10

20

30

40

【 0 1 1 4 】

上記具体例において、t B uはt - ブチル基を表す。

【 0 1 1 5 】

50

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数 (B) と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数 (S) をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は、好ましくは 0.01 ~ 0.7、より好ましくは 0.05 ~ 0.50、更に好ましくは 0.05 ~ 0.40 である。

【0116】

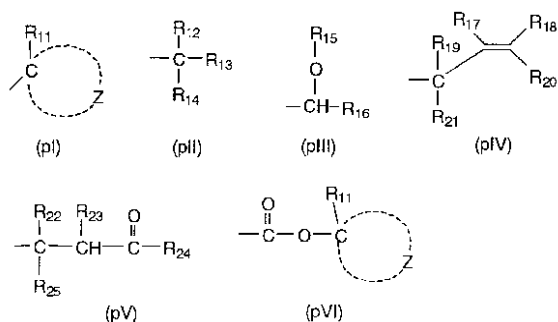
本発明のポジ型感光性組成物に ArF エキシマレーザ光を照射する場合には、(B) 成分の樹脂は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることが好ましい。

【0117】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂 (以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう) としては、下記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0118】

【化20】



【0119】

一般式 (pI) ~ (pVI) 中、

R₁₁ 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、イソブチル基又は sec - ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

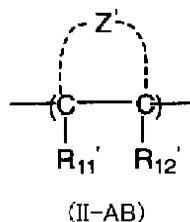
R₁₂ ~ R₁₆ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、R₁₂ ~ R₁₄ のうち少なくとも 1 つ、もしくは R₁₅、R₁₆ のいずれかはシクロアルキル基を表す。

R₁₇ ~ R₂₁ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、R₁₇ ~ R₂₁ のうち少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、R₁₉、R₂₁ のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R₂₂ ~ R₂₅ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、R₂₂ ~ R₂₅ のうち少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、R₂₃ と R₂₄ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0120】

【化21】



【0121】

式 (II-AB) 中、

R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

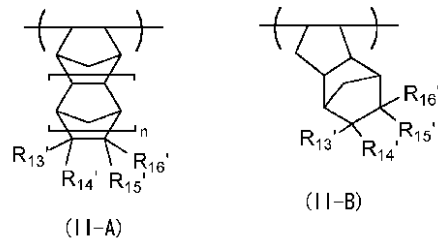
Z' は、結合した2つの炭素原子(C - C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0122】

また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0123】

【化22】



10

【0124】

式(II-A)及び(II-B)中、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。

ここで、 R_5 は、アルキル基、シクロアルキル基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A'は単結合又は2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の-Y基を表す。

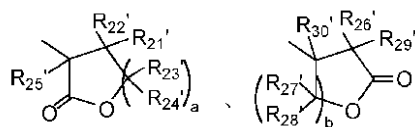
R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0125】

-Y基；

【0126】

【化23】



【0127】

-Y基中、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 a 、 b は1又は2を表す。

【0128】

一般式(pI)～(pVI)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【0129】

また、上記各アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、

40

50

アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【 0 1 3 0 】

$R_{11} \sim R_{25}$ におけるシクロアルキル基或いはZと炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ピシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

【 0 1 3 1 】

好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。

【 0 1 3 2 】

これらのシクロアルキル基の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択される。上記アルコキシ基としては、炭素数1～4個の、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【 0 1 3 3 】

上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

【 0 1 3 5 】

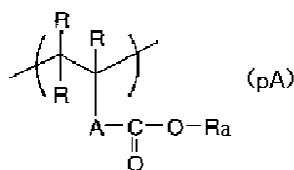
上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくはカルボキシ基の水素原子が一般式 (p I) ~ (p V I) で表される構造で置換された構造が挙げられる。

【 0 1 3 6 】

一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0 1 3 7 】

【 化 2 4 】



【 0 1 3 8 】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される

単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R a は、上記式 (p I) ~ (p V I) のいずれかの基を表す。

【 0 1 3 9 】

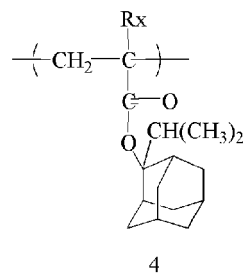
一般式 (p A) で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2 - アルキル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、ジアルキル (1 - アダマンチル) メチル (メタ) アクリレートによる繰り返し単位である。

【 0 1 4 0 】

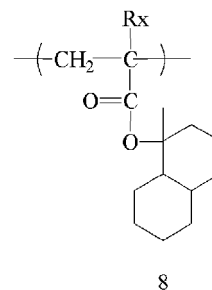
以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【 0 1 4 1 】

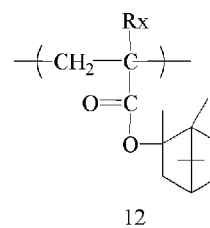
(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)



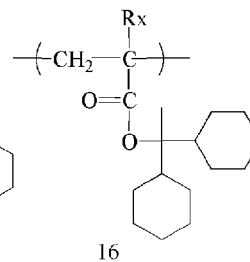
10



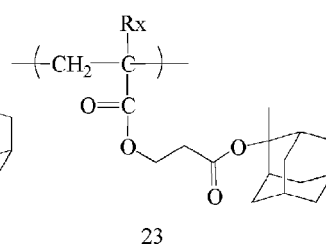
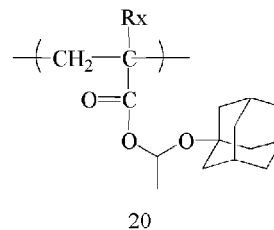
20



30



40



上記一般式(II-AB)において、 R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。

Z'は、結合した2つの炭素原子(C - C)を含み、脂環式構造を形成するための原子

団を表す。

【 0 1 4 3 】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【 0 1 4 4 】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【 0 1 4 5 】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 4 個の、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【 0 1 4 6 】

上記 Z' の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

【 0 1 4 7 】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ~ (p V I) に於ける $R_{11} \sim R_{25}$ の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 4 8 】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (II - A) あるいは (II - B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

【 0 1 4 9 】

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II - A) あるいは (II - B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【 0 1 5 0 】

本発明に係わる脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、酸分解性基は、前記 - C (= O) - X - A' - R_{17}' に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z' の置換基として含まれてもよい。

【 0 1 5 1 】

酸分解性基の構造としては、- C (= O) - X_1 - R_0 で表される。

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【 0 1 5 2 】

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【 0 1 5 3 】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【 0 1 5 4 】

上記 R_5 、 R_6 、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるシクロアルキル基としては、例えば単環式環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2 - メチル - 2 - アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

【 0 1 5 5 】

上記 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

10

【 0 1 5 6 】

上記 R_{17}' におけるアルコキシ基としては、炭素数1～4個の、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【 0 1 5 7 】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、シクロアルキル基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

20

【 0 1 5 8 】

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【 0 1 5 9 】

上記 A' の2価の連結基としては、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

【 0 1 6 0 】

本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式 (p I) ～ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式 (II - AB) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

30

【 0 1 6 1 】

上記一般式 (II - A) あるいは一般式 (II - B) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式 (II - AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなり得る。。

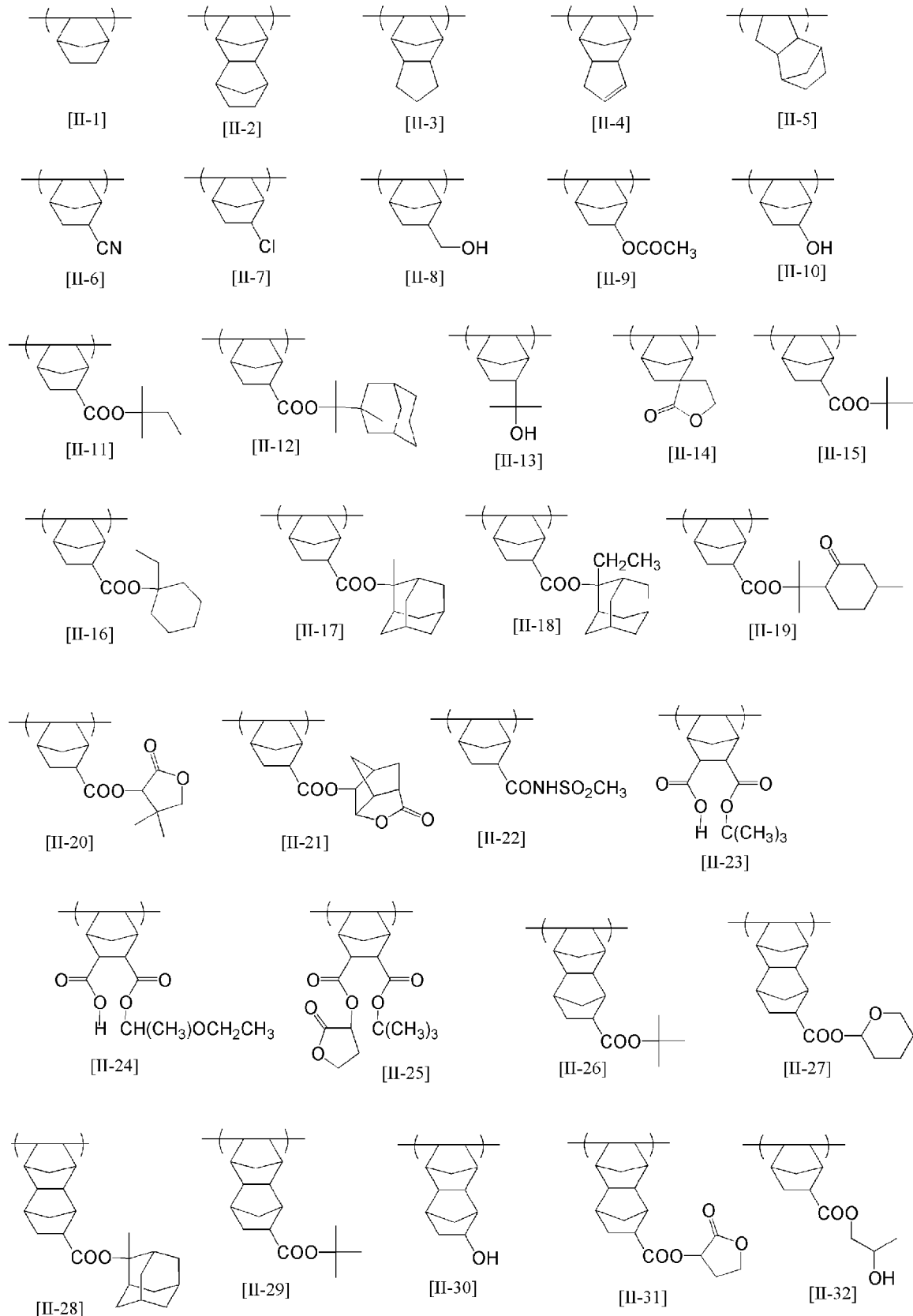
【 0 1 6 2 】

上記一般式 (II - A) あるいは一般式 (II - B) で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されない。

40

【 0 1 6 3 】

【化 2 6】



10

20

30

40

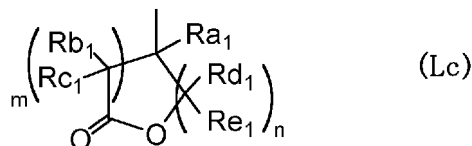
【 0 1 6 4】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましく、下記一般式（Lc）又は下記一般式（V-1）～（V-5）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

【 0 1 6 5】

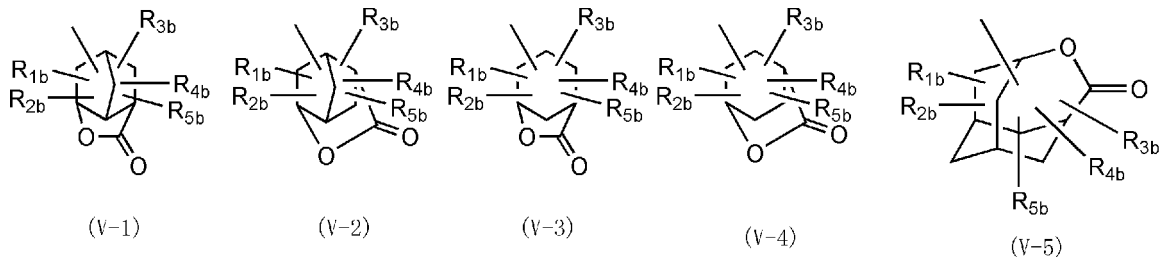
50

【化 2 7】



【 0 1 6 6】

【化 2 8】



10

【 0 1 6 7】

一般式 (Lc) 中、 R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 、 R_{e1} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m + n$ は、2 以上 6 以下である。

20

【 0 1 6 8】

一般式 (V-1) ~ (V-5) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、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、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 1 6 9】

一般式 (Lc) に於ける R_{a1} ~ R_{e1} のアルキル基及び一般式 (V-1) ~ (V-5) に於ける R_{1b} ~ R_{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。好ましい置換基として、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基等を挙げることができる。

30

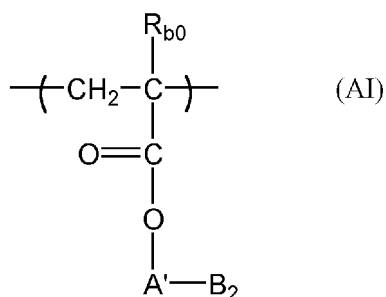
【 0 1 7 0】

一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13'}$ ~ $R_{16'}$ のうち少なくとも 1 つが一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を有するもの (例えば -COOR₅ の R₅ が一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【 0 1 7 1】

40

【化 2 9】



10

【0 1 7 2】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V - 1) ~ (V - 5) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

