

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-250072

(P2010-250072A)

(43) 公開日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	4J100
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
C08F 20/00 (2006.01)	C08F 20/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 121 頁)

(21) 出願番号 特願2009-99400 (P2009-99400)
 (22) 出願日 平成21年4月15日 (2009. 4. 15)

(71) 出願人 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 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

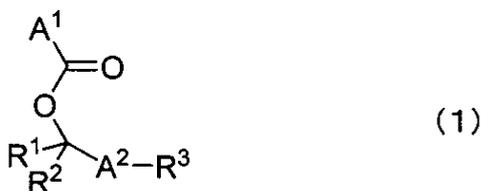
(54) 【発明の名称】 感活性光線又は感放射線樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンの裾引き形状改善に効果があり、パターン倒れ欠陥が少ないパターンを形成することが可能である感活性光線又は感放射線樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂、(B) 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、および、(C) フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかと、アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が增大する極性変換基とを有する樹脂を含有し、樹脂成分(A)が下記一般式(1)で示されるエステル化合物から得られる繰り返し単位を含有することを特徴とする感活性光線または感放射線樹脂組成物。(一般式(1)中の符号は明細書に記載の意味を有する。)

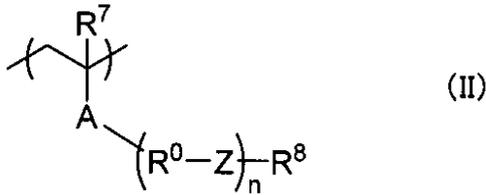
【化1】



【選択図】 なし

物。

【化 3】



(式中、Aは、エステル結合(-COO-)で表わされる基)または-CONH-で表わされる基を表す。R⁰は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組合せを表す。Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表す。R⁸は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。nは、繰り返し数であり、1~5の整数を表す。R⁷は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

10

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物を用いて膜を形成し、該塗膜を液浸露光、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】

20

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に使用される感活性光線又は感放射線樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。特に本発明は、波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適なポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数(高NA)化が進み、更なる波長の短波化による高解像力化を目指して、投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たす、所謂、液浸法が知られている。液浸法はあらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

30

【0003】

KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク(PEB:Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

40

【0004】

この化学増幅機構を用いたArFエキシマレーザー用(193nm)レジストは、現在主流になりつつあるが、液浸露光した場合には、形成したラインパターンが倒れてしまい、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、パターン側壁の荒れるラインエッジラフネスにおいてはいまだ不十分であった。

【0005】

また、化学増幅レジストを液浸露光に適用すると、露光時にレジスト層が液浸液と接触することになるため、レジスト層が変質することや、レジスト層から液浸液に悪影響を及ぼす成分が滲出することが指摘されている。これに対し、特許文献1~4では、シリコン

50

原子やフッ素原子を含有する樹脂を添加することで滲出を抑制する例が記載されている。

【0006】

また、液浸露光プロセスにおいて、スキャン式の液浸露光機を用いて露光する場合には、レンズの移動に追従して液浸液も移動しないと露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。液浸液が水である場合においては、レジスト膜は疎水的であるほうが水追従性が良好であり望ましい。

【0007】

一方で、一般的にカルボン酸の保護基として用いられている嵩高い三級アルキル基は疎水性が高いために、ベース樹脂と現像液との親和性を低くしており、この点がラインエッジラフネスの劣化要因の一つと考えられる。これに対し、特許文献5及び6では、ある特定構造のカルボン酸保護基をもちいることによって、ラインエッジラフネスが良好となる例が記載されている。

10

【0008】

しかしながら、上記の技術をもって液浸露光を行った場合でも、形成したラインパターンが倒れてしまい、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、レジストパターンが基板界面で裾引きを起こす問題については、更に改善することが求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

20

【特許文献1】特開2006-309245号公報

【特許文献2】特開2007-304537号公報

【特許文献3】特開2007-182488号公報

【特許文献4】特開2007-153982号公報

【特許文献5】特開2008-134544号公報

【特許文献6】特開2007-129399号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、レジストパターンの裾引き形状改善に効果が有り、パターン倒れ欠陥が少ないパターンを形成することが可能である感活性光線又は感放射線樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記に示す本発明に到達したものである。

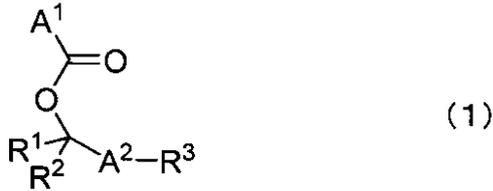
本発明は、下記構成を有する。

【0012】

(1) (A)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、(B)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、および、(C)フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかと、アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する極性変換基とを有する樹脂を含有し、樹脂成分(A)が下記一般式(1)で示されるエステル化合物から得られる繰り返し単位を含有することを特徴とする感活性光線または感放射線樹脂組成物。

40

【化 1】



【0013】

(式中、 A^1 は炭素 - 炭素二重結合を有する重合性官能基を示す。 A^2 はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^3 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

(2) 樹脂(C)が、2つ以上の極性変換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする、(1)に記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物。

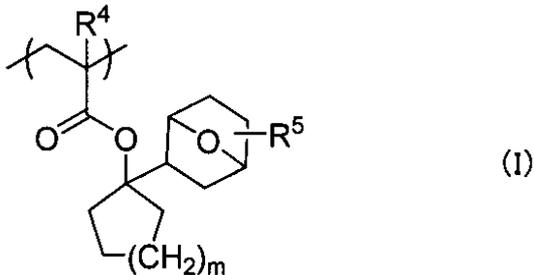
【0014】

(3) 樹脂(C)が、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかと、極性変換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする、(1)または(2)に記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物。

【0015】

(4) 樹脂(A)が、下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有することを特徴とする、(1)から(3)のいずれか1項に記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物。

【化 2】



【0016】

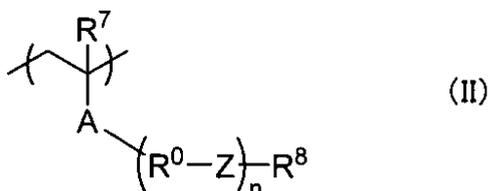
(式中、 R^4 は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 m は1又は2である。 R^5 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

(5) 樹脂(A)が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を含有することを特徴とする、(1)から(4)のいずれかに記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物。

【0017】

(6) 樹脂(A)のラクトン構造を含む繰り返し単位が、下記一般式(II)で示される繰り返し単位であることを特徴とする、(5)に記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物。

【化 3】



10

20

30

40

50

【0018】

(式中、Aは、エステル結合(-COO-)で表わされる基)または-CONH-で表わされる基を表す。R⁰は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組合せを表す。Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表す。R⁸は、ラク톤構造を有する1価の有機基を表す。nは、繰り返し数であり、1~5の整数を表す。R⁷は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

7 (1)から(6)のいずれか1項に記載の感活性光線または感放射線樹脂組成物を用いて膜を形成し、該塗膜を液浸露光、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。

【発明の効果】

【0019】

本発明により、レジストパターンの裾引き形状改善に効果が有り、パターン倒れ欠陥が少ないパターンを形成することが可能である感活性光線又は感放射線樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法の提供が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書における基(原子団)の表記において、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。

【0021】

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

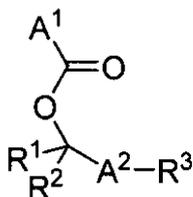
【0022】

(A)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂

本発明の感活性光線または感放射線樹脂組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂(A)を含有する。

本発明の樹脂(A)は、下記一般式(1)で示されるエステル化合物から得られる繰り返し単位を有する。

【化4】



(1)

【0023】

ここで、A¹は炭素-炭素二重結合を有する重合性官能基を示す。具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、ノルボルネニル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセニル基を例示できる。

A²はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。具体的には、フラン-2,4-ジイル、フラン-2,5-ジイル、テトラヒドロフラン-2,4-ジイル、テトラヒドロフラン-2,5-ジイル、7-オキサノルボルナン-1,2-ジイル、7-オキサノルボルナン-1,3-ジイルを示す。

【0024】

R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の

1価炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル、ビスシクロ[2.2.2]オクチル、ビスシクロ[3.3.1]ノニル、ビスシクロ[4.4.0]デカニル、アダマンチル等を例示できる。

【0025】

また、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に好ましくは炭素数3~20、特に4~15の脂肪族炭化水素環を形成してもよい。形成する環として具体的には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスシクロ[2.2.2]オクタン、ビスシクロ[3.3.1]ノナン、ビスシクロ[4.4.0]デカン、アダマンタン等を例示できる。

10

【0026】

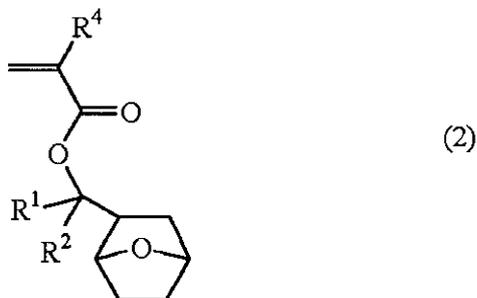
R^3 は水素原子又は酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシ基、カルボニルオキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基等が挙げられる。具体的にはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシエトキシメチル、メトキシカルボニル、ホルミルオキシ、アセトキシ、ピバロイルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ホルミルオキシメチル、アセトキシメチル、ピバロイルオキシメチル、シクロヘキシルオキシメチル等を例示できる。

20

【0027】

上記一般式(1)で示されるエステル化合物としては、特に下記一般式(2)で示されるエステル化合物であることが好ましい。

【化5】



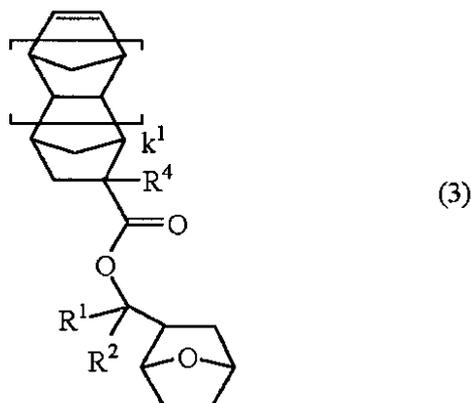
30

【0028】

ここで、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基を示す。

上記一般式(1)で示されるエステル化合物としては、特に下記一般式(3)で示されるエステル化合物であることが好ましい。

【化6】



40

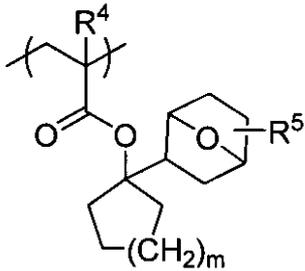
50

【 0 0 2 9 】

ここで、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、上記と同様である。 k^1 は0又は1である。

また、一般式(1)で示されるエステル化合物から得られる繰り返し単位は、一形態において、下記一般式(I)で示される。

【化7】



(I)

10

【 0 0 3 0 】

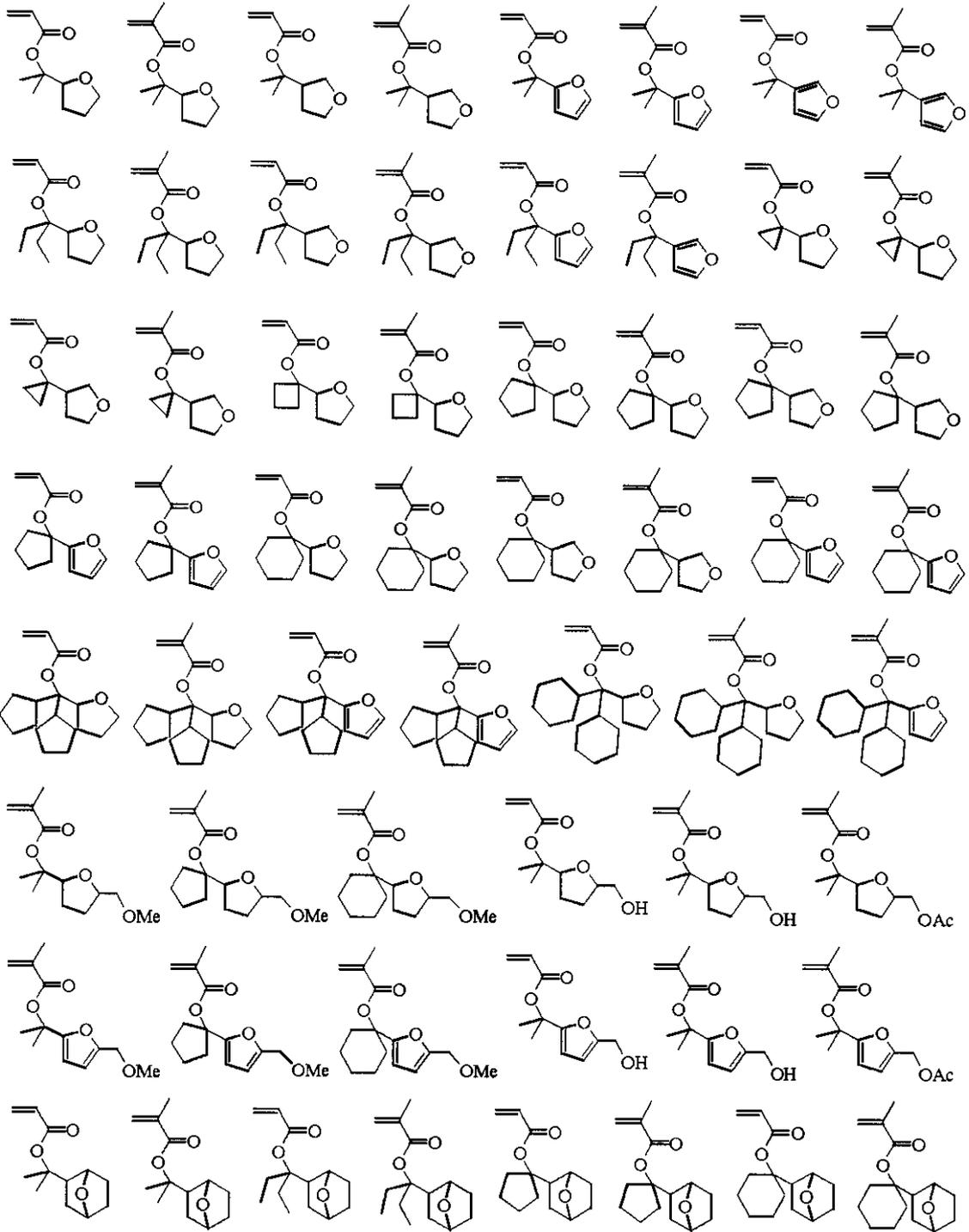
ここで、 R^4 は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 m は1又は2である。 R^5 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示し、具体例としては、上記 R^3 の具体例と同様のものが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記一般式(1)～(3)で示されるエステル化合物として、具体的には下記のを例示できる。なお、下記例でMeはメチル基、Acはアセチル基を示す。