【0 1 7 3】

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

20

【0 1 7 4】

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

【0 1 7 5】

B_2 は、一般式 (L c) 又は一般式 (V - 1) ~ (V - 5) のうちのいずれかで示される基を表す。

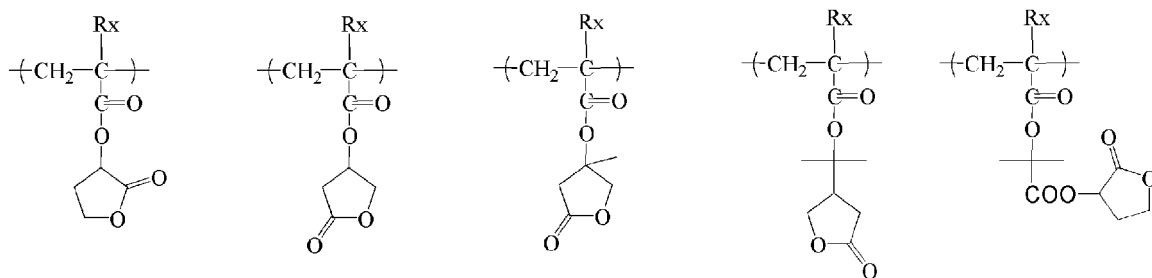
【0 1 7 6】

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

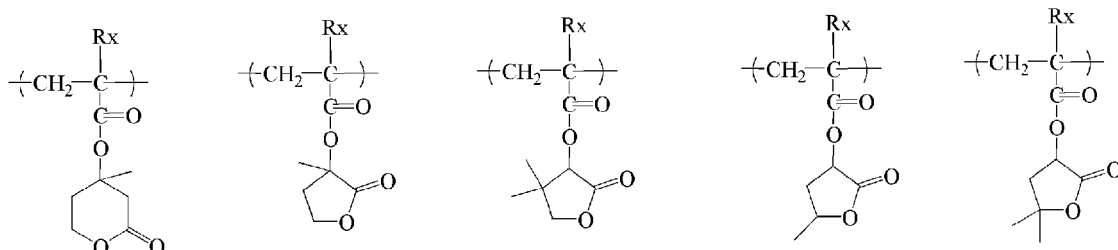
【0 1 7 7】

30

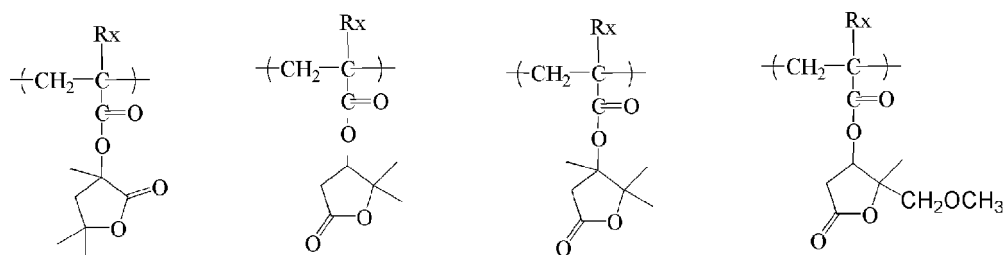
【化 3 0】

(式中 R x は H、C H₃ 又は C F₃)

10



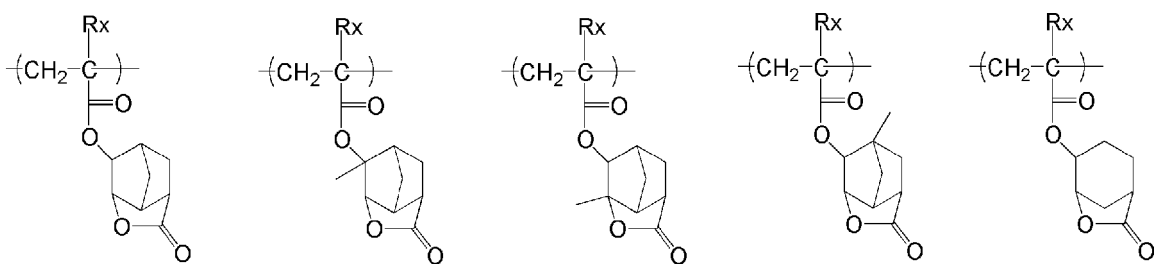
20



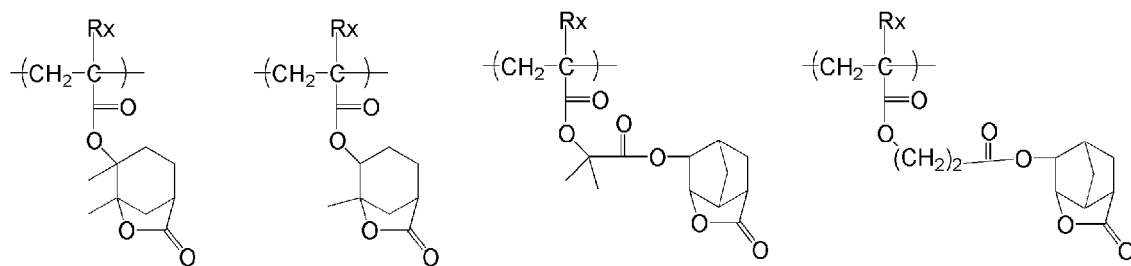
30

【 0 1 7 8 】

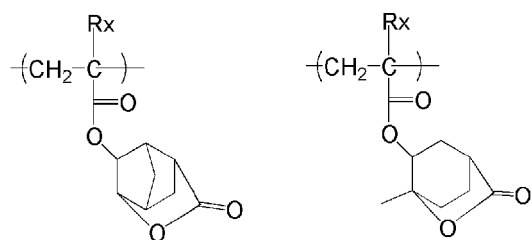
【化 3 1】

(式中R x はH、CH₃又はCF₃)

10



20

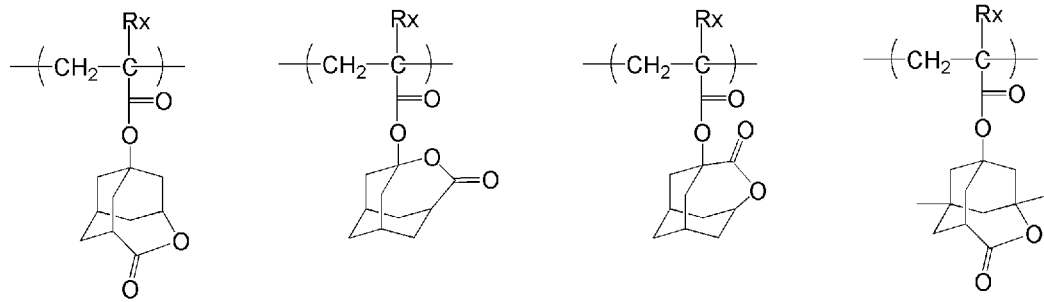


30

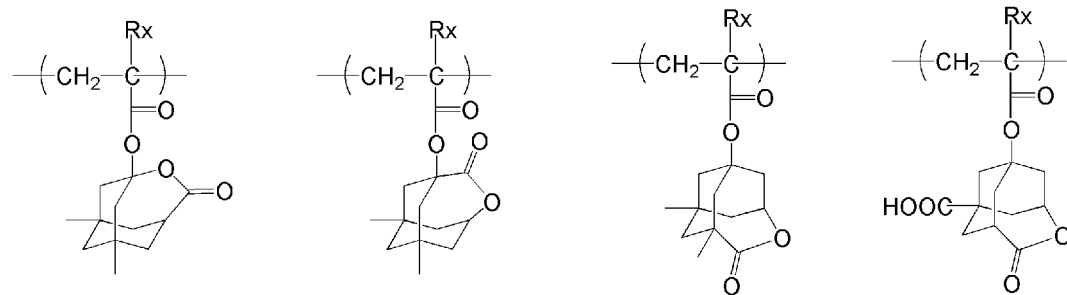
【 0 1 7 9 】

【化 3 2】

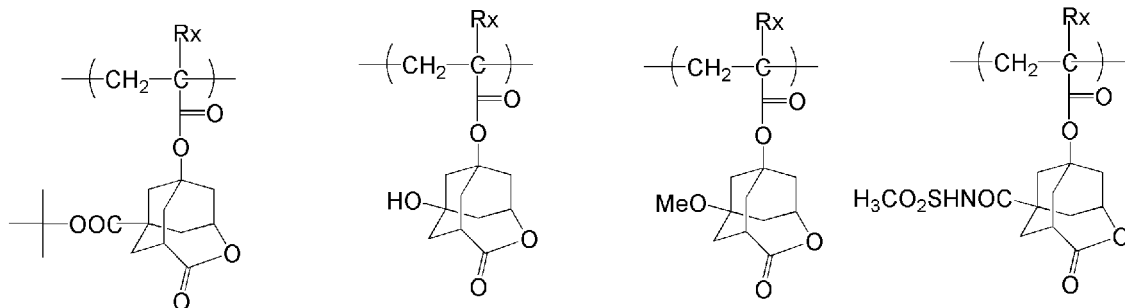
(式中 R_x は H、CH₃ 又は CF₃)



10



20



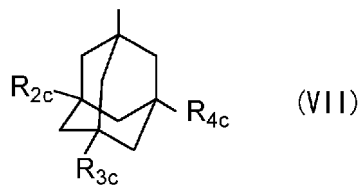
【 0 1 8 0 】

30

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アダマンタン骨格を有する下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【 0 1 8 1 】

【化 3 3】



(VII)

40

【 0 1 8 2 】

一般式 (VII) 中、R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【 0 1 8 3 】

一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

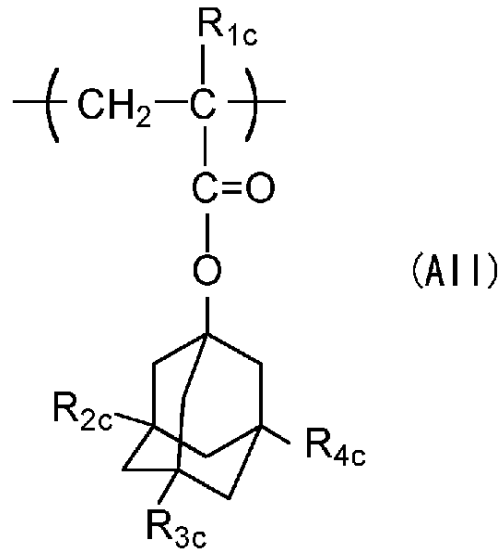
【 0 1 8 4 】

50

一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式(VII)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0185】

【化34】



10

20

【0186】

一般式(AII)中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

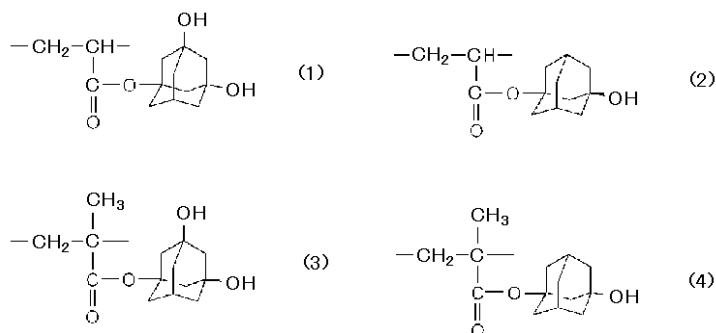
【0187】

一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

30

【0188】

【化35】



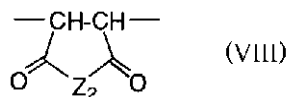
40

【0189】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を含有してもよい。

【0190】

【化 3 6】



【0191】

上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。 R_{41} 、 R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子) 等で置換されていてもよい。

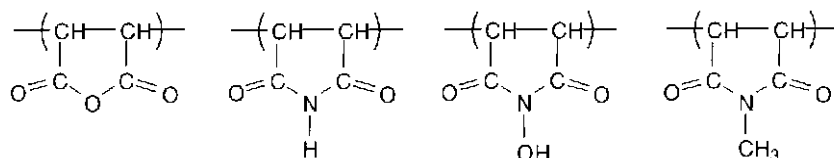
10

【0192】

上記一般式 (VIII) で表される繰返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0193】

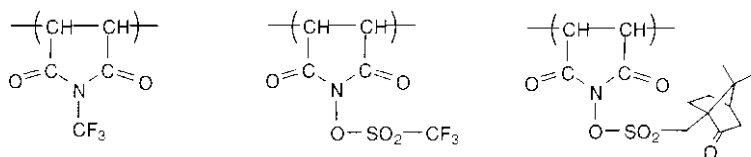
【化 3 7】



20

【0194】

【化 3 8】



【0195】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰返し単位を有することがより好ましい。これを含むことによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰返し単位のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。最も好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

30

【0196】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰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、さらにレジスト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返し構造単位を含むことができる。

40

【0197】

このような繰返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰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。

【0198】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性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、

50

- (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。

【0199】

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。

【0200】

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。

10

【0201】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジスト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、さらにはレジスト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。

【0202】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)

20

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び(メタ)アクリレート構造を有するもの(ハイブリッド型)

【0203】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0204】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、少なくとも1種のメタクリル酸エステル繰り返し単位と少なくとも1種のアクリル酸エステル繰り返し単位を含有することが好ましい。アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの比率は、モル比として、一般的には10/90~90/10、好ましくは20/80~80/20、更に好ましくは30/70~70/30、最も好ましくは40/60~60/40である。

30

【0205】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

【0206】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

40

【0207】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0208】

50

本発明の組成物がA r F露光用であるとき、A r F光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0209】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、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、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、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、さら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のような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に
10
応じ加熱、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。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20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

【0210】

本発明の組成物を多層レジストの上層レジストに使用する場合に、(B)成分の樹脂は、シリコン原子を有することが好ましい。

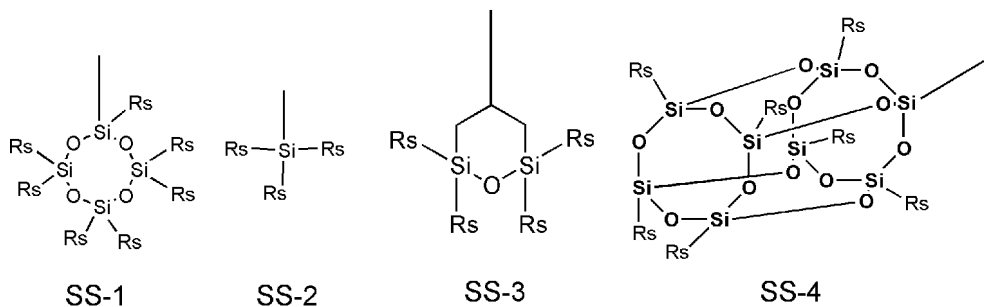
【0211】

シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂を用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系単量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸系単量体の共重合体を挙げることができる。

シリコン原子を有する樹脂としてはトリアルキルシリル構造、単環または多環の環状シロキサン構造を有する樹脂が好ましく、下記一般式(SS-1)～(SS-4)で表される構造を有する繰り返しを有する樹脂がより好ましく、一般式(SS-1)～(SS-4)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系繰り返し単位、ビニル系繰り返し単位またはアリル系繰り返し単位がより好ましい。
30

【0212】

【化39】



【0213】

一般式(SS-1)～(SS-4)中、Rsは炭素数1～5のアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基である。

【0214】

シリコン原子を有する樹脂は、異なる2種類以上のシリコン原子を有する繰り返し単位を有することが好ましく、より好ましくは(Sa)シリコン原子を1～4個有する繰り返し単位と(Sb)シリコン原子を5～10個有する繰り返し単位の両方を有する樹脂であり、更により好ましくは一般式(SS-1)～(SS-3)で表される構造を有する少なくとも1種類の繰り返し単位と一般式(SS-4)で表される構造を有する繰り返し単位
50

を有する樹脂である。

【 0 2 1 5 】

本発明のポジ型感光性組成物に F_2 エキシマレーザー光を照射する場合に、(B) 成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及びノ又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂（以下、フッ素基含有樹脂ともいう）が好ましく、さらに好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、最も好ましくはヘキサフロロ - 2 - プロパノール構造またはヘキサフロロ - 2 - プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特に F_2 (1 5 7 n m) 光に対する透明性を向上させることができる。

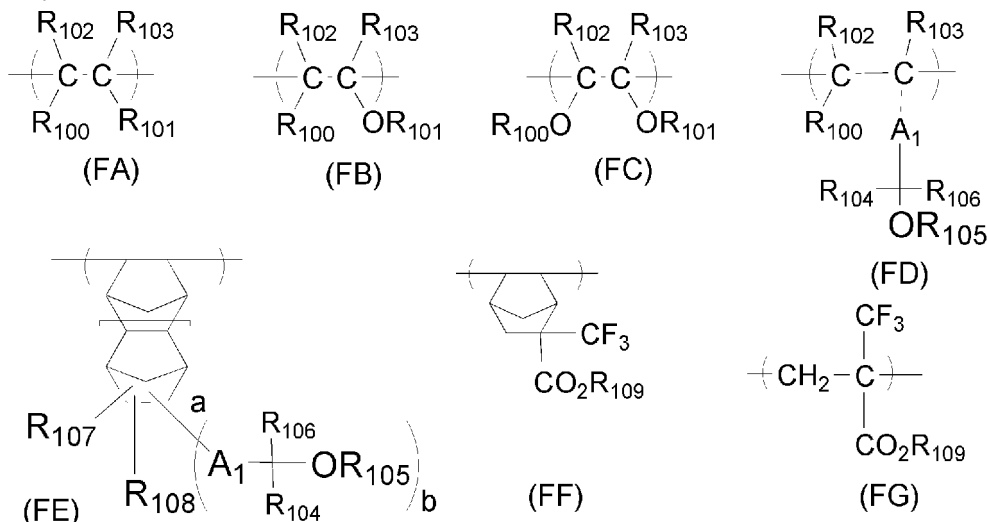
10

【 0 2 1 6 】

(B) 酸分解性樹脂におけるフッ素基含有樹脂として、例えば、下記一般式 (F A) ~ (F G) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂を好ましく挙げることができる。

【 0 2 1 7 】

【 化 4 0 】



20

30

【 0 2 1 8 】

前記一般式中、

R_{100} - R_{103} はそれぞれ水素原子、フッ素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

R_{104} および R_{106} はそれぞれ水素原子、フッ素原子またはアルキル基であり、 R_{104} および R_{106} の少なくとも一方がフッ素原子またはフルオロアルキル基である。 R_{104} および R_{106} は好ましくは両方トリフルオロメチル基である。

R_{105} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

A_1 は単結合、2 価の連結基、例えば直鎖、分岐、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、または $-CON(R_{24})-$ 、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。 R_{24} は水素原子またはアルキル基である。

40

R_{107} 、 R_{108} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

R_{109} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、酸の作用により分解する基である。

b は、0、1 又は 2 である。

また、一般式 (F A) 及び (F C) における R_{100} と R_{101} は、フッ素で置換されているよいアルキレン基（炭素数 1 ~ 5 ）を介して環を形成していてもよい。

【 0 2 1 9 】

50

一般式 (F A) ~ (F G) で表される繰り返し単位は、一繰り返し単位あたりに少なくとも 1 つ、好ましくは 3 つ以上のフッ素原子を含む。

【 0 2 2 0 】

上記一般式 (F A) ~ (F G) において、アルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、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、2 - エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

【 0 2 2 1 】

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 個の、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数 6 ~ 20 個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α - ピネル基、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好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【 0 2 2 2 】

フルオロアルキル基としては、例えば炭素数 1 ~ 12 個のものであって、具体的にはトリフルオロメチル基、パーフルオエチル基、パーフルオプロピル基、パーフルオブチル基、パーフルオヘキシル基、パーフルオオクチル基、パーフルオオクチルエチル基、パーフルオドデシル基等を好ましくあげることができる

【 0 2 2 3 】

アリール基としては、例えば炭素数 6 ~ 15 個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10 - ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

【 0 2 2 4 】

アルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ基であって、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、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

【 0 2 2 5 】

アシル基としては、例えば炭素数 1 ~ 10 個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

【 0 2 2 6 】

アルコシカルボニル基としては、i - プロポシカルボニル基、t - ブトシカルボニル基、t - アミロシカルボニル基、1 - メチル - 1 - シクロヘキシルオシカルボニル基等、好ましくは 2 級、より好ましくは 3 級のアルコシカルボニル基が挙げられる。

【 0 2 2 7 】

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【 0 2 2 8 】

アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

【 0 2 2 9 】

アルケニレン基としては、好ましくはエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが挙げられる。

【 0 2 3 0 】

シクロアルキレン基としては、好ましくはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 5 ~ 8 個のものが挙げられる。

【0231】

アリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0232】

またこれらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

10

【0233】

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0234】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

20

【0235】

$R_{36} \sim R_{39}$ は、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し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基（ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等）又はアリール基を表す。

【0236】

好ましい具体例としては、 t -ブチル基、 t -アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、 t -アルキルカーボネート基、 t -アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

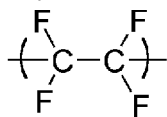
30

【0237】

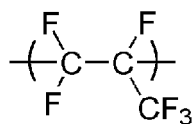
以下に一般式(F A)～(F G)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0238】

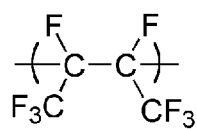
【化 4 1】



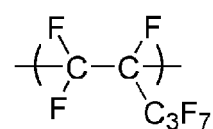
(F-1)



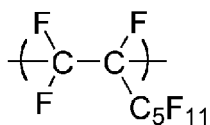
(F-2)



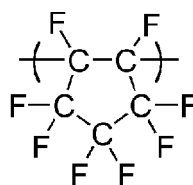
(F-3)



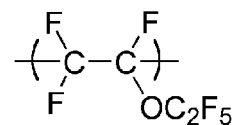
(F-4)



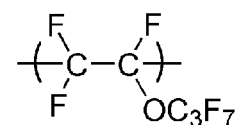
(F-5)



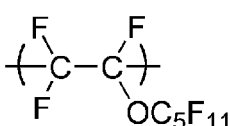
(F-6)



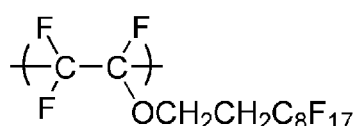
(F-7)



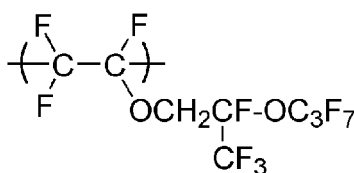
(F-8)



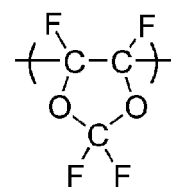
(F-9)



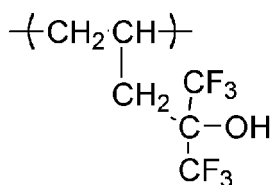
(F-10)



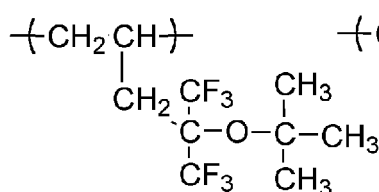
(F-11)



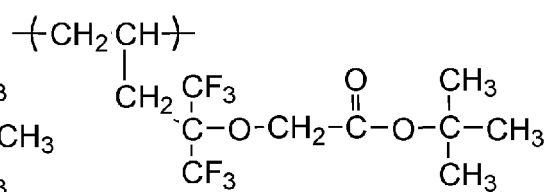
(F-12)



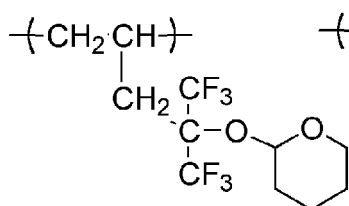
(F-13)



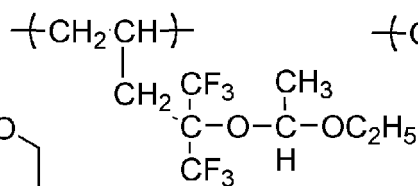
(F-14)



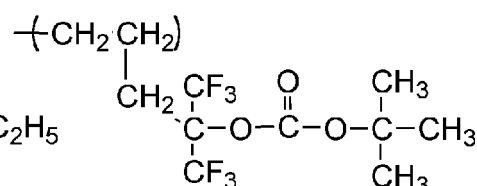
(F-15)



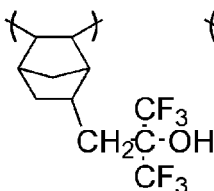
(F-16)



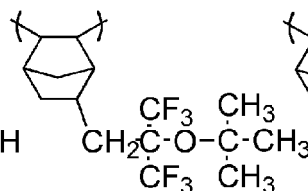
(F-17)



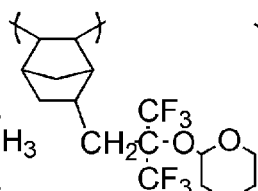
(F-18)



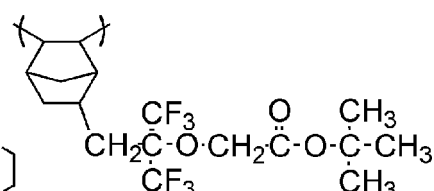
(F-19)



(F-20)



(F-21)



(F-22)