20

【化 8】



10

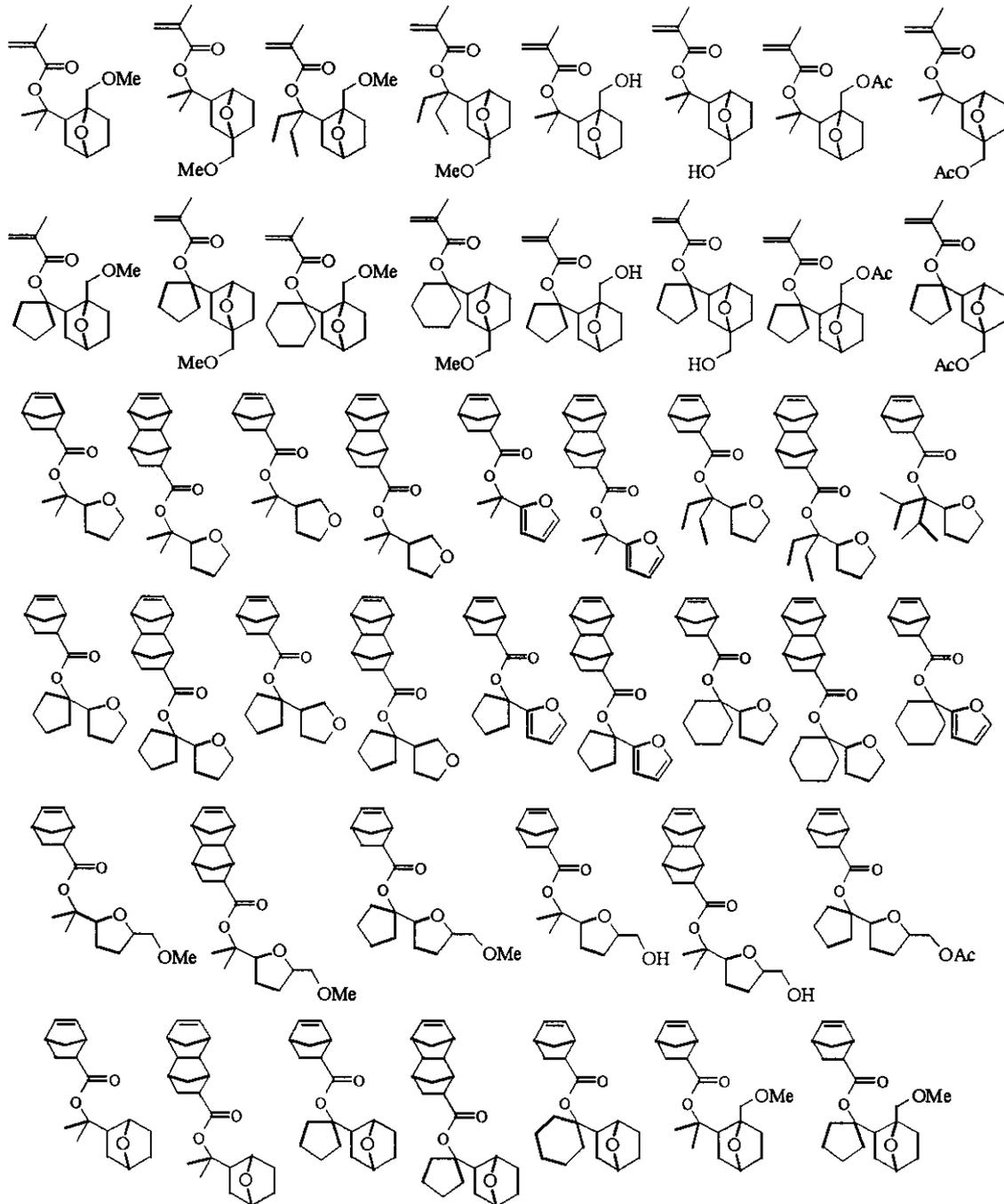
20

30

40

【 0 0 3 2 】

【化9】



10

20

30

【0033】

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（A）（酸分解性樹脂）は、樹脂の主鎖かつ/又は側鎖に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する。

40

樹脂（A）は好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性である。

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

【0034】

アルカリ可溶性基としては、アルカリ現像液中で解離してイオンになる基であれば特に限定されないが、好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホン酸基が挙げられる。

【0035】

50

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

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

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

【0036】

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

【0037】

酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

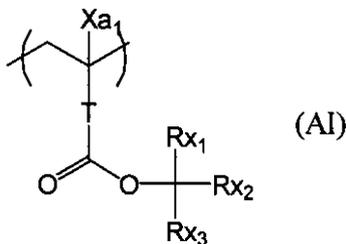
【0038】

一般式(1)で表されるエステル化合物から得られる繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、20~60mol%が好ましく、より好ましくは30~50mol%である。

【0039】

樹脂(A)は、上述のエステル化合物(1)から得られる繰り返し単位に加え、更に酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位を有してもよい。

【化10】



【0040】

一般式(AI)に於いて、

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

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基(単環若しくは多環)を形成してもよい。

【0041】

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

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

$Rx_1 \sim Rx_3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい。

10

20

30

40

50

【0042】

$R \times_1 \sim R \times_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

【0043】

$R \times_1$ がメチル基またはエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

10

【0044】

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

【0045】

酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、20～70mol%が好ましく、より好ましくは30～50mol%である。

。

【0046】

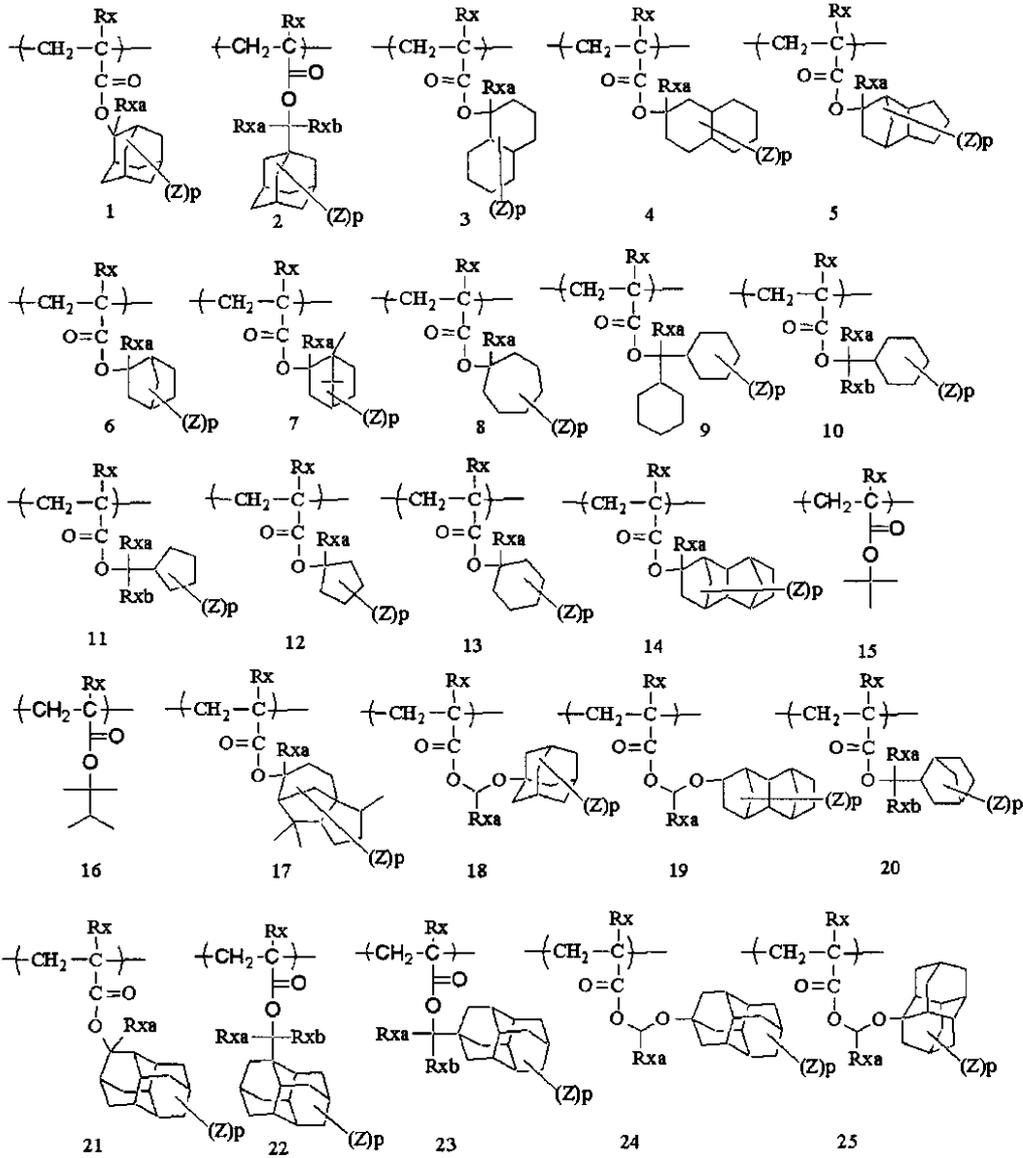
好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

20

【0047】

具体例中、 $R \times$ 、 $X a_1$ は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0または正の整数を表す。

【化 1 1】



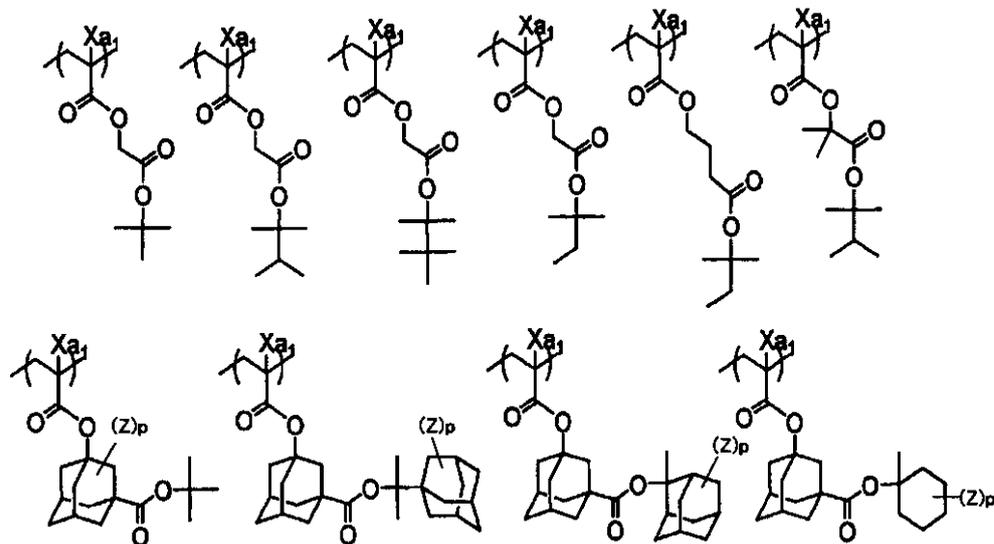
10

20

30

【 0 0 4 8】

【化 1 2】

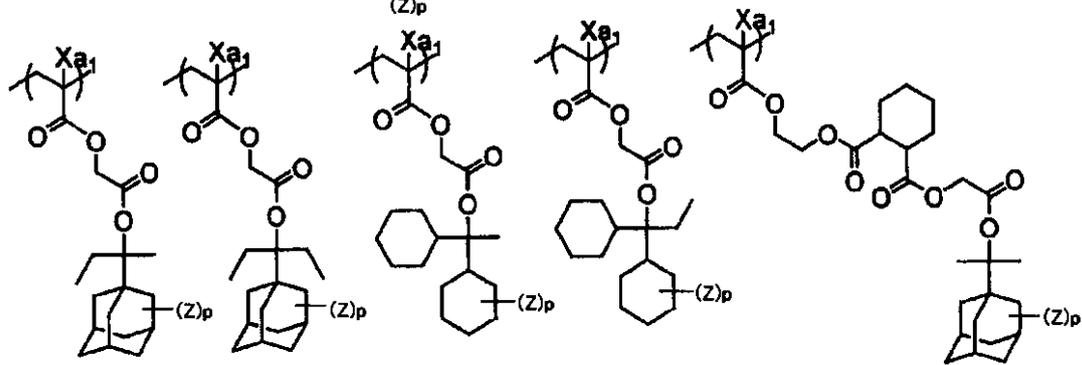
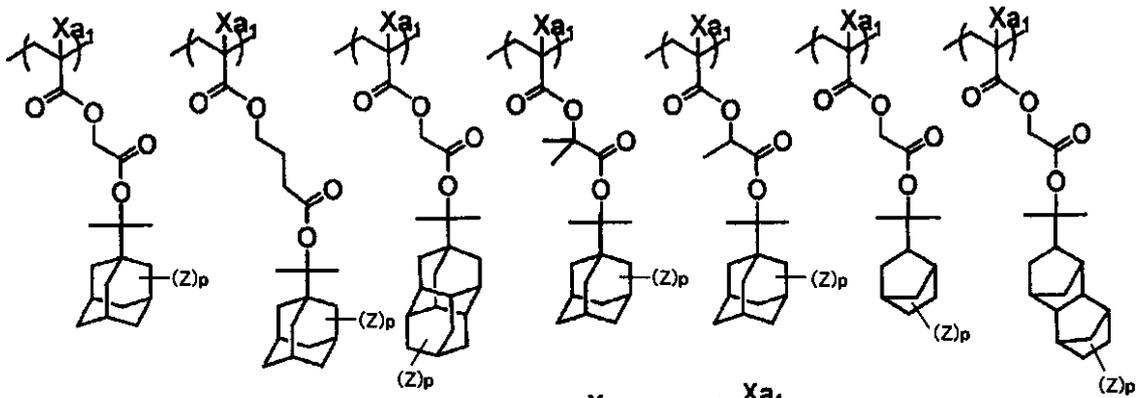
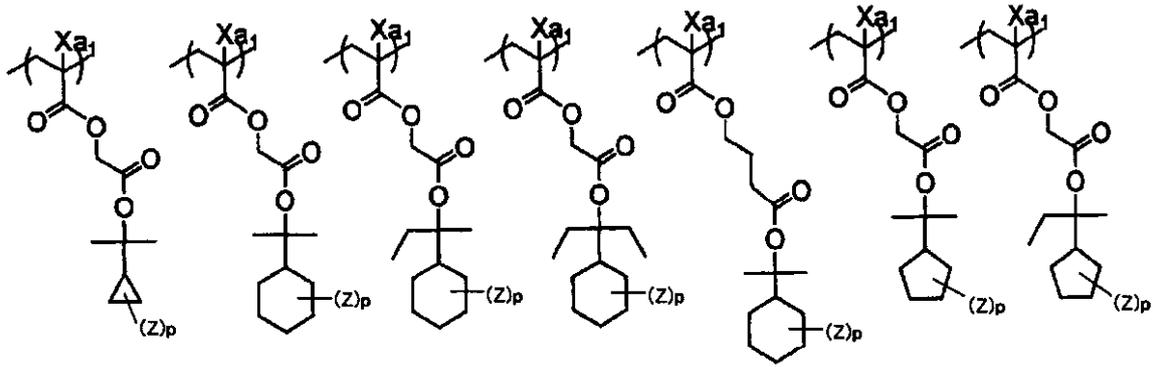


40

【 0 0 4 9】

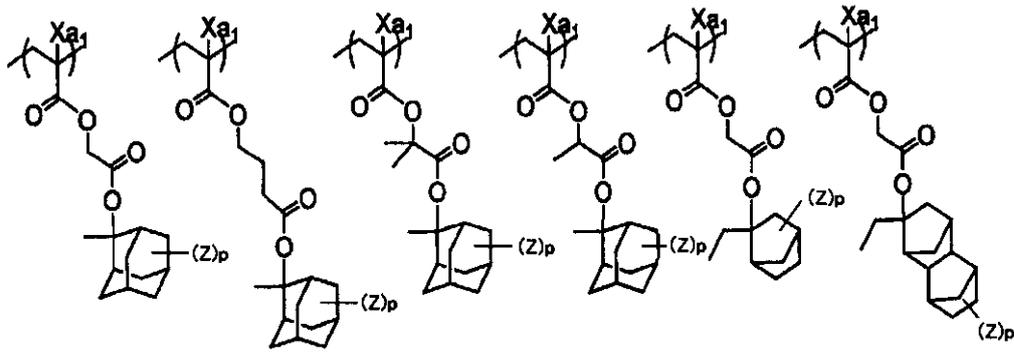
50

【化 1 3】

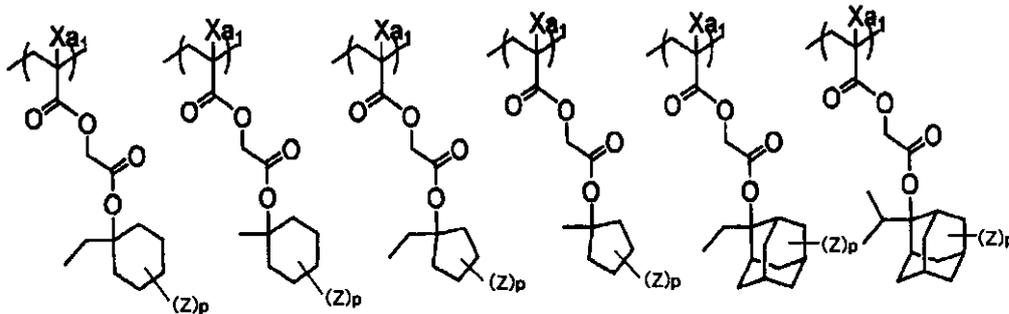


【 0 0 5 0 】

【化14】



10

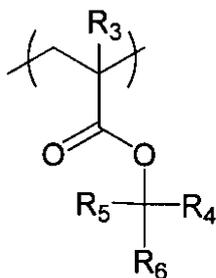


20

【0051】

樹脂(A)において、上述のエステル化合物(1)から得られる繰り返し単位と併用される、一般式(AI)で表される繰り返し単位として、一般式(AI-1)で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