【 0 2 3 9 】

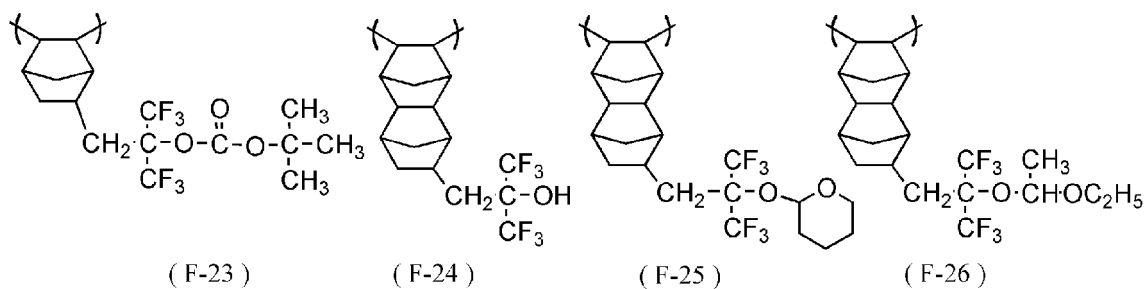
10

20

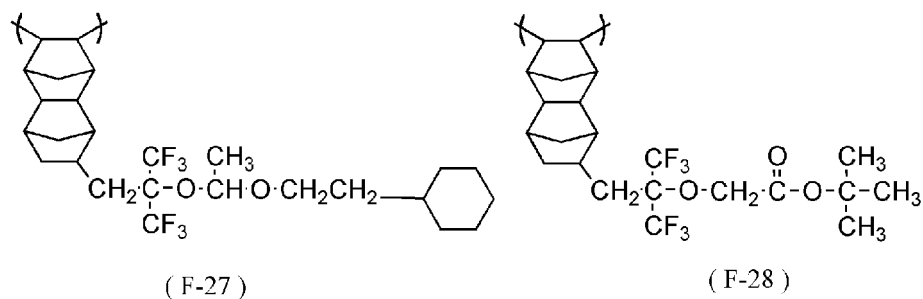
30

40

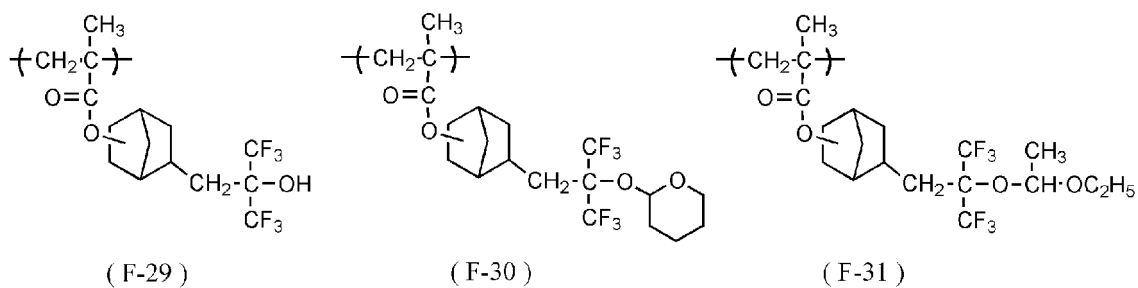
【化 4 2】



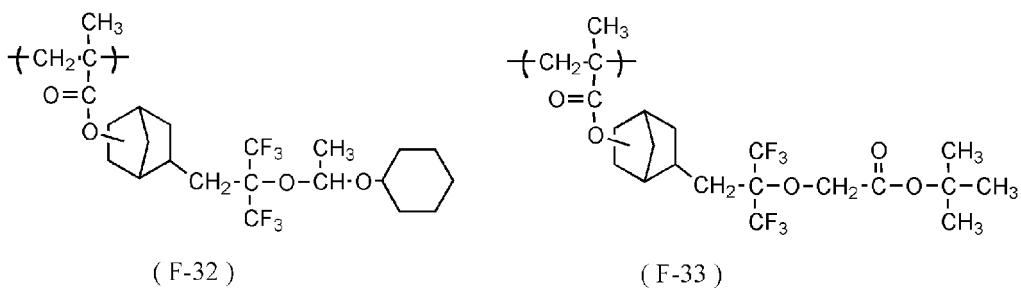
10



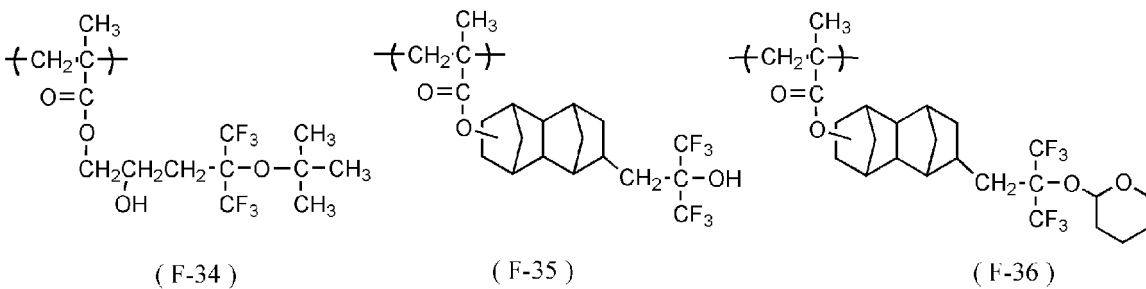
20



30

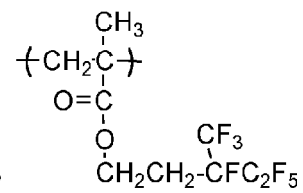
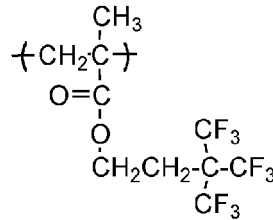
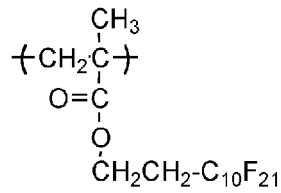
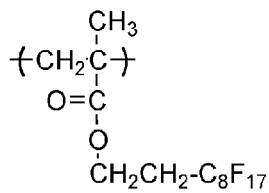
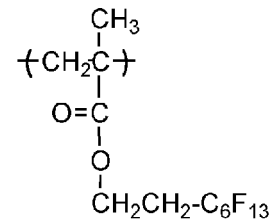
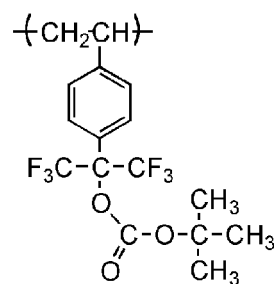
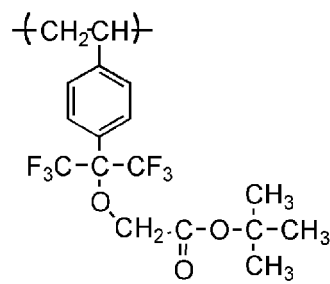
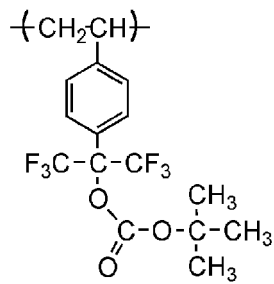
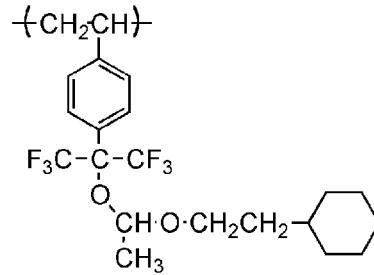
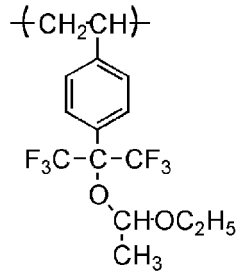
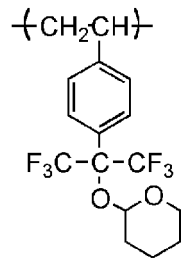
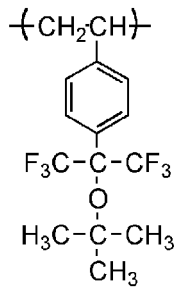
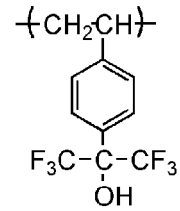
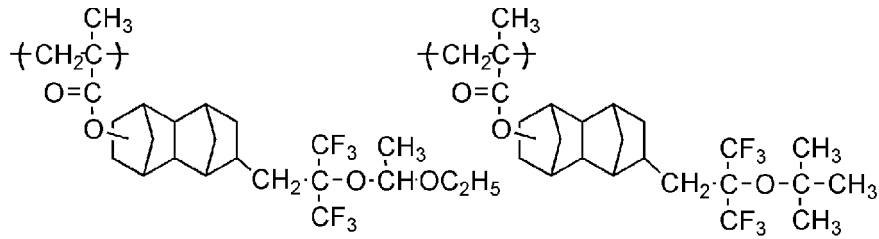


40



【 0 2 4 0 】

【化 4 3】



【 0 2 4 1 】

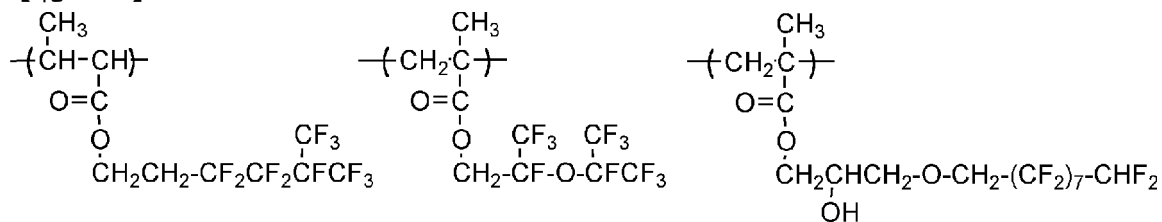
10

20

30

40

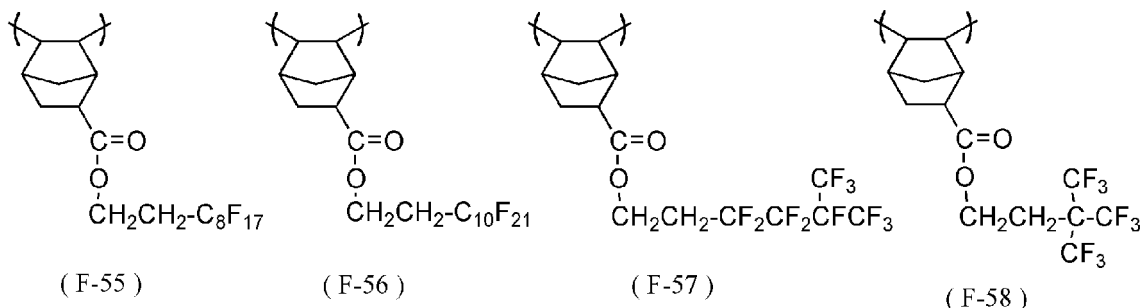
【化 4 4】



(F-52)

(F-53)

(F-54)

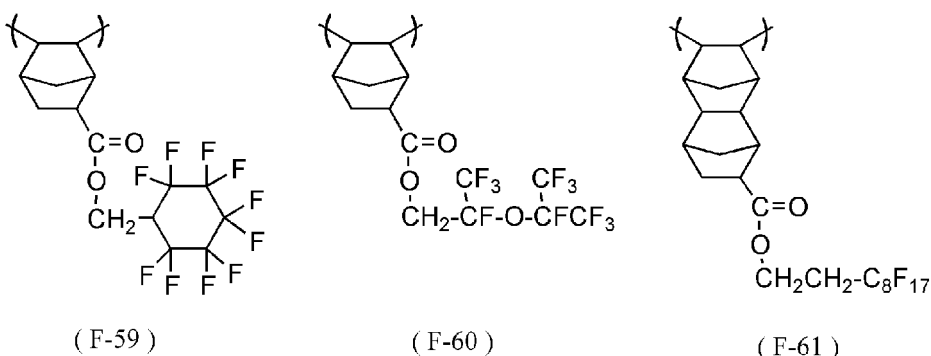


(F-55)

(F-56)

(F-57)

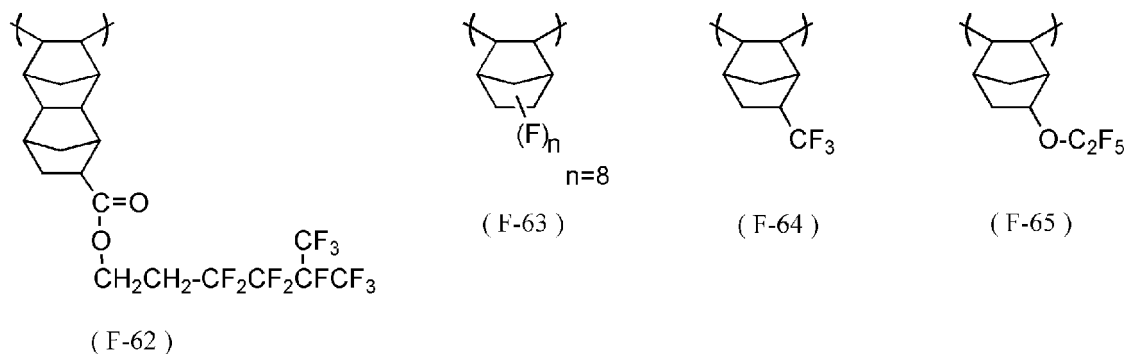
(F-58)



(F-59)

(F-60)

(F-61)



(F-62)

(F-63)

(F-64)

(F-65)

【0242】

一般式(F A)～(F G)で示される繰り返し単位の含量の合計は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

【0243】

上記フッ素含有樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のレジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0244】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、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、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 5 】

このようなフッ素含有樹脂には、ドライエッチング耐性向上、アルカリ可溶性調節、基板密着性向上などの観点から、前記フッ素原子を有する繰返し単位の他に共重合成分として他の繰返し単位を含有することが好ましい。他の繰返し単位として好ましいものとしては：

1) 前記一般式 (p I) ~ (p V I) 及び (II - A B) に示す脂環炭化水素構造を有する繰返し単位。具体的には前記 1 ~ 2 3 の繰返し単位および [II - 1] ~ [II - 3 2] の繰返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 2 3 のうち R_x が CF_3 のものである。

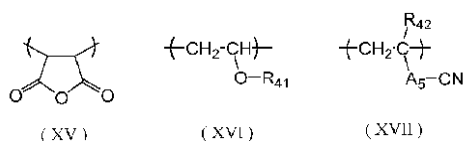
【 0 2 4 6 】

2) 前記一般式 (L c) 及び (V - 1) ~ (V - 5) に示すラクトン構造を有する繰返し単位。具体的には、先に例示した繰返し単位、特に先に例示した一般式 (L c) 、 (V - 1) ~ (V - 4) で表される基を有する繰返し単位。

3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (X V) (X V I) (X V I I) 、具体的には (C - 1) ~ (C - 1 5) に挙げられる繰返し単位が挙げられる。これら他の繰返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

【 0 2 4 7 】

【 化 4 5 】



【 0 2 4 8 】

式中、 R_{41} は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 R_{41} のアルキル基は、アリール基で置換されていてもよい。

R_{42} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

A_5 は単結合、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

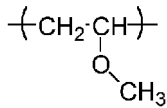
ここで、各置換基の例は、前記一般式 (F A) ~ (F G) の置換基と同様のものがあげられる。

【 0 2 4 9 】

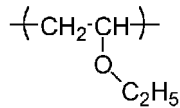
また一般式 (X V) ~ (X V I I) で表される繰返し構造単位在具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 2 5 0 】

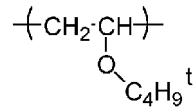
【化 4 6】



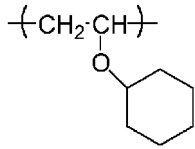
(C-1)



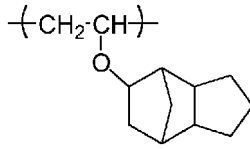
(C-2)



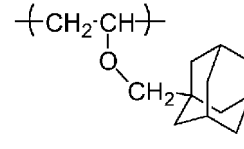
(C-3)



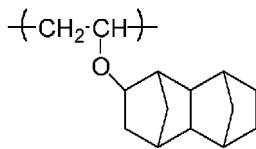
(C-4)



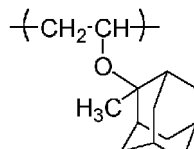
(C-5)



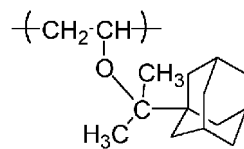
(C-6)



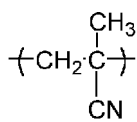
(C-7)



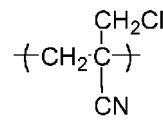
(C-8)



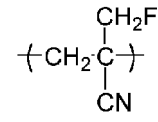
(C-9)



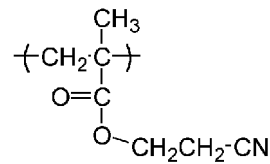
(C-10)



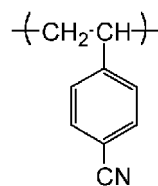
(C-11)



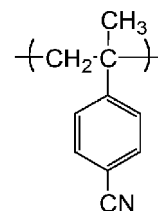
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【0251】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰返し単位とその他繰返し単位の総量は、樹脂を構成する全繰返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル%、好ましくは 10 ~ 60 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% の範囲で使用される。

【0252】

フッ素基含有樹脂は酸分解性基をいかなる繰返し単位に含んでいてもよい。

酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、10 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 20 ~ 60 モル%、更に好ましくは 30 ~ 60 モル% である。

【0253】

フッ素基含有樹脂は、脂環炭化水素系酸分解性樹脂とほぼ同様にラジカル重合によって合成することができる。

【0254】

本発明に係る (B) 成分の樹脂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 1,000 ~ 200,000 である。重量平均分子量を 1,000

10

20

30

40

50

以上とすることにより、耐熱性、ドライエッチング耐性を向上させることができ、また、重量平均分子量を200,000以下とすることにより、現像性を向上させることができ、且つ、粘度が極めて低くなるために製膜性を向上させることができる。

【0255】

本発明のポジ型感光性組成物において、本発明に係わる(B)成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

【0256】

〔3〕(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「(C)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう)

10

(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記脂環炭化水素系酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0257】

本発明の感光性組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

20

【0258】

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

【0259】

溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

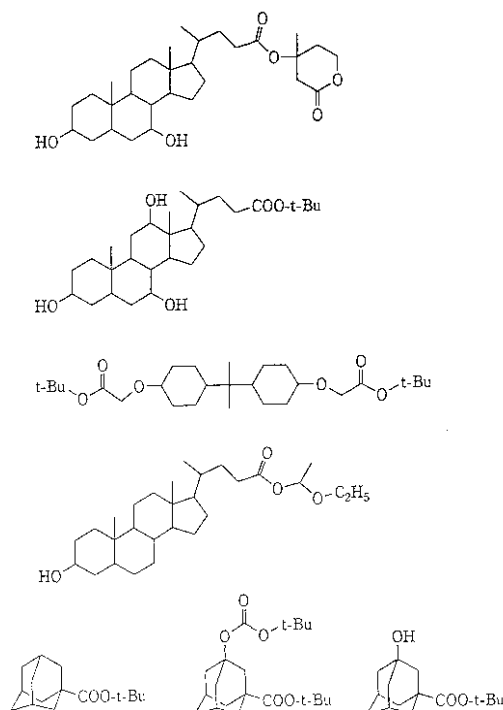
【0260】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

30

【0261】

【化 4 7】



10

20

【 0 2 6 2】

〔 4 〕 (D) アルカリ現像液に可溶な樹脂 (以下、「 (D) 成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう)

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、 0 . 2 6 1 N テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) で測定 (2 3) して 2 0 / 秒以上が好ましい。特に好ましくは 2 0 0 / 秒以上である (はオングストローム)。

【 0 2 6 3】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン - ピロガロール樹脂、 o - ポリヒドロキシスチレン、 m - ポリヒドロキシスチレン、 p - ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド共重合体、 o / p - 及び m / p - ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部 O - アルキル化物 (例えば、 5 ~ 3 0 モル % の O - メチル化物、 O - (1 - メトキシ) エチル化物、 O - (1 - エトキシ) エチル化物、 O - 2 - テトラヒドロピラニル化物、 O - (t - ブトキシカルボニル) メチル化物等) もしくは O - アシル化物 (例えば、 5 ~ 3 0 モル % の o - アセチル化物、 O - (t - ブトキシ) カルボニル化物等)、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、 α - メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定

30

40

【 0 2 6 4】

特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び o - ポリヒドロキシスチレン、 m - ポリヒドロキシスチレン、 p - ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O - アルキル化、もしくは O - アシル化物、スチレン - ヒドロキシスチレン共重合体、 α - メチルスチレン - ヒドロキシスチレン共重合体である。

【 0 2 6 5】

該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

50

【0266】

また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは5000～10000である。

【0267】

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0268】

本発明におけるこれらの(D)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0269】

10

アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全組成物の固形分に対し、40～97質量%、好ましくは60～90質量%である。

【0270】

(5)(E)酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤(以下「(E)成分」或いは「架橋剤」ともいう)

本発明のネガ型感光性組成物には、架橋剤が使用される。

【0271】

架橋剤としては酸の作用によりアルカリ現像液に可溶な樹脂を架橋する化合物であればいずれも用いることができるが、以下の(1)～(3)が好ましい。

(1)フェノール誘導体のヒドロキシメチル体、アルコキシメチル体、アシルオキシメチル体。

20

(2)N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、N-アシルオキシメチル基を有する化合物。

(3)エポキシ基を有する化合物。

【0272】

アルコキシメチル基としては炭素数6個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数6個以下が好ましい。

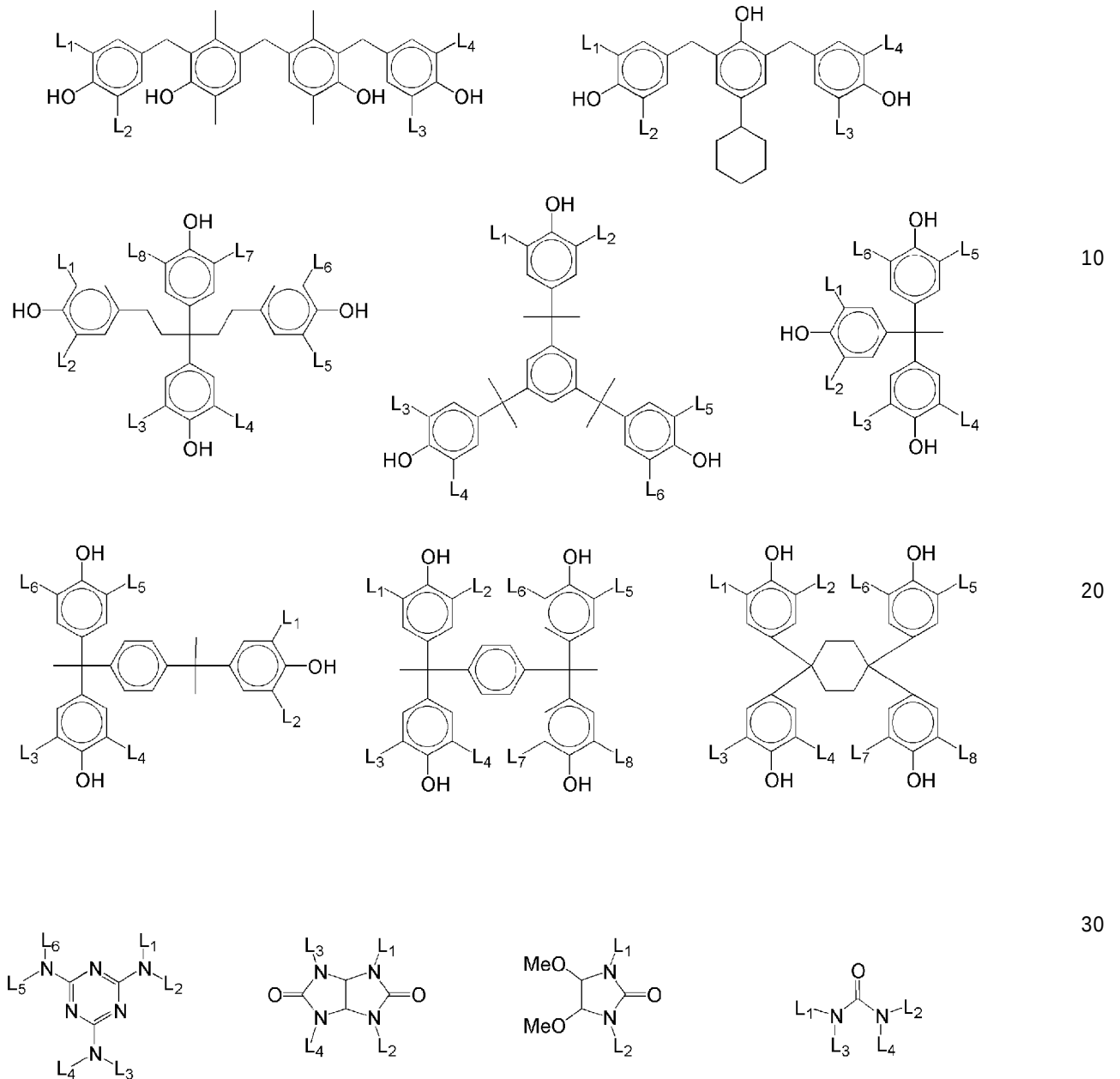
【0273】

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0274】

30

【化 4 8】



【 0 2 7 5】

式中、L¹ ~ L⁸は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を示す。

架橋剤は、感光性組成物の固形分中、通常 3 ~ 70 質量%、好ましくは 5 ~ 50 質量%の添加量で用いられる。

【 0 2 7 6】

< その他の成分 >

〔 6 〕 (F) 塩基性化合物

本発明の感光性組成物は、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、(F) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

【 0 2 7 7】

好ましい構造として、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を挙げることができる。

【 0 2 7 8】

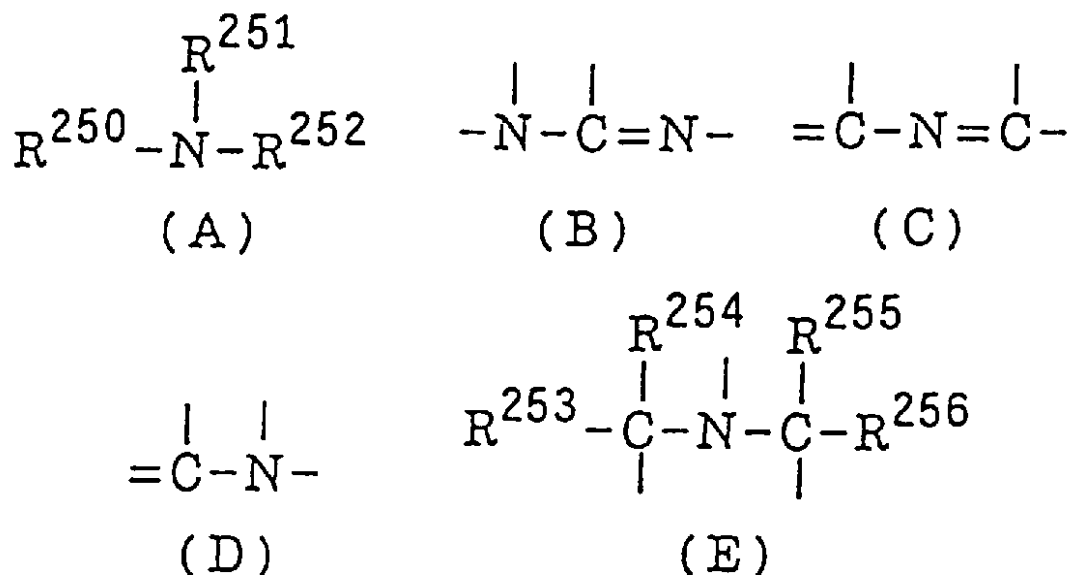
10

20

30

40

【化 4 9】



10

【0279】

ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。これらは置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のアミノシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

20

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0280】

式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を示す。

【0281】

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、ピペリジンを挙げることができ、置換基を有していてもよい。更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザピシクロ構造、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、水酸基及びノ又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及びノ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。

30

【0282】

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等があげられる。ジアザピシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザピシクロ [2 , 2 , 2] オクタン、1、5 - ジアザピシクロ [4 , 3 , 0] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザピシクロ [5 , 4 , 0] ウンデカ - 7 - エンなどがあげられる。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、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2 - オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシドなどがあげられる。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あげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合

40

50

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、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。

【0283】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、感光性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。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

10

【0284】

〔7〕（G）フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明の感光性組成物は、更に、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

【0285】

本発明の感光性組成物がフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤と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。

20

【0286】

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、特開2002-277862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、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

【0287】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ化学工業（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）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。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。

【0288】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）も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。

40

【0289】

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（

50

オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(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)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(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)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0290】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 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_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、 C_8F_{17} 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_8F_{17} 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、などを挙げることができる。

【0291】

フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の使用量は、感光性組成物の全量(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0.001~1質量%である。

【0292】

〔8〕(H)有機溶剤

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

【0293】

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチ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、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ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アセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、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、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0294】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、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することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

【0295】

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチ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、プロピ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エチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

【0296】

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、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、 γ - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、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、 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。

【0297】

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 ~ 99 / 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。

10

【0298】

<その他の添加剤>

本発明の感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記（G）成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0299】

本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

20

【0300】

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、（B）成分の樹脂又は（D）成分の樹脂に対して2 ~ 50質量%であり、さらに好ましくは5 ~ 30質量%である。現像残渣抑制、現像時パターン変形防止の点で50質量%以下が好ましい。

【0301】

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4916210号、欧州特許第219294号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。

【0302】

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。

30

【0303】

本発明においては、上記（G）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加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

40

【0304】

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0305】

（使用方法）

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

【0306】

例えば、感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥

50

し、感光性膜を形成する。

当該レジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

【0307】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、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、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13nm）、電子ビームが好ましい。

10

【0308】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0309】

20

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0310】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【実施例】

【0311】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0312】

30

<合成例>

化合物I-21の合成

2,6-キシレノール36g、ジベンゾチオフェンスルホキシド60gに五酸化ニリン/メタンスルホン酸=1/10の溶液を300ml加えた。40℃で4時間反応させた後、反応液を氷に注いだ。この水溶液を酢酸エチルで洗浄し、水相にヨウ化カリウム200を水に溶かしたものを加えた。析出した粉体をろ取、アセトンで洗浄した。クロロホルム300mlを加え、これにトリエチルアミン20.0gを加えた。この溶液に氷冷下ノナフプロタンスルホン酸無水物60gを30分かけて滴下した。室温で1時間反応させた後、反応液に水を加えた。有機相を5%NaOH水溶液、次いで水で洗浄し、濃縮すると粗生成物が得られた。これを酢酸エチル/ジイソプロピルエーテルから再結晶すると化合物I-21が30.0g得られた。