【化15】



(AI-1)

30

【0052】

式(AI-1)中、

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

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

R_3 は好ましくは水素原子またはメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい。

40

【0053】

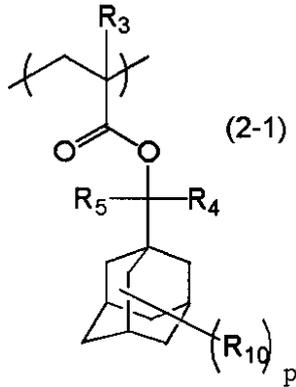
R_4 、 R_5 、 R_6 におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【0054】

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

50

【化 1 6】



10

【0055】

式(2-1)中、

R₃ ~ R₅は、一般式(AI-1)におけるものと同義である。

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

20

【0056】

pは0 ~ 15の整数を表す。pは好ましくは0 ~ 2であり、より好ましくは0または1である。

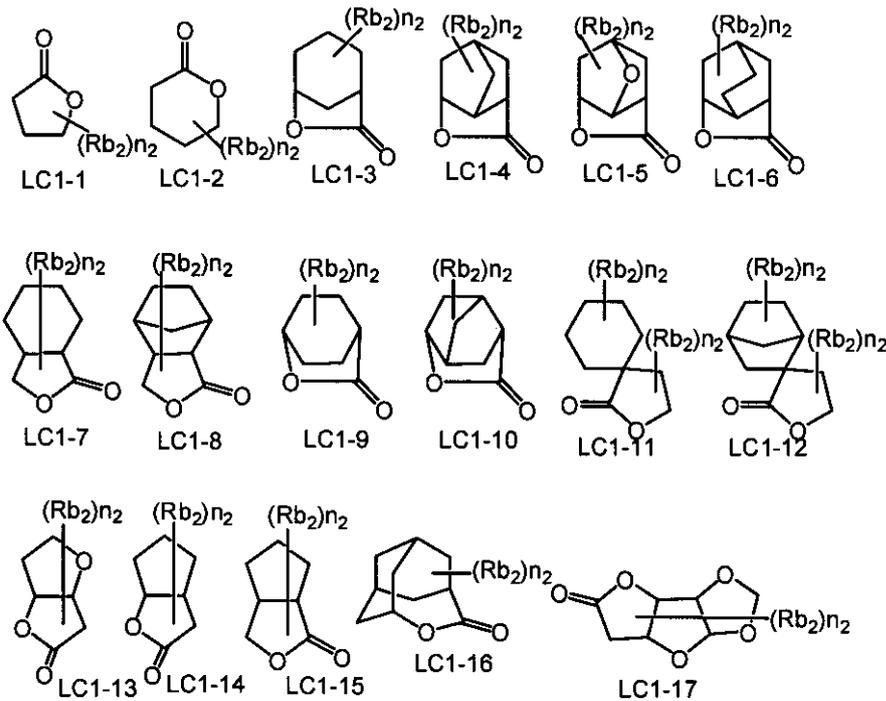
【0057】

樹脂(A)は、ラクトン基を有する繰り返し単位を含有していることが好ましい。

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

30

【化 1 7】



10

20

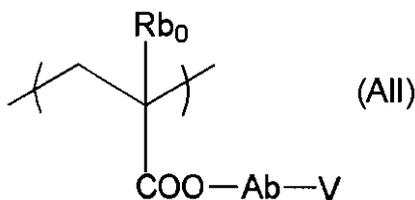
【0058】

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

【0059】

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位が好ましい。

【化 1 8】



30

40

【0060】

一般式 (AII) 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 Rb_0 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、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 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。 Rb_0 として好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0061】

50

A b は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。好ましくは、単結合、 $-A b_1 - C O_2 -$ で表される 2 価の連結基である。

【0062】

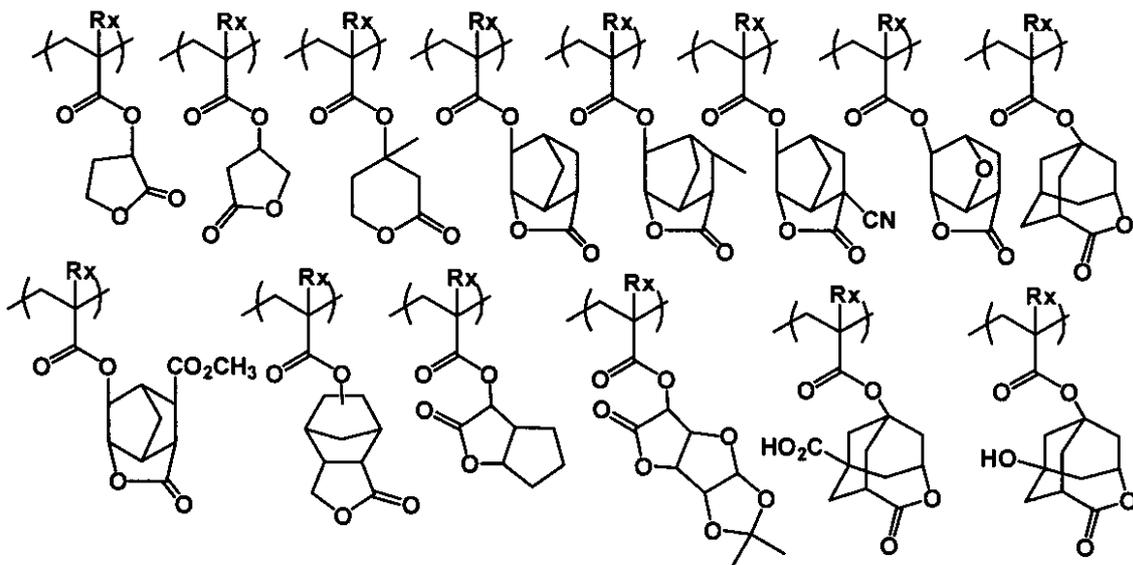
$A b_1$ は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

【0063】

V は、ラクトン構造を有する基を表す。具体的には、例えば一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

一般式 (AII) で表される単位のうち、A b が単結合である場合に特に好ましいラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。具体例中、 R_x は H, $C H_3$, $C H_2 O H$, または $C F_3$ を表す。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

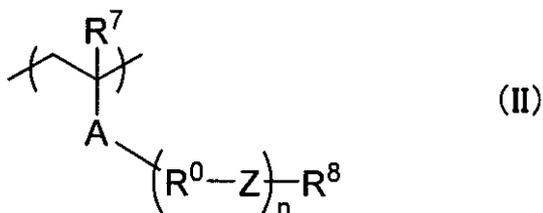
【化19】



【0064】

樹脂 (A) は、下記一般式 (II) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【化20】



【0065】

式 (II) 中、

A は、エステル結合 ($-C O O -$) またはアミド結合 ($-C O N H -$) を表す。

R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組合せを表す。

Z は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表す。

R_8 は、ラクトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、繰り返し数であり、1 ~ 5 の整数を表す。

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

【0066】

R₇のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。R₇におけるアルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアセトキシ基が挙げられる。R₇は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

10

【0067】

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

20

【0068】

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

【0069】

また、R₈は無置換のラクトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する1価の有機基が好ましく、R₈はシアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

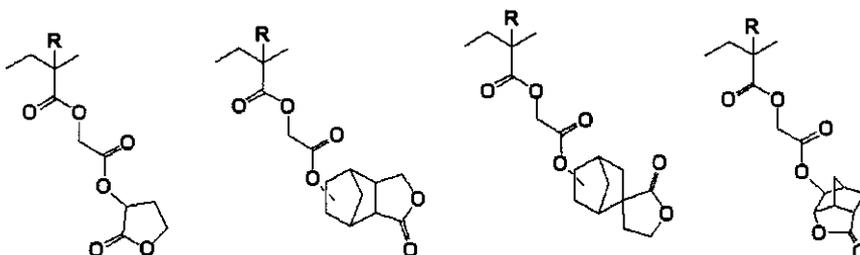
30

【0070】

以下に一般式(II)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の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

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

【化21】

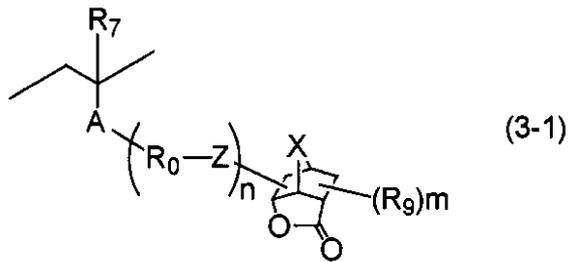


40

【0071】

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(3-1)で表される繰り返し単位がより好ましい。

【化 2 2】



【 0 0 7 2 】

10

一般式 (3 - 1) に於いて、

R_7 、 A 、 R_0 、 Z 、及び n は、上記一般式 (I I) と同義である。

R_9 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9 が結合し、環を形成していてもよい。

【 0 0 7 3 】

X は、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

m は、置換基数であって、0 ~ 5 の整数を表す。 m は 0 または 1 であることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

20

R_9 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。エステル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

【 0 0 7 5 】

R_9 はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることがさらに好ましい。

30

【 0 0 7 6 】

X のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。 X は酸素原子またはメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることがさらに好ましい。

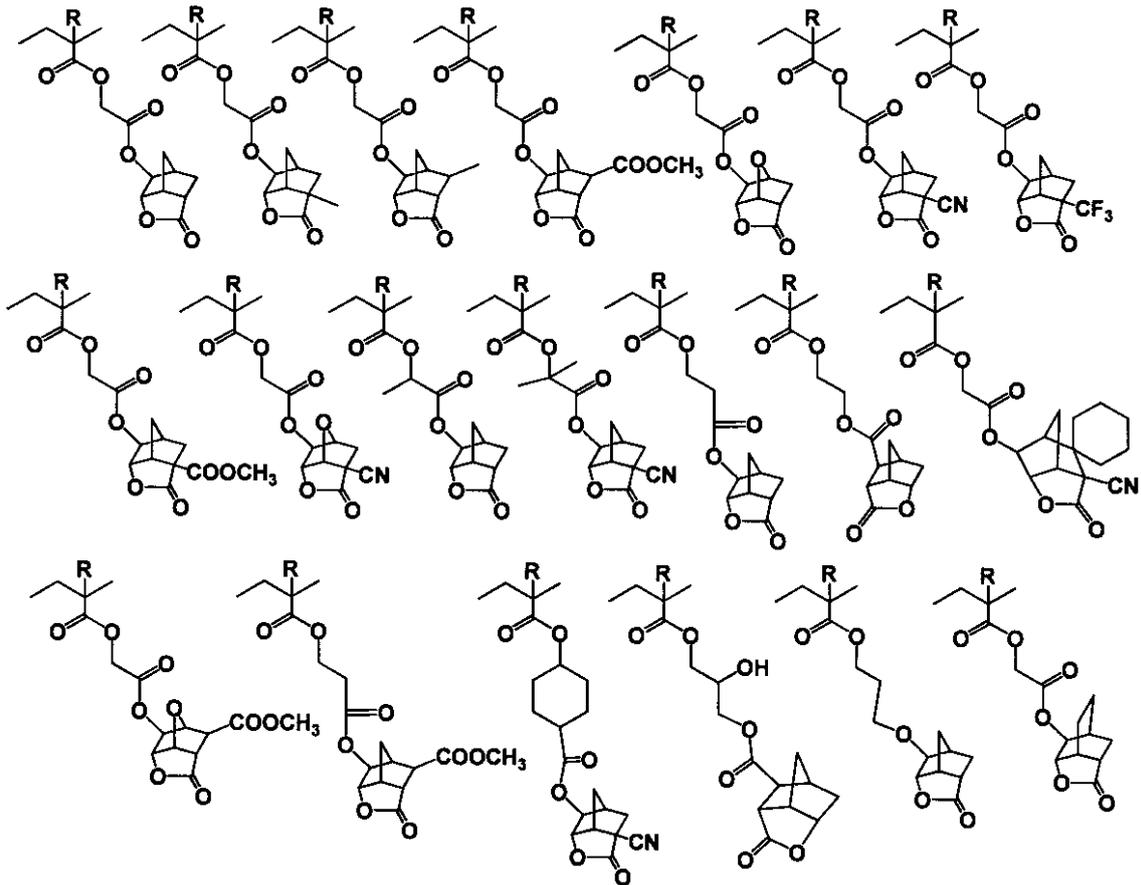
$m = 1$ である場合、 R_9 はラクトンのカルボニル基の 位または 位に置換することが好ましく、特に 位に置換することが好ましい。

【 0 0 7 7 】

一般式 (3 - 1) 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 of 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。式中、 R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

40

【化 2 3】



10

20

【0078】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。

【0079】

ラクトン基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

30

【0080】

本発明の効果を高めるために、一般式(II)から選ばれる2種以上のラクトン繰り返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式(II)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。また、一般式(AII)においてAbが単結合であるラクトン繰り返し単位と一般式(II)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位を併用することも好ましい。

【0081】

樹脂(A)は、一般式(2-1)及び(3-1)以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。また酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、モノヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、モノヒドロキシジアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、シアノ基で置換されたノルボルニル基等が挙げられる。

40

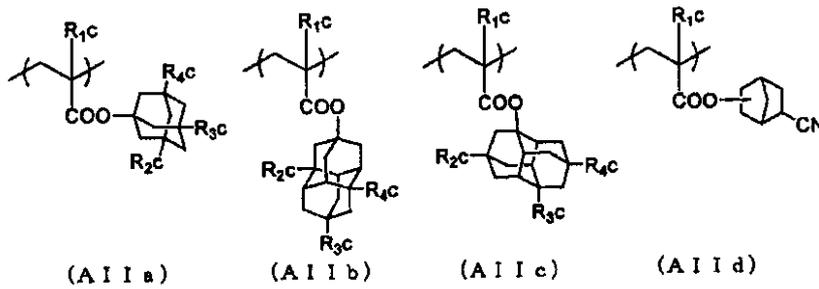
【0082】

上記原子団を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AIIa)~(AIId)で

50

表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化24】



10

【0083】

一般式(AII a) ~ (AII d)に於いて、

R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0084】

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(AII a)に於いて、更に好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

20

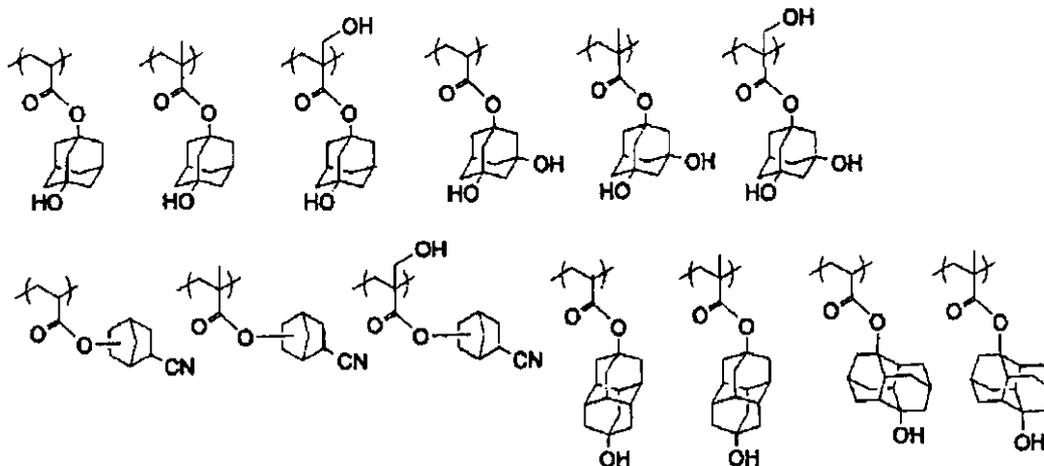
【0085】

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 40 mol%が好ましく、より好ましくは5 ~ 30 mol%、更に好ましくは10 ~ 25 mol%である。

【0086】

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

【化25】



30

40

【0087】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物に用いられる樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフロロイソプロパノール基)が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基

50

を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

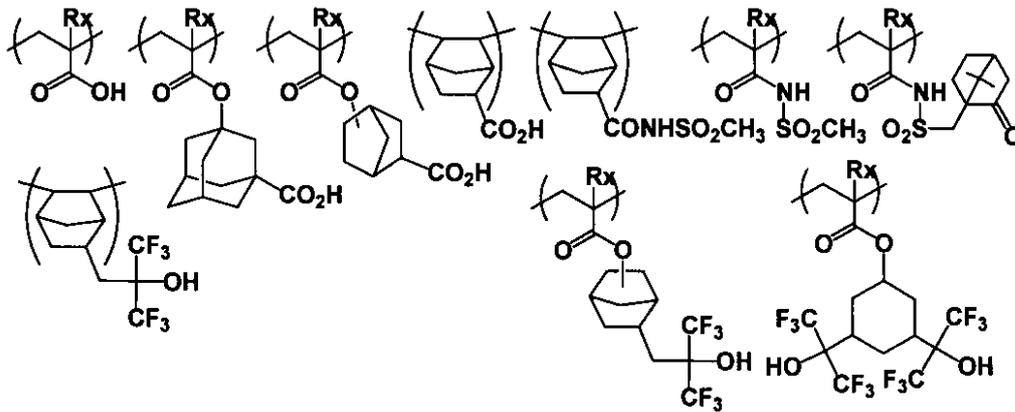
【0088】

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0~20mol%が好ましく、より好ましくは3~15mol%、更に好ましくは5~10mol%である。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、RxはH, CH₃, CH₂OH, またはCF₃を表す。

10

【化26】



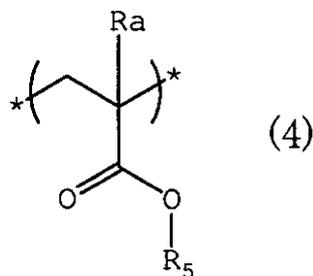
20

【0089】

本発明の樹脂(A)は、更に極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することが好ましい。これにより液浸露光時に感活性光線または感放射線樹脂組成物膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位としては、一般式(4)で表される繰り返し単位が挙げられる。

30

【化27】



40

【0090】

一般式(4)中、R₅は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_aは水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又は-CH₂-O-R_{a2}基を表す。式中、R_{a2}は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_aは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

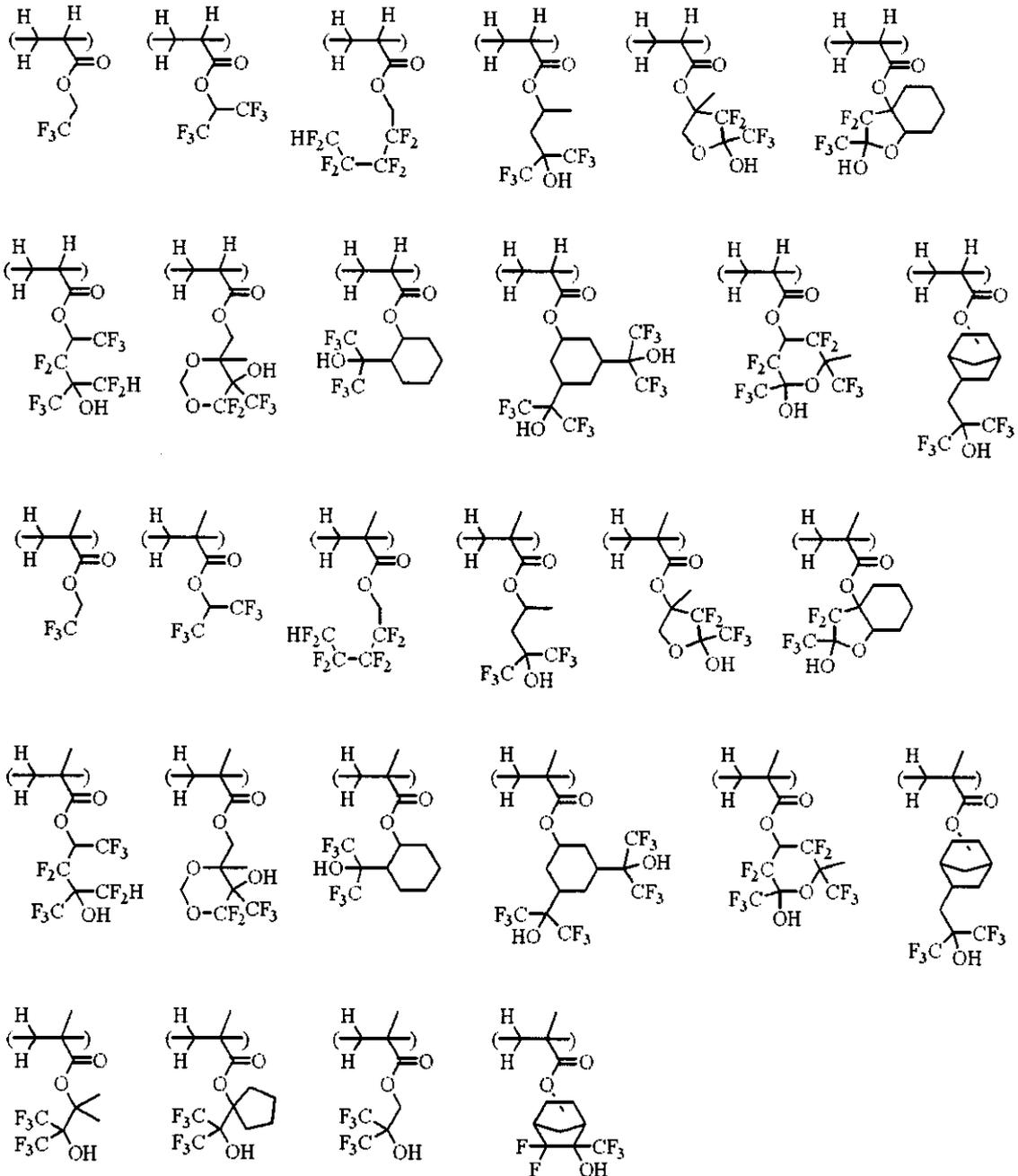
【0091】

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12

50

とができるが、これらに限定されない。

【化 29】



10

20

30

【0097】

炭素数 1 ~ 15 の含フッ素置換基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、0 ~ 20 モル% が好ましく、より好ましくは 0 ~ 10 モル% である。

40

本発明の組成物に用いられる樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、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り返し構造単位を有することができる。

【0098】

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

【0099】

50

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

【0100】

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。

【0101】

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

【0102】

本発明の組成物に用いられる樹脂(A)において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジスト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。

【0103】

本発明の感活性光線または感放射線樹脂組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の感活性光線または感放射線樹脂組成物に用いられる樹脂(A)は芳香族基を有さないことが好ましい。

20

【0104】

また、樹脂(A)は、後述する樹脂(C)との相溶性の観点から、フッ素原子および珪素原子を含有しないことが好ましい。

【0105】

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

30

【0106】

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

40

【0107】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合

50

を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは60~100である。

【0108】

本発明の樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~20,000、更により好ましくは3,000~15,000、特に好ましくは3,000~10,000である。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、耐熱性向上やドライエッチング耐性の劣化防止、現像性の劣化、高粘度化による製膜性の劣化などを防ぐことができる。

10

【0109】

分散度(分子量分布)は、通常1~3であり、好ましくは1~2.6、更に好ましくは1~2、特に好ましくは1.4~2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

20

【0110】

本発明の組成物における樹脂(A)の組成物全体中の配合量は、全固形分中50~99質量%が好ましく、より好ましくは60~95質量%である。

また、本発明の樹脂(A)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0111】

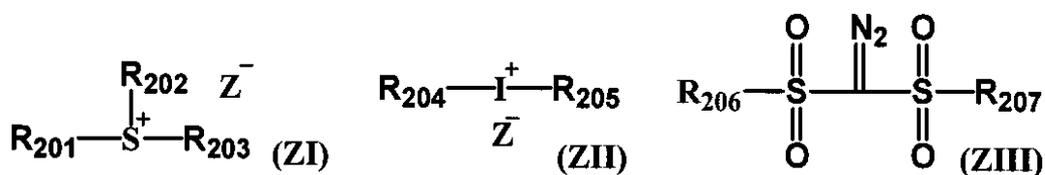
(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有する。

酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、好ましくは下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

30

【化30】



【0112】

上記一般式(ZI)において、

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃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。

40

また、R₂₀₁~R₂₀₃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。R₂₀₁~R₂₀₃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。

【0113】

Z⁻は、非求核性アニオン(求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン)を表す。

Z⁻としては、例えば、スルホン酸アニオン(脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど)、カルボン酸アニオン(脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど)、

50

スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン等を挙げられる。

【0114】

脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基が挙げられる。

【0115】

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

10

【0116】

上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~15)、アリール基(好ましくは炭素数6~14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~7)、アシル基(好ましくは炭素数2~12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~7)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~15)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~15)、アルキルイミノスルホニル基(好ましくは炭素数2~15)、アリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数6~20)、アルキルアリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数7~20)、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数10~20)、アルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数5~20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数8~20)等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基(好ましくは炭素数1~15)を挙げることができる。

20

【0117】

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、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

【0118】

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

30

【0119】

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

【0120】

その他のZ⁻としては、例えば、フッ素化燐、フッ素化硼素、フッ素化アンチモン等を挙げることができる。

40

【0121】

Z⁻としては、スルホン酸の少なくとも一位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン(更に好ましくは炭素数4~8)、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸

50

アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフルロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が -1 以下であることが、感度向上のために好ましい。

【0122】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基(炭素数 6 ~ 15 が好ましい)、直鎖又は分岐のアルキル基(炭素数 1 ~ 10 が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数 3 ~ 15 が好ましい)などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。これらアリール基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数 3 ~ 15)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アシル基(好ましくは炭素数 2 ~ 12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0123】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としての直鎖アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等が挙げられ、分岐アルキル基としては、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*i*-ノニル基、*t*-デカノイル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基、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、*bicyclo*-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等が挙げられる。該アルキル基、シクロアルキル基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数 3 ~ 15)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アシル基(好ましくは炭素数 2 ~ 12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 7)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

また、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} から選ばれる2つが、単結合又は連結基を介して結合していてもよい。連結基としてはアルキレン基(炭素数 1 ~ 3 が好ましい)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0125】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開 2004-233661号公報の段落 0047, 0048、特開 2003-35948号公報の段落 0040 ~ 0046、US2003/0224288A1号明細書に式 (I-1) ~ (I-70) として例示されている化合物、US2003/0077540A1号明細書に式 (IA-1) ~ (IA-54)、式 (IB-1) ~ (IB-24) として例示されている化合物等のカチオン構造を挙げることができる。

【0126】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 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。

【0127】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (

10

20

30

40

50

Z I)における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基、アルキル基、シクロアルキル基と同様である。

【0128】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物(Z I)における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

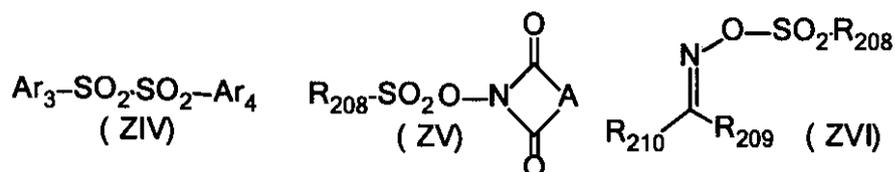
【0129】

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

【0130】

酸発生剤として、更に、下記一般式(Z IV)、(Z V)、(Z VI)で表される化合物も挙げられる。

【化31】



10

【0131】

一般式(Z IV) ~ (Z VI)中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

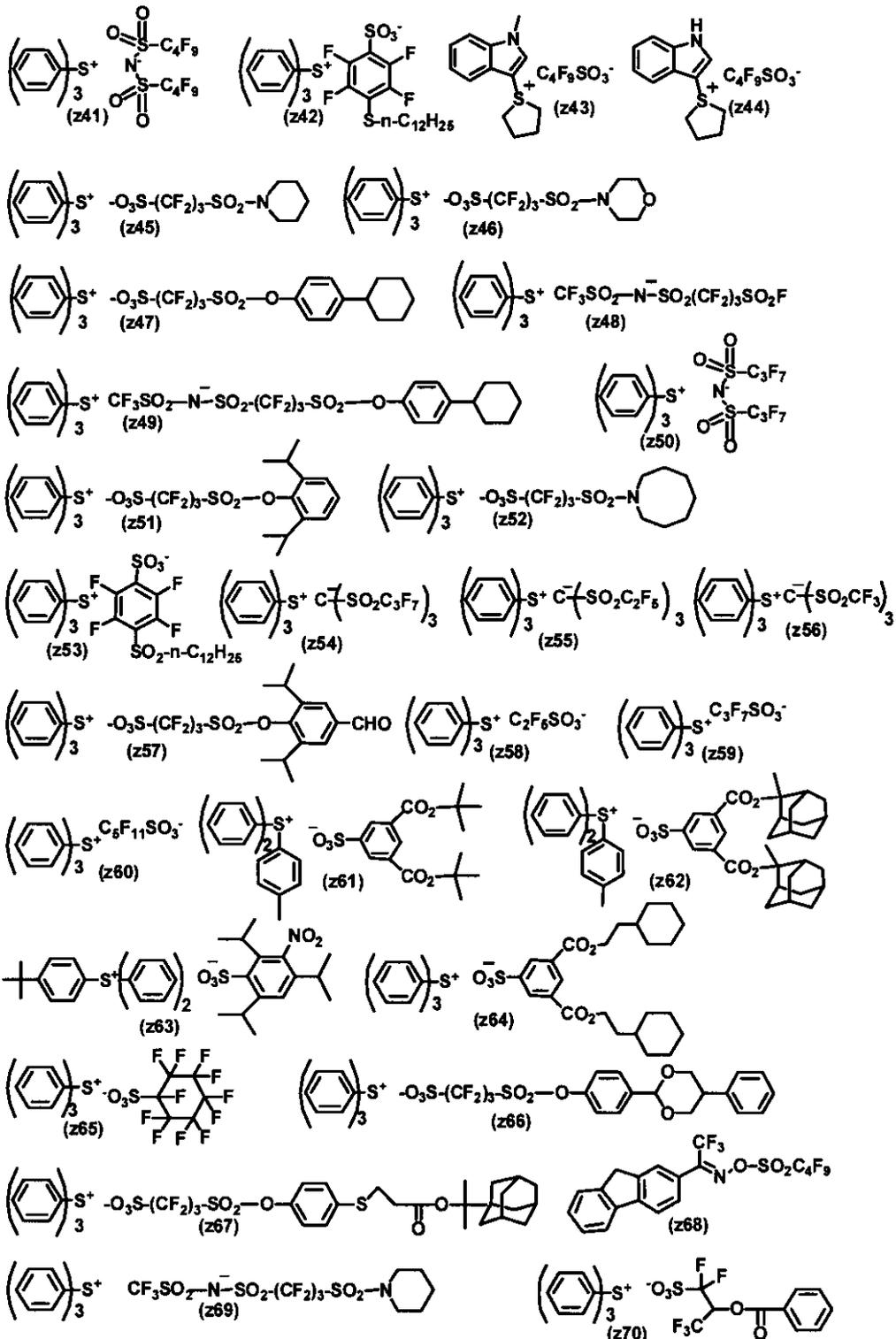
R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