40

【0313】

本発明の他の酸発生剤は上記と同様の方法で合成した。

【0314】

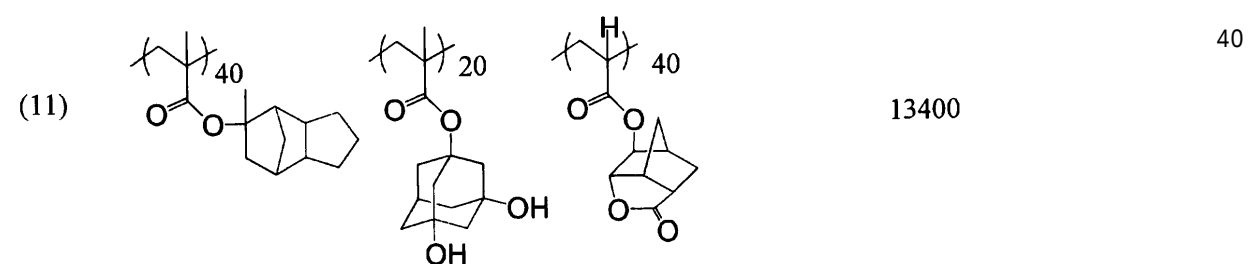
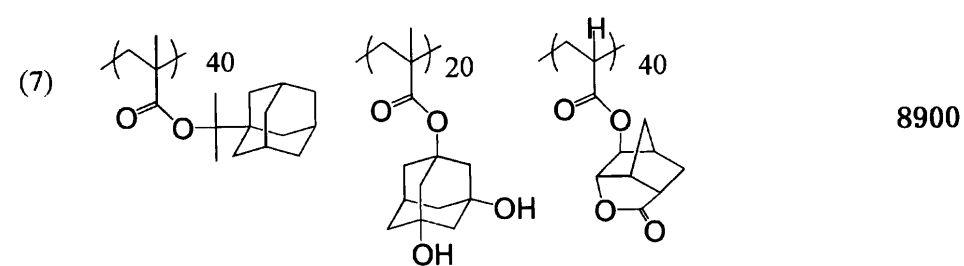
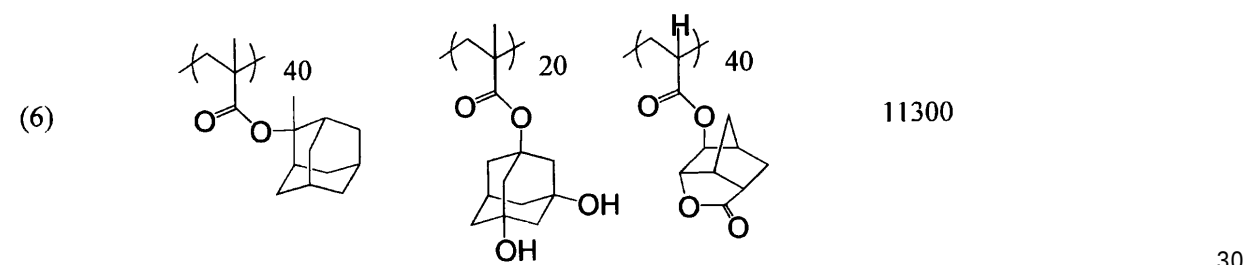
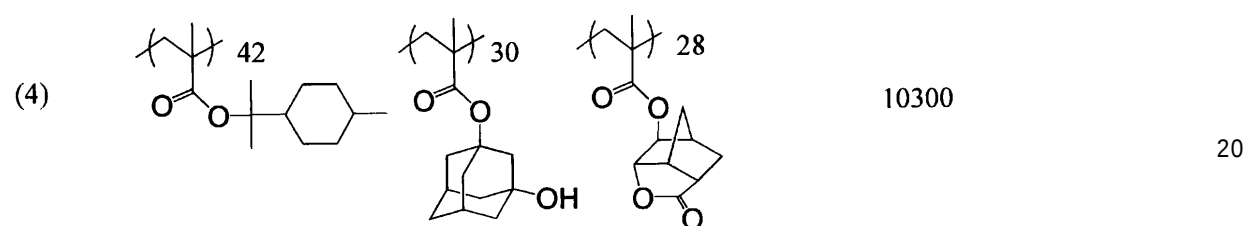
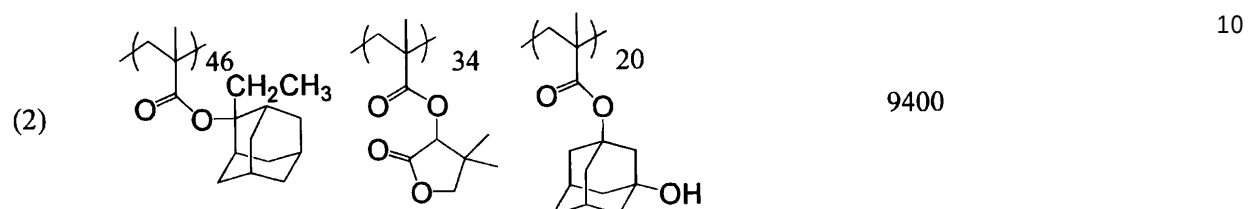
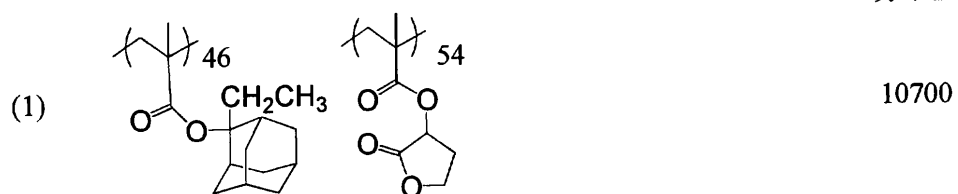
<樹脂(B)>

本実施例に用いた、樹脂(B)の構造及び分子量を以下に示す。

【0315】

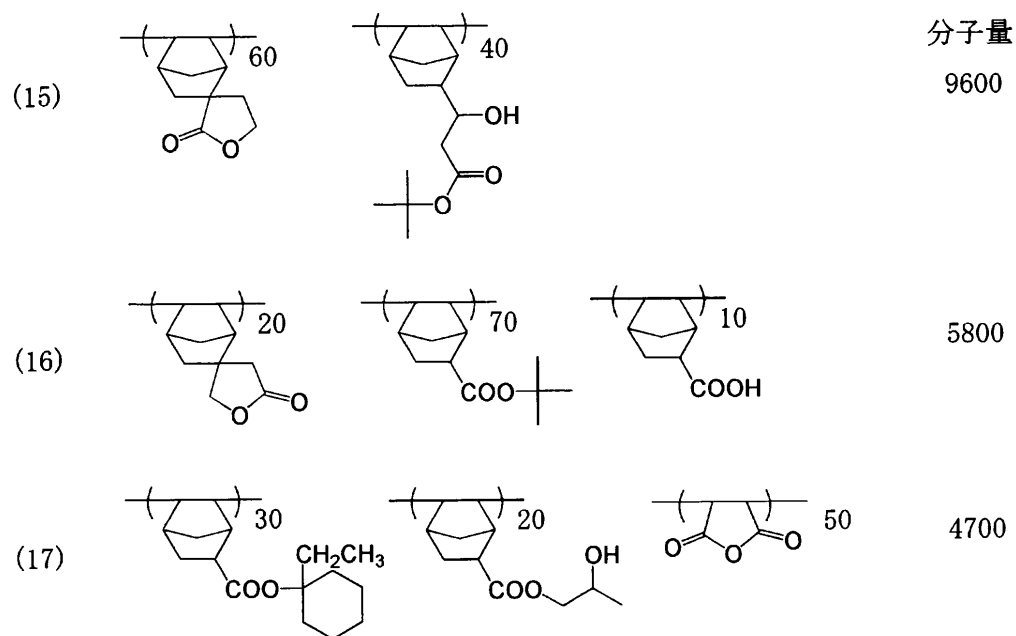
【化 5 0】

分子量



【 0 3 1 6】

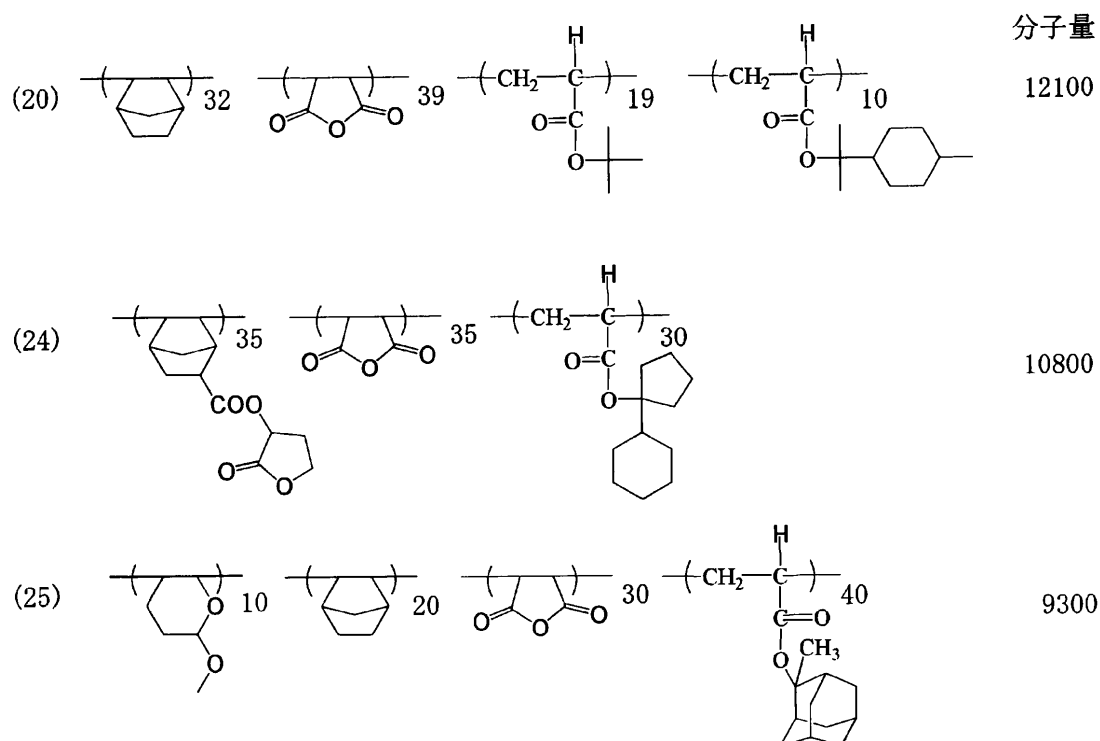
【化 5 1】



【 0 3 1 7 】

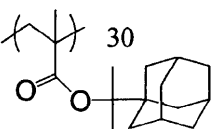
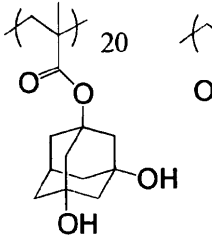
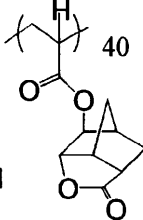
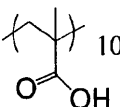
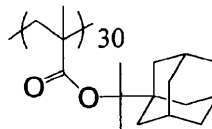
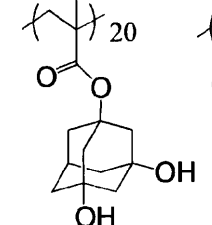
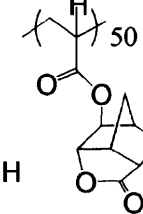
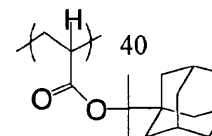
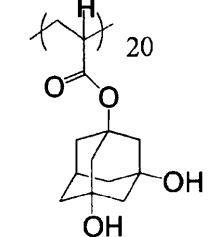
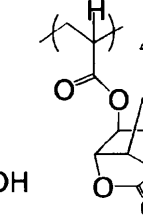
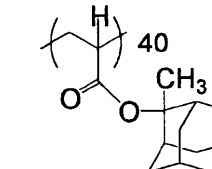
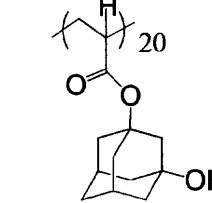
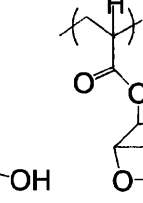
20

【化 5 2】



【 0 3 1 8 】

【化 5 3】

(28)					分子量	
					7300	
(29)					7600	10
(30)					8400	20
(31)					6500	30

【 0 3 1 9 】

〔実施例 Ar 1 ~ Ar 2 2 及び比較例 a r 1〕

<レジスト調製>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 40 g からなる混合溶剤に下記表 1 に示す成分を溶解させ固形分濃度 12 質量%の溶液を調製し、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 1 に示した。

【 0 3 2 0 】

<レジスト評価>

スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜 DUV-42 を 600 オングストローム均一に塗布し、100 で 90 秒間ホットプレート上で乾燥した後、190 で 240 秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピンコーターで塗布し 120 で 90 秒乾燥を行い 0.30 μm のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、マスクを通して Ar F エキシマレーザーステッパ (I S I 社製 NA = 0.6) で露光し、露光後直ぐに 120 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 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で 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

(感度)

線幅 130 nm のラインアンドスペース 1 : 1 のマスクパターンを再現する露光量を観測した。

(デフォーカスラチチュード (DOF))