20

【化 3 3】



10

20

30

40

【0133】

酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

酸発生剤の組成物中の含有率は、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。

【0134】

樹脂(C)

本発明の感活性光線または感放射線樹脂組成物は、極性変換基を少なくとも一つ有する

50

繰り返し単位 (c) と、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを含む樹脂 (C) を含有する。樹脂 (C) は疎水性を有するものである

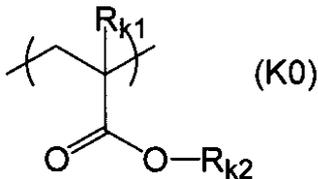
ここで、極性変換基とは、アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基である。例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基 (-COO-)、酸無水物基 (-C(O)OC(O)-)、酸イミド基 (-NHCONH-)、カルボン酸チオエステル基 (-COS-)、炭酸エステル基 (-OC(O)O-)、硫酸エステル基 (-OSO₂O-)、スルホン酸エステル基 (-SO₂O-) などが挙げられる。

【0135】

なお、アクリレートなどにおけるような、繰り返し単位の主鎖に直結のエステル基は、アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する機能が劣るため、本発明における極性変換基には含まれない。

繰り返し単位 (c) として、例えば、式 (K0) で示される繰り返し単位を挙げることができる。

【化34】



10

20

【0136】

式中、R_{k1} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

R_{k2} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

但し、R_{k1}、R_{k2} の少なくとも一方は、極性変換基を有する。

なお、一般式 (K0) に示されている繰り返し単位の主鎖に直結しているエステル基は、前述したように、本発明における極性変換基には含まれない。

【0137】

極性変換基としては、一般式 (KA-1) または (KB-1) で表される部分構造における X で表される基であることが好ましい。

【化35】



30

【0138】

一般式 (KA-1) または (KB-1) における X は、カルボン酸エステル基：-COO-、酸無水物基：-C(O)OC(O)-、酸イミド基：-NHCONH-、カルボン酸チオエステル基：-COS-、炭酸エステル基：-OC(O)O-、硫酸エステル基：-OSO₂O-、スルホン酸エステル基：-SO₂O- を表す。

40

【0139】

Y¹ 及び Y² は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【0140】

なお、繰り返し単位 (c) は、一般式 (KA-1) または (KB-1) で表される部分構造を有する基を有することで、好ましい極性変換基を有するが、一般式 (KA-1) で表される部分構造、Y¹ 及び Y² が 1 価である場合の (KB-1) で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも 1 つ除いた 1 価以上の基を有する基である。

50

一般式 (K A - 1) または (K B - 1) で表される部分構造は、任意の位置で置換基を介して樹脂 (C) の主鎖に連結している。

【 0 1 4 1 】

一般式 (K A - 1) で表される部分構造は、Xとしての基とともに環構造を形成する構造である。

一般式 (K A - 1) におけるXとして好ましくは、カルボン酸エステル基 (即ち、K A - 1 としてラクトン環構造を形成する場合)、および酸無水物基、炭酸エステル基である。より好ましくはカルボン酸エステル基である。

【 0 1 4 2 】

一般式 (K A - 1) で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基 Z_{ka1} を n_{ka} 個有していてもよい。

【 0 1 4 3 】

Z_{ka1} は、複数ある場合はそれぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、または電子求引性基を表す。

【 0 1 4 4 】

Z_{ka1} 同士が連結して環を形成しても良い。 Z_{ka1} 同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環 (環状エーテル環、ラクトン環など) が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

n_{ka} は 0 ~ 10 の整数を表す。好ましくは 0 ~ 8 の整数、より好ましくは 0 ~ 5 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 4 の整数、最も好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

【 0 1 4 6 】

Z_{ka1} としての電子求引性基は、後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。

【 0 1 4 7 】

尚、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【 0 1 4 8 】

Z_{ka1} は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、または電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基または電子求引性基である。尚、エーテル基としては、アルキル基またはシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基は前記と同義である。

【 0 1 4 9 】

Z_{ka1} としてのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【 0 1 5 0 】

Z_{ka1} としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30、さらに好ましくは 1 ~ 20 であり、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 30、さらに好ましくは 3 ~ 20 であり、例えば、i - プロピル基、i - ブチル基、t - ブチル基、i - ペンチル基、t - ペンチル基、i - ヘキシル基、t - ヘキシル基、i - ヘプチル基、t - ヘプチル基、i - オクチル基、t - オクチル基、i - ノニル基、t - デカノイル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。

【 0 1 5 1 】

Z_{ka1} としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有して

10

20

30

40

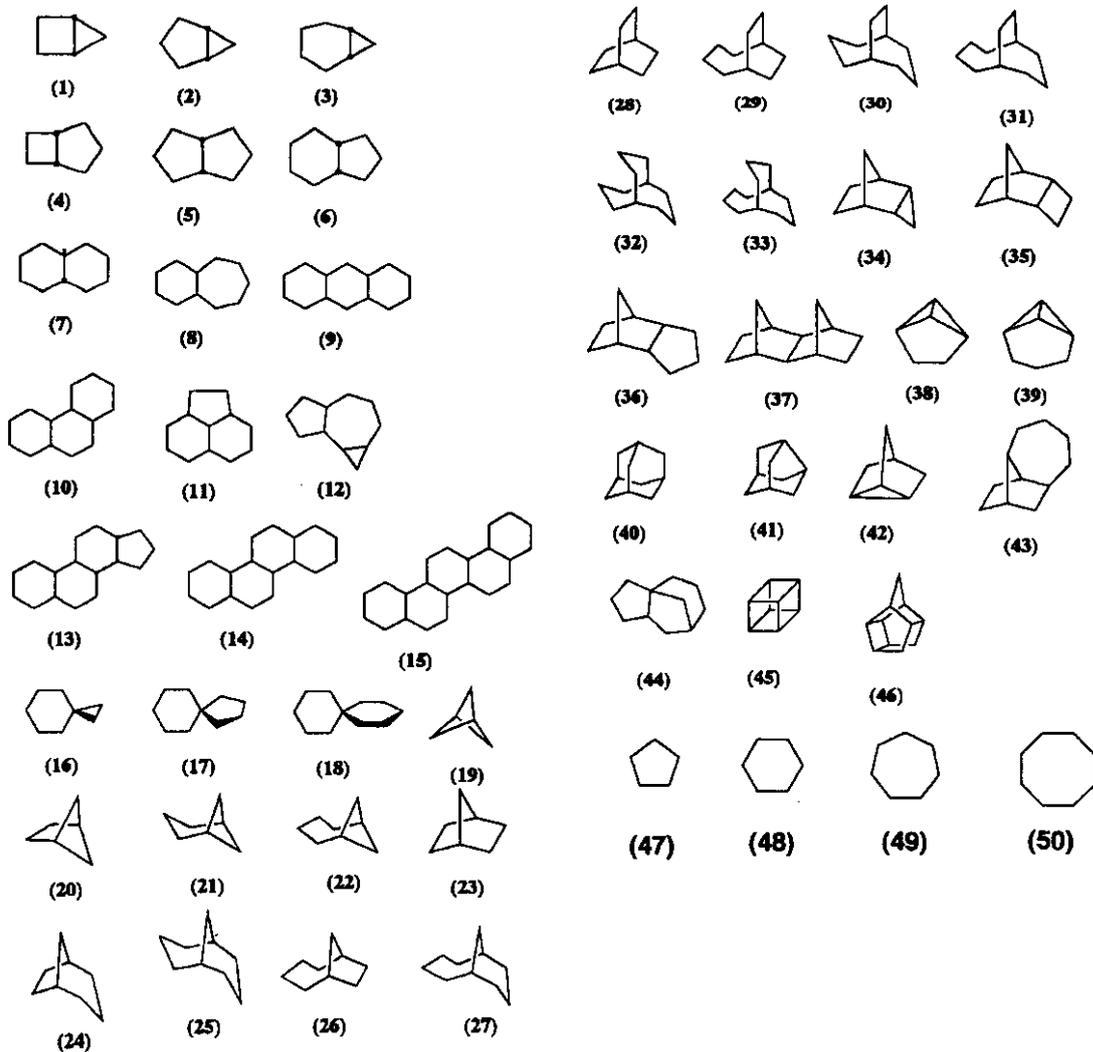
50

いてもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げるができる。多環型としては、炭素数 5 以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げるができる、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基あるいは下記構造等を挙げるができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【 0 1 5 2 】

一般式 (K A - 1) における脂環部分の例を以下に挙げる。

【 化 3 6 】



【 0 1 5 3 】

上記脂環部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、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ができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン基、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、トリシクロデカニル基である。

【 0 1 5 4 】

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、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

10

20

30

40

50

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、イソプロピル基を表す。上記アルコキシ基としては、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。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、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等を挙げることができる。

【0155】

また、上記基が有していてもよい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0156】

一般式(KA-1)におけるXがカルボン酸エステル基であり、一般式(KA-1)が示す部分構造がラクトン環であることが好ましく、5～7員環ラクトン環であることが好ましい。

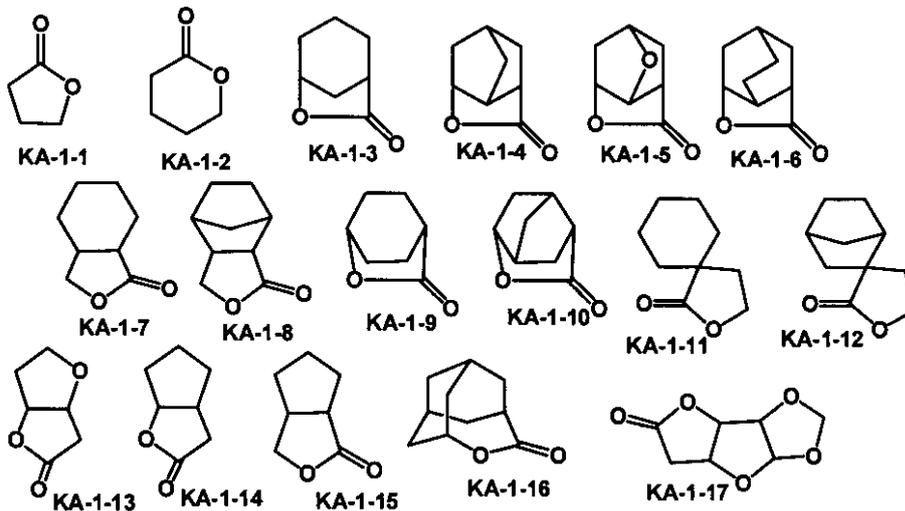
なお、下記(KA-1-1)～(KA-1-17)におけるように、一般式(KA-1)で表される部分構造としての5～7員環ラクトン環に、ビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環していることが好ましい。

一般式(KA-1)で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記(KA-1-1)～(KA-1-17)におけるもの、またはこれに準じたものを挙げることができる。

【0157】

一般式(KA-1)が示すラクトン環構造を含有する構造として、下記(KA-1-1)～(KA-1-17)のいずれかで表される構造がより好ましい。なお、ラクトン環構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては、(KA-1-1)、(KA-1-4)、(KA-1-5)、(KA-1-6)、(KA-1-13)、(KA-1-14)、(KA-1-17)である。

【化37】



10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基としては、上記一般式 (K A - 1) が示す環構造が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 9 】

ラクトン構造は光学活性体が存在するものもあるが、いずれの光学活性体を用いてもよい。また、1種の光学活性体を単独で用いても、複数の光学活性体を混合して用いてもよい。1種の光学活性体を主に用いる場合、その光学純度 (e e) が90以上のものが好ましく、より好ましくは95以上、最も好ましくは98以上である。

【 0 1 6 0 】

一般式 (K B - 1) の X として好ましくは、カルボン酸エステル基 (- C O O -) を挙げることができる。

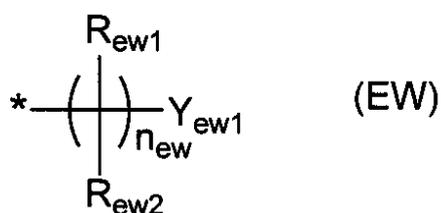
【 0 1 6 1 】

一般式 (K B - 1) における Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

【 0 1 6 2 】

電子求引性基は、下記式 (E W) で示す部分構造である。式 (E W) における * は (K A - 1) に直結している結合手、または (K B - 1) 中の X に直結している結合手を表す。

【 化 3 8 】



【 0 1 6 3 】

式 (E W) 中、

n_{ew} は - C (R_{ew1}) (R_{ew2}) - で表される連結基の繰り返し数であり、0または1の整数を表す。 n_{ew} が0の場合は単結合を表し、直接 Y_{ew1} が結合していることを示す。

【 0 1 6 4 】

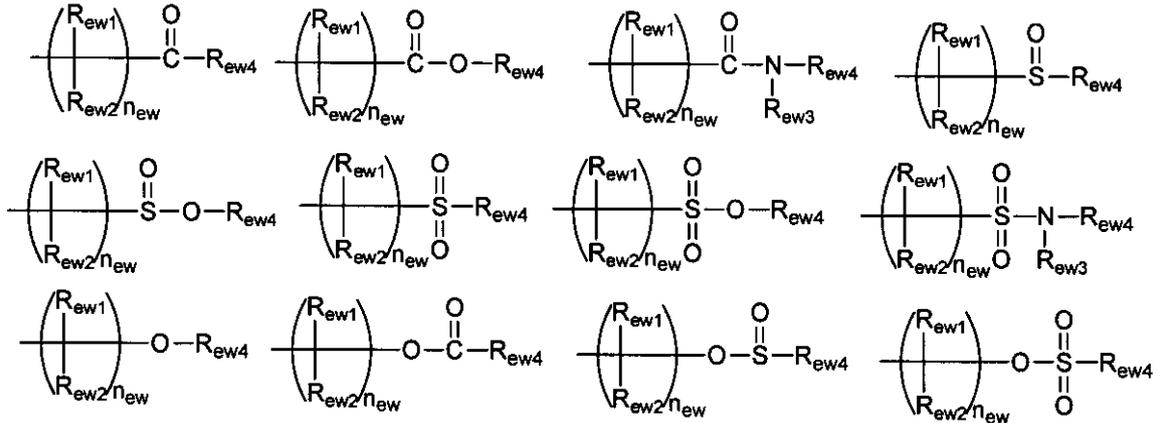
Y_{ew1} は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトリル基、ニトロ基、- C (R_{f1}) (R_{f2}) - R_{f3} で表されるハロ (シクロ) アルキル基、ハロアリアル基、オキシ基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、およびこれらの組み合わせをあげることができ、電子求引性基は例えば下記構造であってもよい。尚、「ハロ (シクロ) アルキル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基およびシクロアルキル基を表す。 R_{ew3} 、 R_{ew4} は、各々独立して任意の構造を表す。 R_{ew3} 、 R_{ew4} はどのような構造でも式 (E W) で表される部分構造は電子求引性を有し、例えば樹脂の主鎖に連結していてもよいが、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、フッ化アルキル基である。