最適露光量において 130 nm ± 10 % の線幅を再現する焦点深度幅を観測した。この値が大きいほうが、焦点ズレの許容度が大きく望ましい。

【0321】

【表1】

表1

		組成					評価	
		酸発生剤(A) (g)	併用酸 発生剤 (g)	樹脂(B)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (g)	感度 (mJ/cm ²)	DOF (nm)
実 施 例	Ar 1	I-21 (0.5)	-	(1) 10g	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	35	0.4
	Ar 2	I-11 (0.4)	z43 (0.4)	(4) 10g	TPA (0.03)	W-2 (0.02)	38	0.4
	Ar 3	I-4 (0.5)	z6 (0.2)	(6) 10g	HAP (0.02)	W-1 (0.01)	35	0.4
	Ar 4	I-18 (0.5)	z8 (0.1)	(6) 10g	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	39	0.4
	Ar 5	I-14 (0.4)	z12 (0.05)	(7) 10g	PEA (0.01)	W-4 (0.01)	38	0.5
	Ar 6	I-21 (0.1) I-25 (0.2)	z36 (0.1)	(7) 10g	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4 (0.01)	42	0.4
	Ar 7	I-14 (0.3)	z40 (0.1)	(15) 10g	TMEA (0.03)	W-3 (0.03)	38	0.4
	Ar 8	I-14 (0.3)	z41 (0.3)	(16) 10g	TBAH (0.04)	W-1 (0.005)	45	0.5
	Ar 9	I-13 (0.5)	z42 (0.3)	(17) 10g	HEP (0.03)	W-3 (0.02)	38	0.5
	Ar 10	I-1 (0.3)	z14 (0.1)	(24) 10g	TPSA (0.05)	W-3 (0.01)	35	0.4
	Ar 11	I-16 (0.2)	z25 (0.4)	(25) 10g	DCMA (0.03)	W-4 (0.01)	45	0.5
	Ar 12	I-16 (0.2)	z55 (0.2)	(28) 10g	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	42	0.5
	Ar 13	I-13 (0.5)	z58 (0.1)	(29) 10g	PEA (0.04)	W-2 (0.02)	37	0.4
	Ar 14	I-12 (0.4)	z57 (0.1)	(30) 10g	PEA (0.04)	W-4 (0.01)	40	0.5
	Ar 15	I-99 (0.1)	z14 (0.3)	(31) 10g	DIA (0.03)	W-2 (0.02)	39	0.5
	Ar 16	I-11 (0.2)	z14 (0.2)	(6) 10g	DIA (0.03)	W-2 (0.01)	38	0.5
	Ar 17	I-92 (0.15)	z50 (0.2)	(7) 10g	DIA (0.02)	W-4 (0.01)	38	0.5
	Ar 18	I-3 (0.4)	z4 (0.02)	(28) 10g	PEA (0.02)	W-4 (0.01)	41	0.4
	Ar 19	I-23 (0.3)	z6 (0.1) z1 (0.1)	(28) 5g (20) 5g	DIA (0.02) DCMA (0.02)	W-4 (0.01)	42	0.5
	Ar 20	I-37 (0.5) I-6 (0.1)	z14 (0.2)	(4) 5g (7) 5g	TPA (0.02) PEA (0.02)	W-4 (0.01)	39	0.5
	Ar 21	I-1 (0.2)	z5 (0.1) z6 (0.1)	(28) 5g (11) 5g	DIA (0.02) TMEA (0.02)	W-4 (0.01)	36	0.4
	Ar 22	I-21 (0.2)	z38 (0.1) z44 (0.1)	(28) 5g (2) 5g	TPSA (0.02) PEA (0.02)	W-4 (0.01)	38	0.4
比 較 例	ar 1	PAG-A (0.3)	-	(1) 10g	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	58	0.2
	ar 2	PAG-B (0.3)	-	(1) 10g	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	36	0.2
	ar 3	PAG-C (0.3)	-	(1) 10g	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	62	0.2

【0322】

上記表1及び下記各表において共通な略号を以下に纏めて示す。

【0323】

〔酸発生剤〕

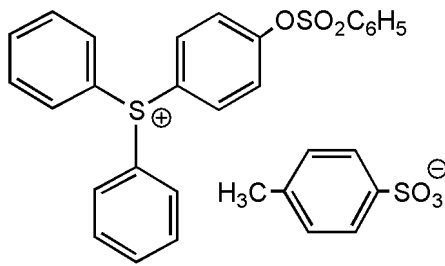
先に例示したものに対応している。

但し、PAG-A、PAG-B、PAG-Cは下記の化合物である。

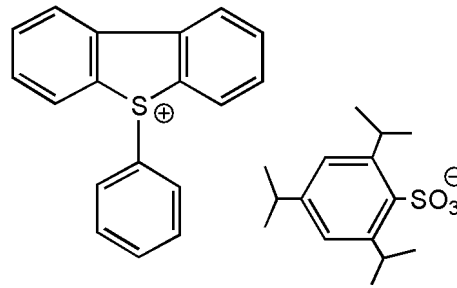
PAG-A：トリフェニルスルホニウムノナフロブタンズルホネート

【0324】

【化 5 4】



(PAG-B)



(PAG-C)

10

【 0 3 2 5】

〔塩基性化合物〕

T P I : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

T P S A : トリフェニルスルホニウムアセテート

H E P : N - ヒドロキシエチルピペリジン

D I A : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

D C M A : ジシクロヘキシルメチルアミン

T P A : トリペンチルアミン

H A P : ヒドロキシアンチピリン

T B A H : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

T M E A : トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

P E A : N - フェニルジエタノールアミン

20

【 0 3 2 6】

〔界面活性剤〕

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

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 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

30

【 0 3 2 7】

〔溶剤〕

A 1 : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 : 2 - ヘプタノン

A 3 : シクロヘキサノン

A 4 : γ - ブチロラクトン

B 1 : プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 : 乳酸エチル

【 0 3 2 8】

表 1 の結果より、A r F 露光において本発明の感光性組成物は、解像力および D O F が優れていることが分る。

40

【 0 3 2 9】

実施例 S i - 1 ~ S i - 5 及び比較例 s i - 1

(1) 下層レジスト層の形成

6 インチシリコンウエハに F H i - 0 2 8 D D レジスト (富士フイルムオーリン社製 i 線用レジスト) を東京エレクトロン社製スピナー M a r k 8 を用いて塗布し、9 0 、9 0 秒間ベークし、膜厚 0 . 5 5 μm の均一膜を得た。

これを更に 2 0 0 、3 分間加熱し、膜厚 0 . 4 0 μm の下層レジスト層を形成した。

(2) 上層レジスト層の形成

下記表 2 に示す成分を溶剤に溶解させ、固形分濃度 1 1 質量 % の溶液を調製し、口径 0

50

． 1 μm のメンブレンフィルターで精密ろ過して上層レジスト組成物を調製した。

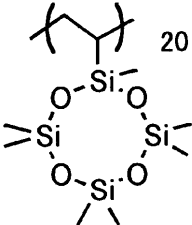
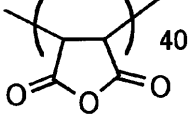
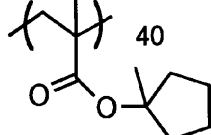
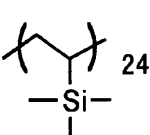
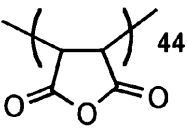
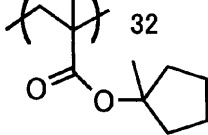
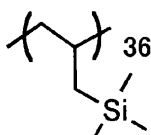
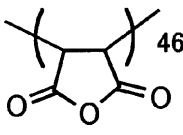
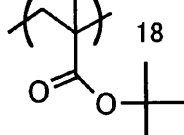
下層レジスト層の上に上層レジスト組成物を同様に塗布し、 130 、 90 秒間加熱して、膜厚 0 . 20 μm の上層レジスト層を形成させた。

【 0 3 3 0 】

表 2 に於ける樹脂 (S I - 1) ~ (S I - 5) は、下記のとおりである。

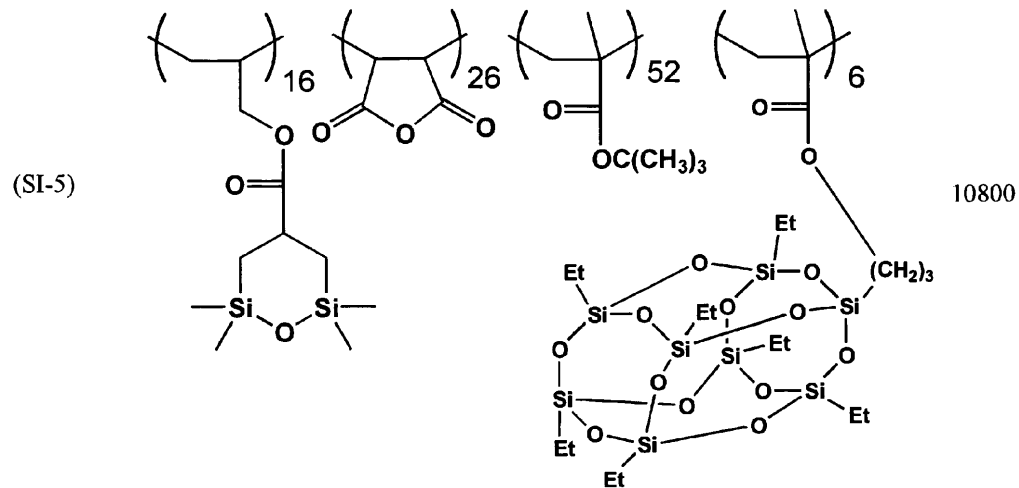
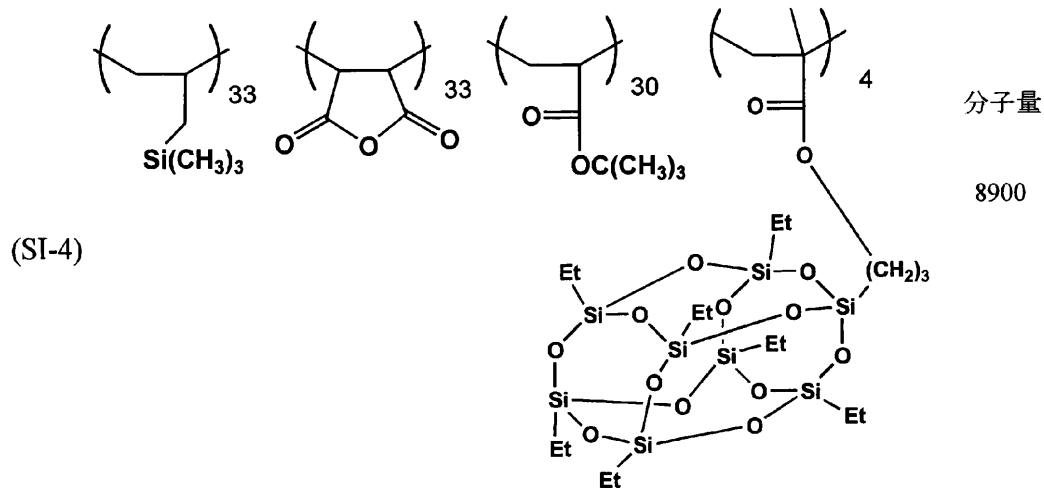
【 0 3 3 1 】

【 化 5 5 】

			分子量	
(SI-1)				15000
(SI-2)				14500
(SI-3)				9600

【 0 3 3 2 】

【化 5 6】



【 0 3 3 3 】

(3) レジスト評価

こうして得られたウエハに、I S I 社製 A r F エキシマステッパ 9 3 0 0 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

次いで、1 2 0 、9 0 秒間加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液 (2 . 3 8 質量 %) で 6 0 秒間現像し、蒸留水でリンスし、乾燥して上層パターンを得た。

【 0 3 3 4 】

実施例 A r 1 ~ A r 2 2 及び比較例 a r 1 におけるのと同様にして、限界解像力及び D O F を評価した。結果を表 2 に示した。

【 0 3 3 5 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

		組 成						評 価	
		酸発生剤(A) (g)	併用酸 発生剤 (g)	樹脂 (10g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (g)	溶剤 (質量比)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	DOF (μm)
実 施 例	Si 1	I-20 (0.6)	-	SI-1	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	A1 (100)	42	0.4
	Si 2	I-6 (0.4)	z14 (0.2)	SI-2	TPA (0.03)	W-2 (0.02)	A1/A3 (40/60)	50	0.4
	Si 3	I-11 (0.2)	z6 (0.2)	SI-3	HAP (0.02)	W-1 (0.01)	A1/B1 (100)	45	0.5
	Si 4	I-30 (0.6)	z8 (0.1)	SI-4	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (60/40)	45	0.5
	Si 5	I-21 (0.6)	z12 (0.05)	SI-5	PEA (0.01)	W-4 (0.01)	A1/A3 (60/40)	48	0.5
比 較 例	si 1	PAG-A (0.6)	-	SI-1	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	A1 (100)	65	0.2
	si 2	PAG-B (0.6)	-	SI-1	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	A1 (100)	46	0.2
	si 3	PAG-C (0.6)	-	SI-1	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	A1 (100)	60	0.2

【 0 3 3 6 】

表 2 における結果から、本発明の感光性組成物は、2 層レジストとして使用した場合も、解像力および DOF が優れていることが分る。

【 0 3 3 7 】

〔実施例 KrP - 1 ~ KrP - 10 及び比較例 krp - 1〕

<レジスト調製>

下記表 4 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 14 質量 % のポジ型レジスト溶液を調製した。

調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表 4 に示した。

【 0 3 3 8 】

下記表 3 に、表 4 に於ける樹脂 (R - 2) ~ (R - 27) のモル比、重量平均分子量を示す。なお、樹脂 (R - 2) ~ (R - 27) の繰返し単位の構成は先に例示したものである。

【 0 3 3 9 】

【表 3】

表 3

樹 脂	繰り返し単位 モル比 (左から順に対応)	重量平均 分子量
R-2	60 / 40	12000
R-7	60 / 30 / 10	18000
R-8	60 / 20 / 20	12000
R-9	10 / 50 / 40	13000
R-14	75 / 25	12000
R-17	10 / 70 / 20	15000
R-19	10 / 70 / 20	11000
R-22	70 / 30	12000
R-23	10 / 60 / 30	8000
R-24	50 / 20 / 30	16000
R-25	10 / 70 / 20	13000
R-27	70 / 10 / 20	12000

【0340】

<レジスト評価>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー（NA = 0.63）を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロ

オキサイド水溶液で 23 下 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成した。

(感度)

線幅 150 nm のラインアンドスペース 1 : 1 のマスクパターンを再現する露光量を観測した。

(デフォーカスラチチュード (DOF))

最適露光量において 150 nm $\pm$ 10 % の線幅を再現する焦点深度幅を観測した。

【0341】

【表 4】

表 4

		組 成						評価	
		酸発生剤(A) (g)	併用酸 発生剤 (g)	(B)樹脂 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (g)	溶剤 (質量比)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	DOF (μm)
実 施 例	Krp-1	I-21 (0.3)	-	R-7 (10)	TPI (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (70/30)	45	0.5
	Krp-2	I-11 (0.4)	z31 (0.4)	R-8 (10)	TPA (0.03)	W-2 (0.02)	A1/A3 (40/60)	46	0.5
	Krp-3	I-4 (0.2)	z60 (0.2)	R-9 (10)	HAP (0.02)	W-1 (0.01)	A1/B1 (50/50)	47	0.5
	Krp-4	I-8 (0.3)	z57 (0.1)	R-14 (10)	DCMA (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (60/40)	52	0.5
	Krp-5	I-1 (0.4)	z12 (0.05)	R-17 (10)	PEA (0.01)	W-4 (0.01)	A1/B1 (60/40)	47	0.5
	Krp-6	I-1 (0.1) I-26 (0.2)	z4 (0.1)	R-19 (5) R-27 (5)	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4 (0.01)	A1/A3 (60/40)	50	0.6
	Krp-7	I-42 (0.3)	z40 (0.1)	R-23 (10)	TMEA (0.03)	W-3 (0.03)	A1/B2 (80/20)	45	0.5
	Krp-8	I-42 (0.3)	z31 (0.3)	R-24 (10)	TBAH (0.04)	W-1 (0.01)	A2/B1 (80/20)	40	0.5
	Krp-9	I-30 (0.5)	z32 (0.3)	R-25 (5) R-2 (5)	HEP (0.03)	W-3 (0.02)	A3/B1 (70/30)	47	0.6
	Krp-10	I-1 (0.3)	z55 (0.1)	R-27 (5) R-22 (5)	TPSA (0.05)	W-3 (0.01)	A1/A3 (60/40)	42	0.6
比 較 例	krp-1	PAG-A (0.3)	-	R-7 (10)	TPI (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (70/30)	71	0.3
	krp-2	PAG-B (0.3)	-	R-7 (10)	TPI (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (70/30)	49	0.3
	krp-3	PAG-C (0.3)	-	R-7 (10)	TPI (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (70/30)	68	0.3

【0342】

表 4 における結果より、本発明の感光性組成物は、KrFエキシマレーザー露光におけるポジ型レジスト組成物としても、解像力およびDOFが優れていることが分る。

【0343】

〔実施例 KrN-1 ~ KrN-10 及び比較例 krn-1〕

<レジスト調製>

下記表 5 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 14 質量%のネガ型レジスト溶液を調製した。

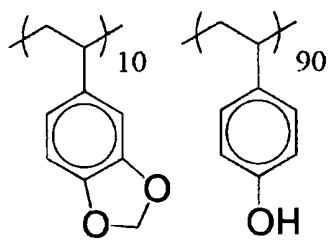
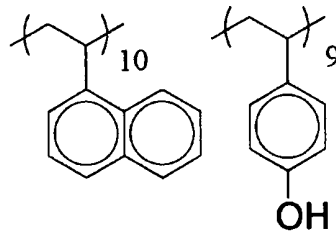
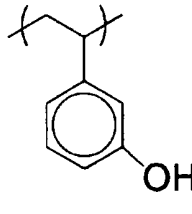
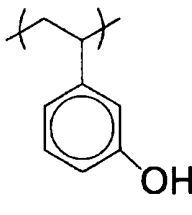
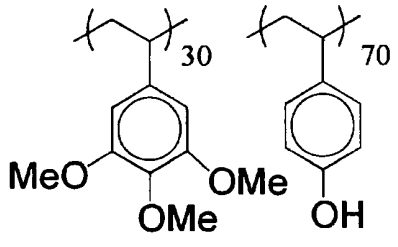
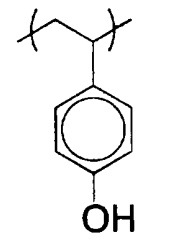
調製したネガ型レジスト溶液につき実施例 KrP-1 ~ KrP-10 及び比較例 krp-1 におけると同様の方法で評価を行い、結果を表 5 に示した。

【0344】

以下に、表 5 におけるアルカリ可溶性樹脂の構造、分子量及び分子量分布を示す。

【0345】

【化 5 7】

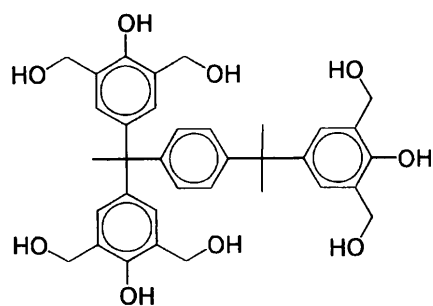
		Mw	Mw/Mn	
P-1		17000	2.15	10
P-2		16000	2.30	20
P-3		19000	2.2	30
P-4		12000	1.2	40
P-5		21000	2.1	50
P-6		6000	1.2	
	日本曹達製VP-5000			

【 0 3 4 6 】

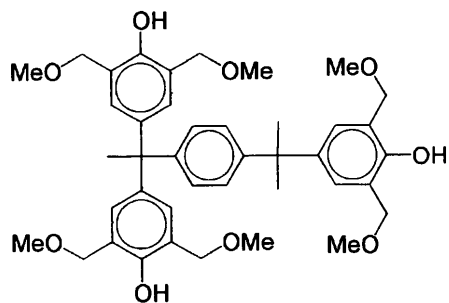
以下に、表 5 における架橋剤の構造を示す。

【 0 3 4 7 】

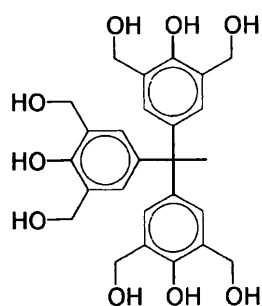
【 化 5 8 】



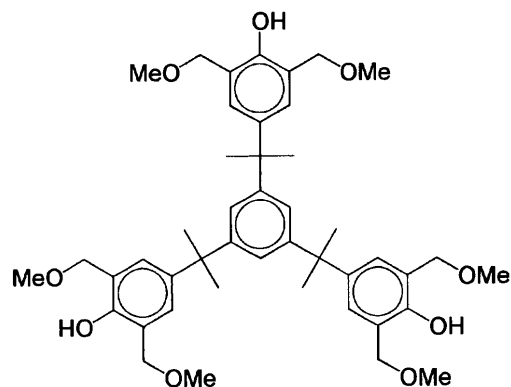
CL-1



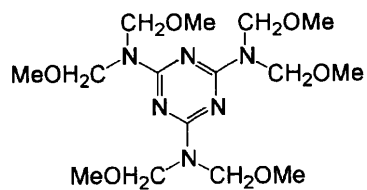
CL-2



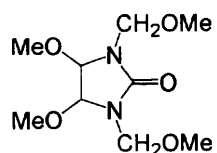
CL-3



CL-4



CL-5



CL-6

【 0 3 4 8 】

10

20

30

【表 5】

表 5

		組 成							評 価	
		酸発生 剤(A) (g)	併用酸 発生剤 (g)	樹脂 (10g)	架橋剤 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (g)	溶剤 (質量比)	解像力 (nm)	DOF (μm)
実 施 例	KrN-1	I-1 (0.3)	-	P-1	CL-1 (2)	TPI (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (70/30)	125	0.6
	KrN-2	I-1 (0.4)	z31 (0.4)	P-2	CL-2 (3)	TPA (0.03)	W-2 (0.02)	A1/A3 (40/60)	125	0.5
	KrN-3	I-4 (0.2)	z6 (0.2)	P-3	CL-3 (5)	HAP (0.02)	W-1 (0.01)	A1/B1 (50/50)	120	0.6
	KrN-4	I-8 (0.3)	z57 (0.1)	P-4	CL-4 (3)	DCMA (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (60/40)	125	0.5
	KrN-5	I-1 (0.4)	z12 (0.05)	P-5	CL-4 (5)	PEA (0.01)	W-4 (0.01)	A1/B1 (60/40)	125	0.5
	KrN-6	I-1 (0.01)	z4 (0.1)	P-2 (5g)	CL-1 (2)	DIA (0.02)	W-4 (0.01)	A1/A3 (60/40)	120	0.5
		I-26 (0.2)		P-6 (5g)	CL-5 (2)	PEA (0.02)				
	KrN-7	I-42 (0.3)	z40 (0.1)	P-1	CL-6 (3)	TMEA (0.03)	W-3 (0.03)	A1/B2 (80/20)	125	0.6
	KrN-8	I-95 (0.3)	z31 (0.3)	P-6	CL-1 (3)	TBAH (0.04)	W-1 (0.005)	A2/B1 (80/20)	120	0.5
	KrN-9	I-30 (0.5)	z32 (0.3)	P-3	CL-2 (3)	HEP (0.03)	W-3 (0.02)	A3/B1 (70/30)	120	0.6
比 較 例	km-1	PAG-A (0.3)	-	P-1	CL-1 (2)	TPI (0.03)	W-4 (0.01)	A1/B1 (70/30)	130	0.3

【 0 3 4 9 】

表 5 の結果より、本発明の感光性組成物は、KrF エキシマレーザー露光に於けるネガ型レジスト組成物としても、解像力およびDOF が優れていることが分る。

【 0 3 5 0 】

〔実施例 EBP - 1 ~ EBP - 10 及び比較例 ebp - 1〕

< レジスト調製 >

上記表 4 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 12 質量 % のポジ型レジスト溶液を調製した。

調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表 6 に示した。

【 0 3 5 1 】

< レジスト評価 >

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で 60 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.3 μm のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィー装置（加速電圧 100 keV）で照射し、照射後直ぐに 110 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2.38 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、コンタクトホールパターンを形成した。

【 0 3 5 2 】

(解像力)

線幅 100 nm のラインアンドスペース 1 : 1 のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量における限界解像力を観測した。

【 0 3 5 3 】

【表 6】

表 6

実施例	感度(uC/ c m2)	アウトガス (膜減り)
EBP-1	12	99
EBP-2	15	98
EBP-3	13	98
EBP-4	12	99
EBP-5	12	98
EBP-6	13	98
EBP-7	12	98
EBP-8	13	99
EBP-9	15	98
EBP-10	16	98
比較例 ebp-1	24	95
比較例 ebp-2	31	94
比較例 ebp-3	30	94

【 0 3 5 4 】

表 6 の結果より、本発明の感光性組成物は、電子線照射においてポジ型レジスト組成物として感度、低アウトガスが優れていることが分る。

【 0 3 5 5 】

〔実施例 EBNP-1 ~ EBN-10 及び比較例 ebn-1〕

<レジスト調製>

上記表 5 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 12 質量%のネガ型レジスト溶液を調製した。

調製したネガ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表 7 に示した。

【 0 3 5 6 】

<レジスト評価>

調製したネガ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で 60 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.3 μ m のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィー装置（加速電圧 100 keV）で照射し、照射後直ぐに 110 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成した。

【 0 3 5 7 】

(解像力)

線幅 100 nm のラインアンドスペース 1 : 1 のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量における限界解像力を観測した。

【 0 3 5 8 】

【表 7】

表 7

実施例	感度(uC/c m ²)	アウトガス (膜減り)
EBN-1	13	98
EBN-2	16	97
EBN-3	12	98
EBN-4	13	97
EBN-5	15	98
EBN-6	13	97
EBN-7	15	98
EBN-8	13	98
EBN-9	15	98
EBN-10	16	98
比較例 eb n -1	26	94
比較例 eb n -2	18	93
比較例 eb n -3	25	94

【 0 3 5 9 】

表 7 の結果より、本発明の感光性組成物は、電子線照射においてネガ型レジスト組成物としても感度に、低アウトガスに優れていることが分る。

【 0 3 6 0 】

< E U V 露光による評価 >

実施例 2 1、2 2 及び比較例 2

上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 の各レジスト組成物を用い、実施例 1 と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は 0.25 μ m とした。得られたレジスト膜に E U V 光 (波長 13 nm) を用いて、露光量を 0 ~ 5.0 mJ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 110、90 秒ベークした。その後 2.38 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (γ 値) を算出した。 γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

結果を表 8 に示す。

【 0 3 6 1 】

【表 8】

表8

	感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実施例 21	2. 0	1 0. 0
実施例 22	2. 0	1 0. 5
比較例 2	2. 5	8. 0

【 0 3 6 2 】

10

表 8 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、E U V 光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり、優れていることがわかる。

【 0 3 6 3 】

< E U V 露光による評価 >

実施例 2 1、2 2 及び比較例 2

上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 の各レジスト組成物を用い、実施例 1 と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は 0. 2 5 μ m とした。得られたレジスト膜に E U V 光 (波長 1 3 n m) を用いて、露光量を 0 ~ 5. 0 m J の範囲で 0. 5 m J ずつ変えながら面露光を行い、さらに 1 1 0、9 0 秒バークした。その後 2. 3 8 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (γ 値) を算出した。γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

20

結果を表 9 に示す。

【 0 3 6 4 】

【表 9】

表9

	感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実施例 21	2. 0	1 0. 0
実施例 22	2. 0	1 0. 5
比較例 2	2. 5	8. 0

30

【 0 3 6 5 】

表 9 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、E U V 光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり、優れていることがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-004557(JP,A)
特開2004-250427(JP,A)
特開2003-149800(JP,A)
特開2002-049151(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/039
CAplus/REGISTRY(STN)