10

20

30

【化 3 9】



10

【0165】

Y_{ew1} が 2 価以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子または置換基との結合を形成するものである。 Y_{ew1} 、 R_{ew1} 、 R_{ew2} の少なくとも何れかの基が更なる置換基を介して樹脂 (C) の主鎖に連結していてもよい。

【0166】

Y_{ew1} は、好ましくはハロゲン原子、または、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基またはハロアリアル基である。

20

【0167】

R_{ew1} 、 R_{ew2} 、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基を表す。

【0168】

R_{ew1} 、 R_{ew2} および Y_{ew1} の少なくとも 2 つが互いに連結して環を形成していてもよい。

【0169】

ここで R_{f1} はハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、またはパーハロアリアル基を表し、より好ましくはフッ素原子、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロシクロアルキル基、更に好ましくはフッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。

30

【0170】

R_{f2} 、 R_{f3} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子または有機基を表し、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表す。 R_{f2} は R_{f1} と同様の基を表すか、または R_{f3} と連結して環を形成していることがより好ましい。

【0171】

$R_{f1} \sim R_{f3}$ とは連結して環を形成してもよく、形成する環としては、(ハロ)シクロアルキル環、(ハロ)アリアル環等が挙げられる。

【0172】

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における(ハロ)アルキル基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるアルキル基、およびこれがハロゲン化した構造が挙げられる。

40

【0173】

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における、または、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して形成する環における(パー)ハロシクロアルキル基及び(パー)ハロアリアル基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるシクロアルキル基がハロゲン化した構造、より好ましくは $-C_{(n)}F_{(2n-2)}H$ で表されるフルオロアルキル基、及び、 $-C_{(n)}F_{(n-1)}$ で表されるパーフルオロアリアル基が挙げられる。ここで炭素数 n は特に限定されないが、5 ~ 13 のものが好ましく、6 がより好ましい。

【0174】

50

R_{ew1} 、 R_{ew2} および Y_{ew1} の少なくとも 2 つが互いに連結して形成してもよい環としては、好ましくはシクロアルキル基またはヘテロ環基が挙げられ、ヘテロ環基としてはラクトン環基が好ましい。ラクトン環としては、例えば上記式 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) で表される構造が挙げられる。

【0175】

なお、繰り返し単位 (c) 中に、一般式 (KA-1) で表される部分構造を複数、一般式 (KB-1) で表される部分構造を複数、あるいは、一般式 (KA-1) の部分構造と一般式 (KB-1) の両方を有していてもよい。

【0176】

なお、一般式 (KA-1) の部分構造の一部又は全部が、一般式 (KB-1) における Y^1 または Y^2 としての電子求引性基を兼ねてもよい。例えば、一般式 (KA-1) の X がカルボン酸エステル基である場合、そのカルボン酸エステル基は一般式 (KB-1) における Y^1 または Y^2 としての電子求引性基として機能することもあり得る。

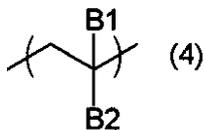
【0177】

繰り返し単位 (c) が、1 つの側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと、極性変換基とを有する繰り返し単位 (c') であっても、極性変換基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位 (c*) であっても、1 つの側鎖上に極性変換基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の前記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位 (c'') であってもよいが、樹脂 (C) は繰り返し単位 (c) として繰り返し単位 (c') を有することがより好ましい。

【0178】

尚、樹脂 (C) が、繰り返し単位 (c*) を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位 (後述する繰り返し単位 (c1)) とのコポリマーであることが好ましい。また、繰り返し単位 (c'') における、極性変換基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式 (4) のような位置関係にあることが好ましい。式中、B1 は極性変換基を有する部分構造、B2 はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する部分構造を表す。

【化40】



【0179】

また、繰り返し単位 (c*) 及び繰り返し単位 (c'') においては、極性変換基が、一般式 (KA-1) で示す構造における -COO- で表される部分構造であることがより好ましい。

【0180】

極性変換基がアルカリ現像液の作用により分解し極性変換がなされることによって、アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角を下げる事が出来る。

【0181】

アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角は、露光時の温度、通常室温 23 ± 3 、湿度 $45 \pm 5\%$ において 50° 以下であることが好ましく、より好ましくは 40° 以下、さらに好ましくは 35° 以下、最も好ましくは 30° 以下である。

【0182】

後退接触角とは、液滴 - 基板界面での接触線が後退する際に測定される接触角であり、動的な状態での液滴の移動しやすさをシミュレートする際に有用であることが一般に知られている。簡易的には、針先端から吐出した液滴を基板上に着滴させた後、その液滴を再

10

20

30

40

50

び針へと吸い込んだときの、液滴の界面が後退するときの接触角として定義でき、一般に拡張収縮法と呼ばれる接触角の測定方法を用いて測定することができる。

【0183】

樹脂(C)のアルカリ現像液に対する加水分解速度は0.001nm/sec以上であることが好ましく、0.01nm/sec以上であることがより好ましく、0.1nm/sec以上であることがさらに好ましく、1nm/sec以上であることが最も好ましい。

【0184】

ここで樹脂(C)のアルカリ現像液に対する加水分解速度は23のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)(2.38質量%)に対して、樹脂(C)のみで樹脂膜を製膜した際の膜厚が減少する速度である。

10

【0185】

本発明の樹脂(C)は、少なくとも2つ以上の極性変換基を有する繰り返し単位(c)を含有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(C1)であることが好ましい。

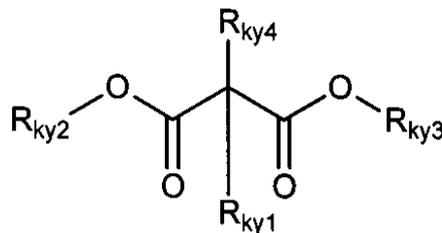
【0186】

繰り返し単位(c)が少なくとも2つの極性変化基を有する場合、下記一般式(KY-1)で示す、2つの極性変化基を有する部分構造を有する基を有することが好ましい。なお、一般式(KY-1)で表される構造が、結合手を有さない場合は、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1個以上の基を有する基である。

20

【化41】

(KY-1)



【0187】

一般式(KY-1)において、

30

R_{ky1} 、 R_{ky4} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、またはアリール基を表す。或いは、 R_{ky1} 、 R_{ky4} が同一の原子と結合して二重結合を形成していてもよく、例えば R_{ky1} 、 R_{ky4} が同一の酸素原子と結合してカルボニル基の一部(=O)を形成してもよい。

【0188】

R_{ky2} 、 R_{ky3} はそれぞれ独立して電子求引性基であるか、又は R_{ky1} と R_{ky2} が連結してラクトン環を形成するとともに R_{ky3} が電子求引性基である。形成するラクトン環としては、前記(KA-1-1)~(KA-1-17)の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式(KB-1)における Y^1 、 Y^2 と同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、または、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基またはハロアリール基である。好ましくは R_{ky3} がハロゲン原子、または、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基またはハロアリール基であり、 R_{ky2} は R_{ky1} と連結してラクトン環を形成するか、ハロゲン原子を有さない電子求引性基である。

40

R_{ky1} 、 R_{ky2} 、 R_{ky4} はそれぞれ互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

【0189】

R_{ky1} 、 R_{ky4} は具体的には式(KA-1)における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

R_{ky1} と R_{ky2} が連結して形成するラクトン環としては、前記(KA-1-1)~(KA-1-17)の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式(KB-1)における Y

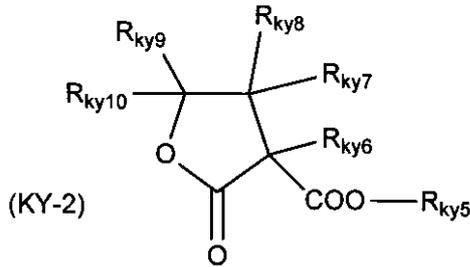
50

¹、 Y^2 と同様のものが挙げられる。

【0190】

一般式 (KY-1) で表される構造としては、下記一般式 (KY-2) で示す構造であることがより好ましい。なお、一般式 (KY-2) で表される構造は、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1個以上の基を有する基である。

【化42】



10

【0191】

式 (KY-2) 中、

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、またはアリール基を表す。

【0192】

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ は、2つ以上が互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

20

【0193】

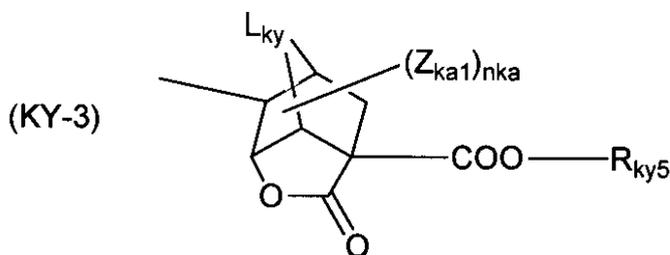
R_{ky5} は電子求引性基を表す。電子求引性基は前記 Y^1 、 Y^2 におけるものと同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、または、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基またはハロアリール基である。

$R_{ky5} \sim R_{ky10}$ は具体的には式 (KA-1) における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

式 (KY-2) で表される構造は、下記一般式 (KY-3) で示す部分構造であることがより好ましい。

30

【化43】



【0194】

式 (KY-3) 中、

Z_{ka1} 、 nka は各々前記一般式 (KA-1) と同義である。 R_{ky5} は前記式 (KY-2) と同義である。

40

【0195】

L_{ky} はアルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。 L_{ky} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。 L_{ky} は酸素原子またはメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることがさらに好ましい。

【0196】

繰り返し単位 (c) は、付加重合、縮合重合、付加縮合、等、重合により得られる繰り返し単位であれば限定されるものではないが、炭素-炭素2重結合の付加重合により得ら

50

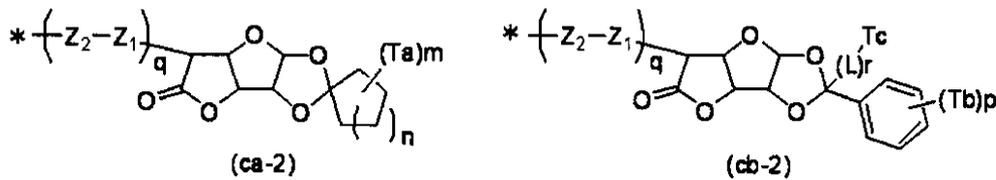
れる繰り返し単位であることが好ましい。例として、アクリレート系繰り返し単位（位、位に置換基を有する系統も含む）、スチレン系繰り返し単位（位、位に置換基を有する系統も含む）、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位、マレイン酸誘導体（マレイン酸無水物やその誘導体、マレイミド、等）の繰り返し単位、等を挙げることが出来、アクリレート系繰り返し単位、スチレン系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位が好ましく、アクリレート系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位が好ましく、アクリレート系繰り返し単位が最も好ましい。

【0197】

繰り返し単位（c）のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

10

【化44】



【0198】

一般式（ca-2）および（cb-2）において、

20

Z₁は、それぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。

Z₂は、それぞれ独立に、鎖状もしくは環状アルキレン基を表す。

Ta及びTbは、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基または電子求引性基（前記一般式（KB-1）におけるY¹及びY²としての電子求引性基と同義である）を表す。Taが複数個ある場合には、Ta同士が結合して、環を形成しても良い。

Tcは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基または電子求引性基（前記一般式（KB-1）におけるY¹及びY²としての電子求引性基と同義である）を表す。

30

Lは、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はエーテル基を表す。

【0199】

*は、樹脂の主鎖への結合手を表す。

mは、1～28の整数を表す。

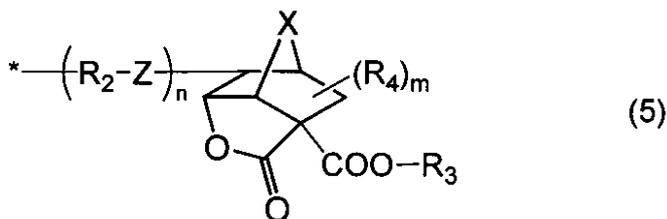
nは、0～11の整数を表す。

pは、0～5の整数を表す。

qは、0～5の整数を表す。

rは、0～5の整数を表す。

【化45】



40

【0200】

一般式（5）に於いて、

R₂は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なってもよい。

50

R_3 は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

【0201】

R_4 は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、または $R - C(=O) -$ もしくは $R - C(=O)O -$ で表される基 (R は、アルキル基もしくはシクロアルキル基を表す。)を表す。 R_4 が複数個ある場合は、同じでも異なってもよく、また、2つ以上の R_4 が結合し、環を形成していても良い。

【0202】

Xは、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

10

Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合またはウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なってもよい。

*は、樹脂の主鎖への結合手を表す。

nは、繰り返し数を表し、0～5の整数を表す。

mは、置換基数であって、0～7の整数を表す。

- $R_2 - Z -$ の構造として好ましくは、 $-(CH_2)_1 - COO -$ で表される構造が好ましい (1 は1～5の整数を表す)。

【0203】

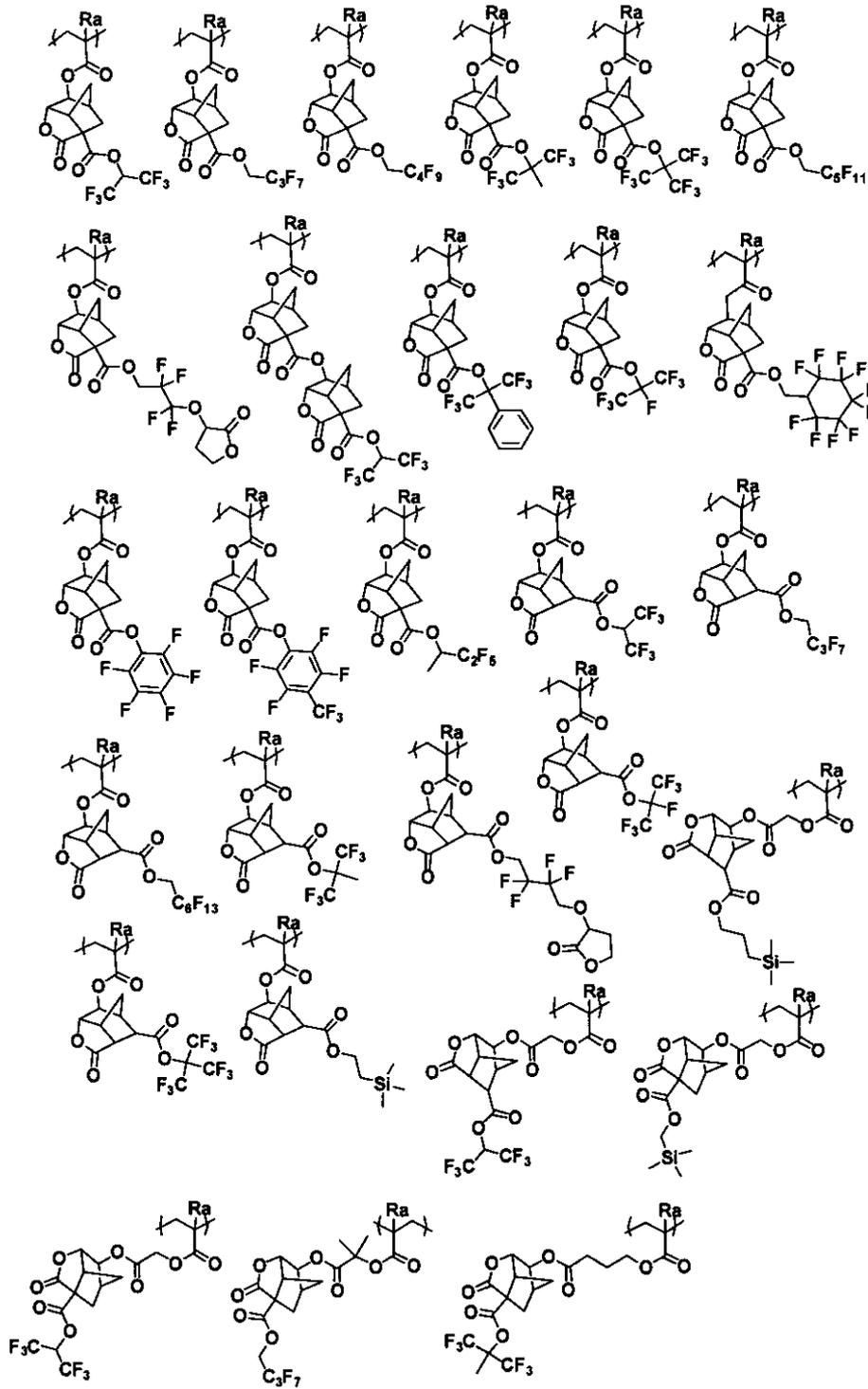
極性変換基を有する繰り返し単位 (c) の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

20

【0204】

R_a は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

【化 4 6】



10

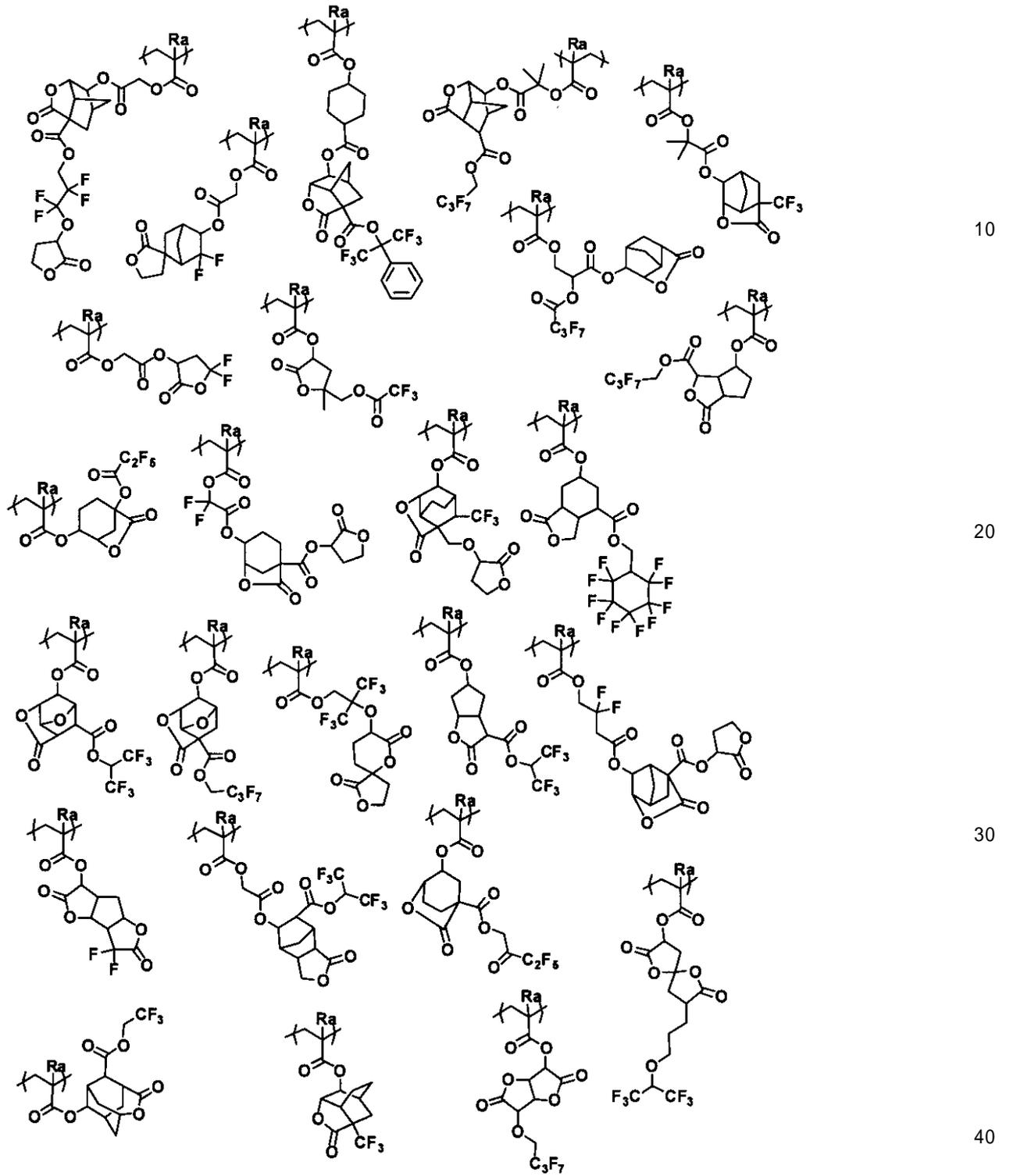
20

30

40

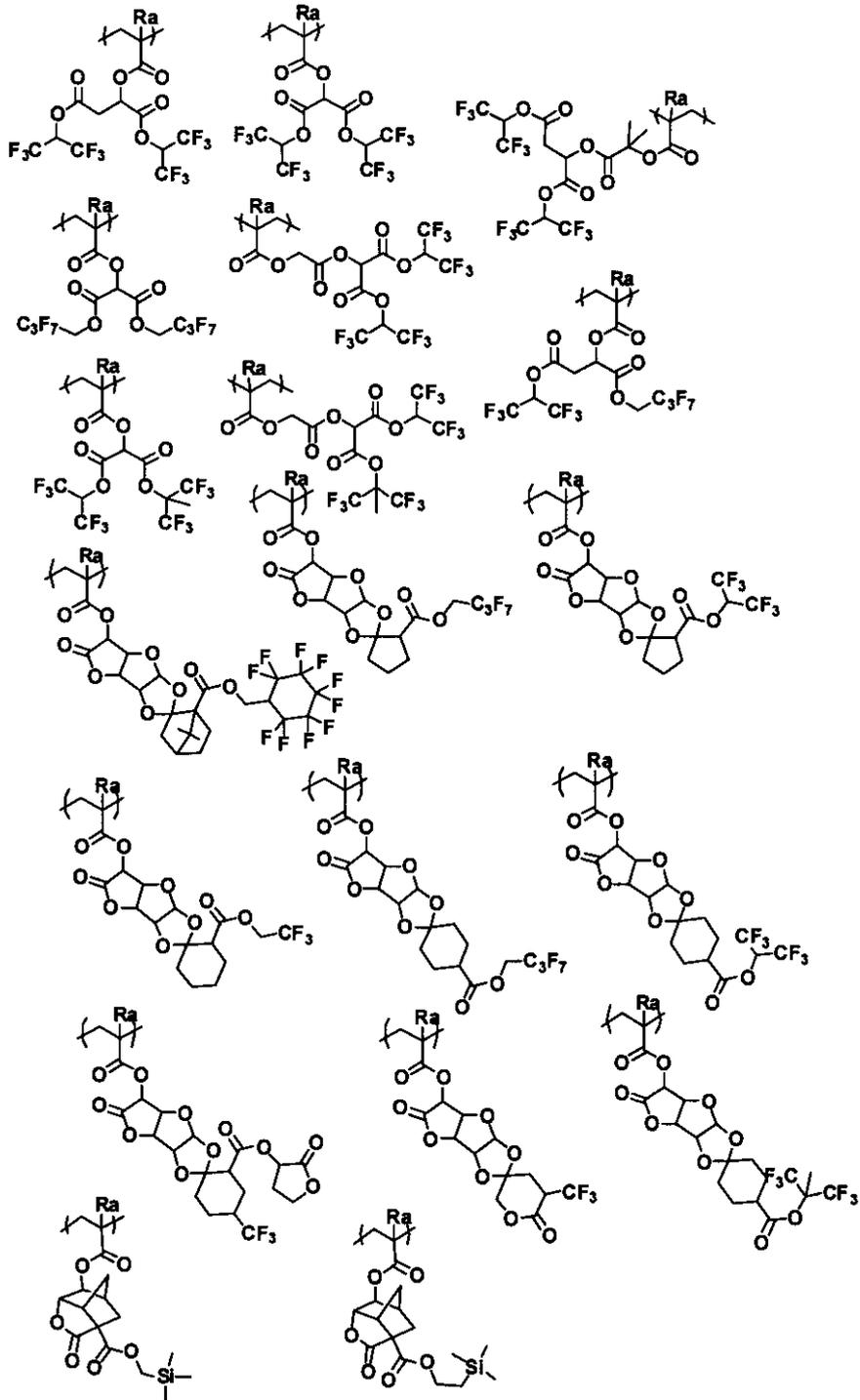
【 0 2 0 5 】

【化 4 7】



【 0 2 0 6 】

【化 4 8】



10

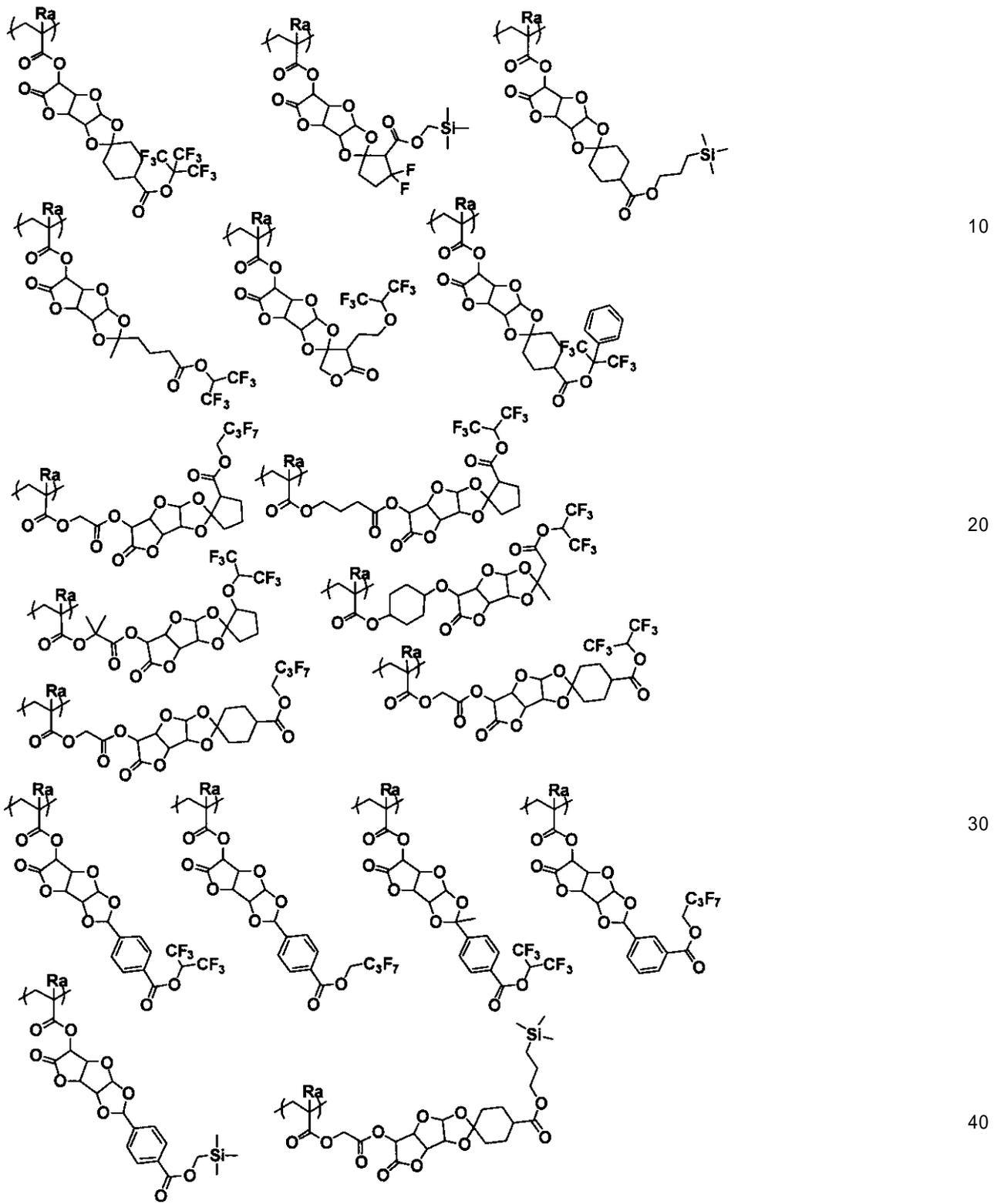
20

30

40

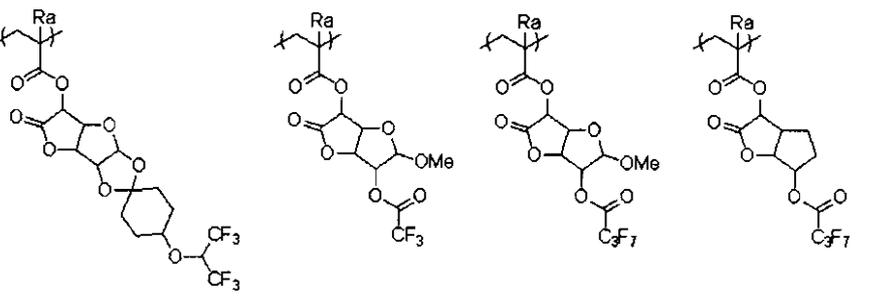
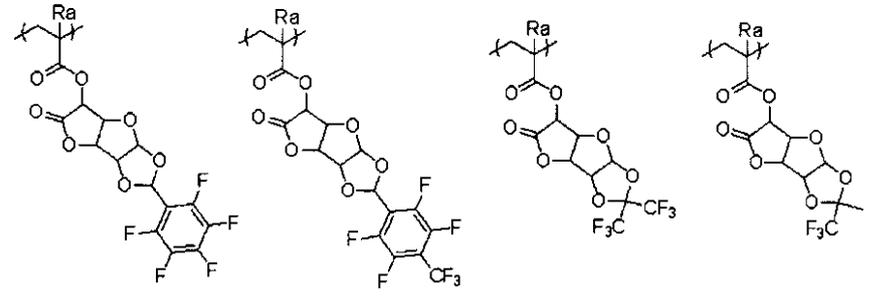
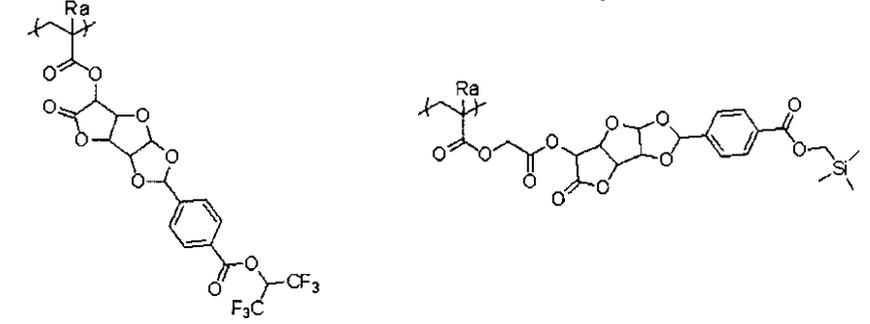
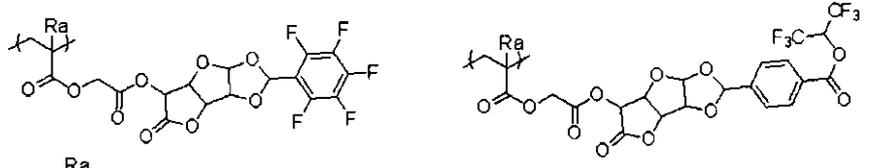
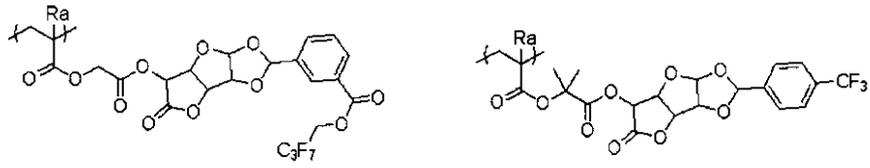
【 0 2 0 7 】

【化 4 9】



【 0 2 0 8 】

【化 5 0】



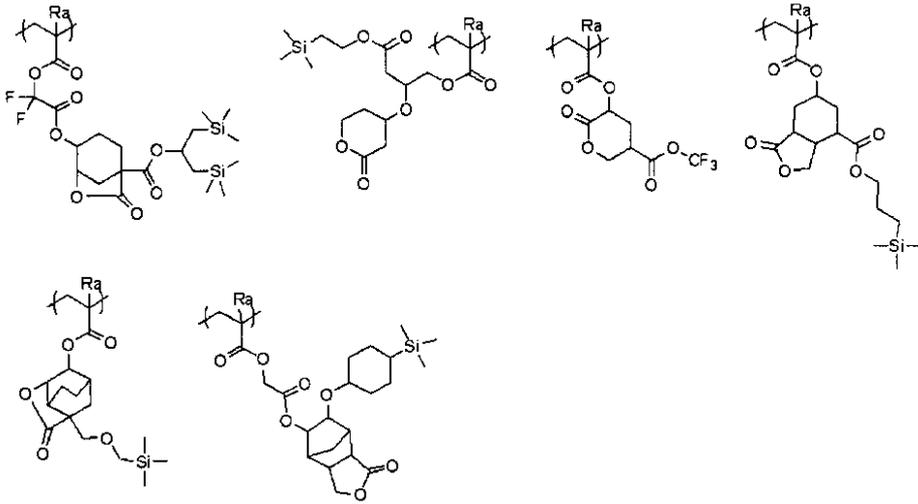
10

20

30

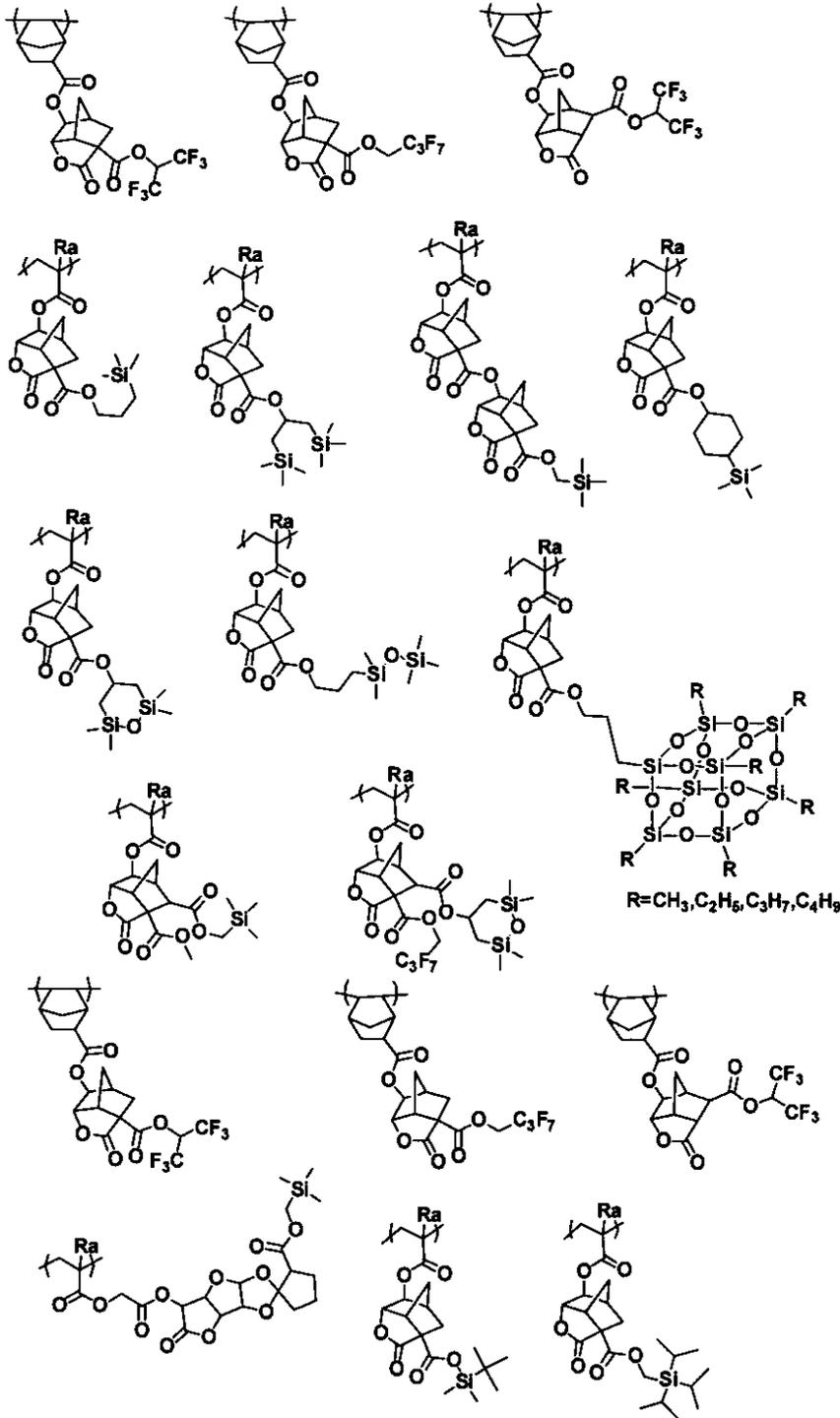
【 0 2 0 9 】

【化 5 1】



【 0 2 1 0 】

【化 5 2】



10

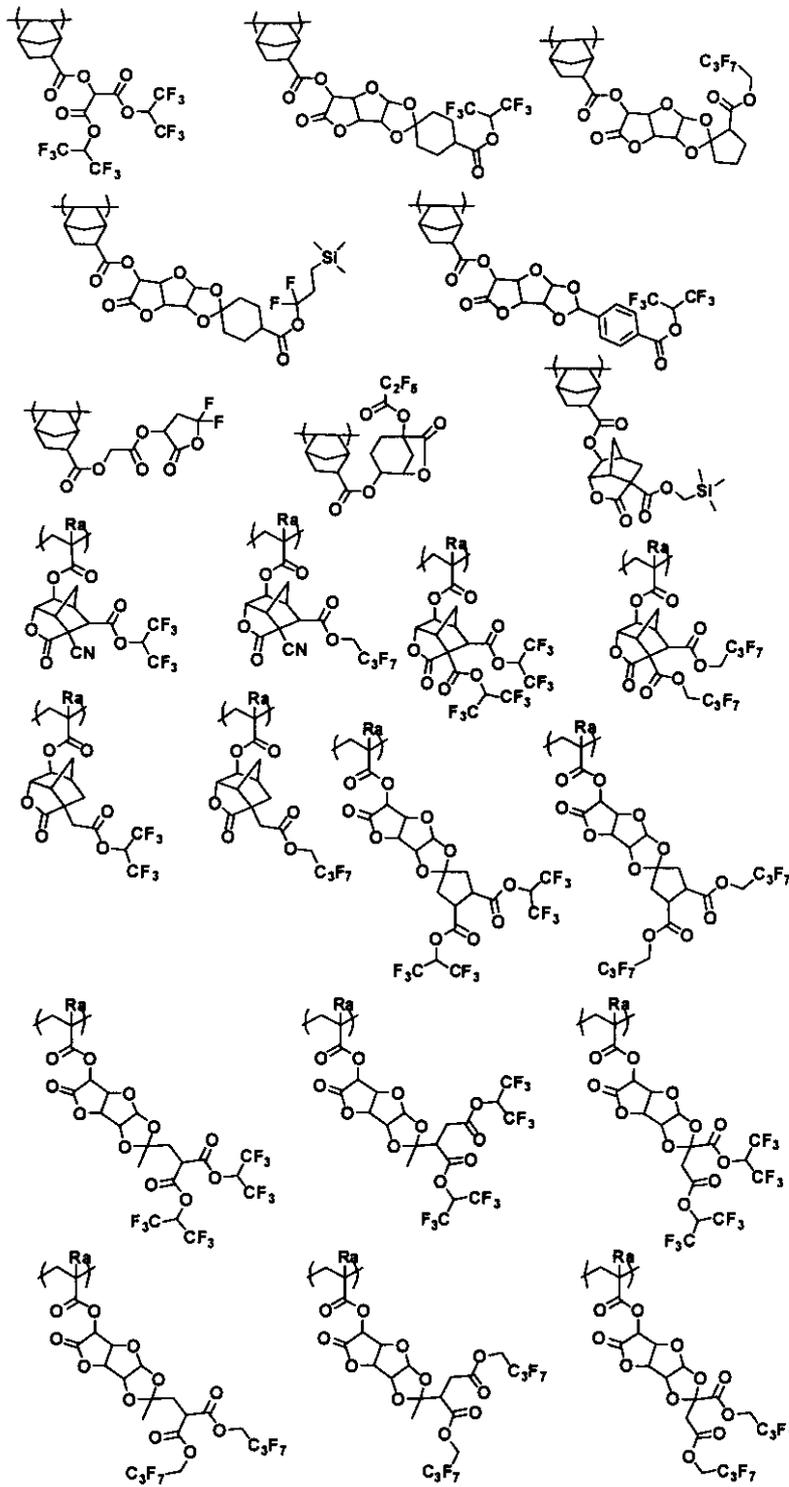
20

30

【 0 2 1 1 】

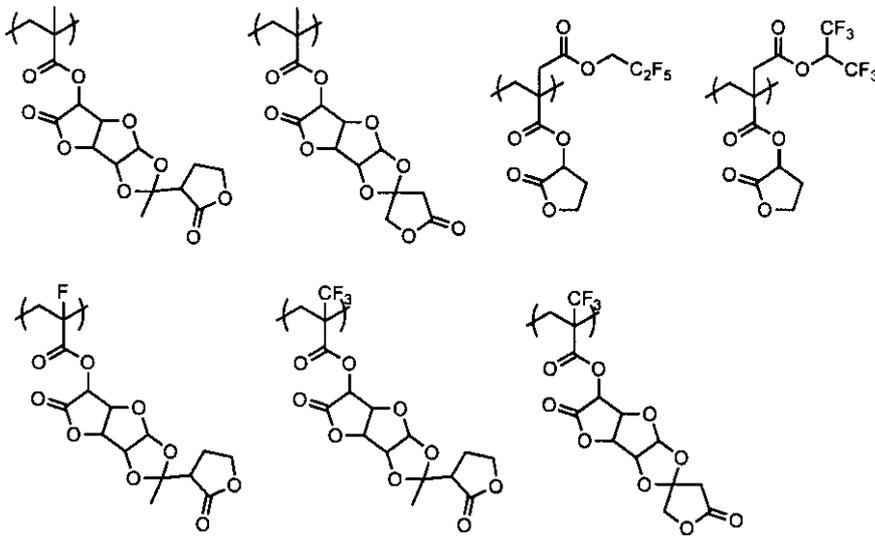
40

【化 5 3】



【 0 2 1 2 】

【化 5 4】



10

【0 2 1 3】

また、樹脂（C）は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位を含有する。

20

【0 2 1 4】

これにより、感活性光線又は感放射線樹脂膜表層に樹脂（C）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、感活性光線又は感放射線樹脂膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追従性を向上させることができる。

【0 2 1 5】

感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温 23 ± 3 、湿度 $45 \pm 5\%$ において $60^\circ \sim 90^\circ$ が好ましく、より好ましくは 65° 以上、更に好ましくは 70° 以上、特に好ましくは 75° 以上である。

【0 2 1 6】

樹脂（C）は前述のように界面に偏在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

30

【0 2 1 7】

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

【0 2 1 8】

樹脂（C）として、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することで、レジスト表面の疎水性（水追従性）が向上し、現像残渣（スカム）が低減する。

40

【0 2 1 9】

フッ素原子を有する繰り返し単位の部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する繰り返し単位であることが好ましい。

【0 2 2 0】

フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数 $1 \sim 10$ 、より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$ ）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよ

50

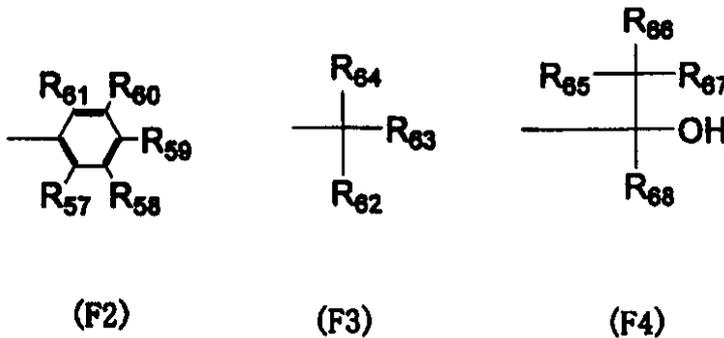
い。

【0221】

フッ素原子を有するアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリアル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリアル基として、好ましくは、下記一般式(F2)~(F4)のいずれかで表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【化55】



10

【0222】

一般式(F2)~(F4)中、

R₅₇~R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基(直鎖もしくは分岐)を表す。但し、R₅₇~R₆₁の少なくとも1つ、R₆₂~R₆₄の少なくとも1つ及びR₆₅~R₆₈の少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~4)を表す。

20

【0223】

R₅₇~R₆₁及びR₆₅~R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈は、フルオロアルキル基(好ましくは炭素数1~4)が好ましく、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

30

【0224】

一般式(F2)で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

一般式(F3)で表される基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ(トリメチル)ヘキシル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

40

【0225】

一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、-C(CF₃)₂OH、-C(C₂F₅)₂OH、-C(CF₃)(CH₃)OH、-CH(CF₃)OH等が挙げられ、-C(CF₃)₂OHが好ましい。

【0226】

フッ素を含む部分構造は、直接結合しても良く、さらに、アルキレン基、フェニレン基

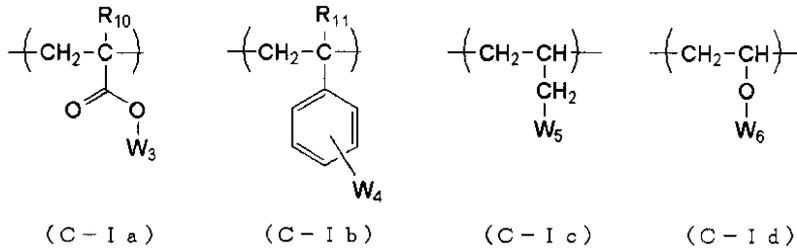
50

、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、ウレタン基、またはウレレン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介して結合しても良い。

【0227】

フッ素原子を有する繰り返し単位としては、以下に示すものが好適に挙げられる。

【化56】



10

【0228】

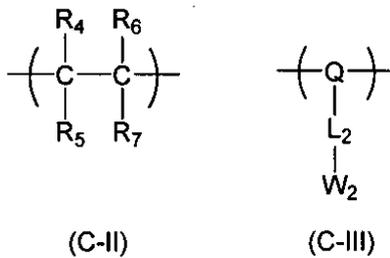
式中、 R_{10} 、 R_{11} は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基であり、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる）を表す。

$W_3 \sim W_6$ は、各々独立に、少なくとも1つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2)～(F4)の原子団が挙げられる。

20

また、これら以外にも、下記に示すような単位を有する樹脂も適用可能である。

【化57】



30

【0229】

式中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、またはアルキル基（好ましくは炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基であり、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる）を表す。

ただし、 $R_4 \sim R_7$ の少なくとも1つはフッ素原子を表す。 R_4 と R_5 もしくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

W_2 は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2)～(F4)の原子団が挙げられる。

【0230】

L_2 は、単結合、あるいは2価の連結基を示す。2価の連結基としては、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ （式中、 R は水素原子またはアルキルを表す）、 $-NH-SO_2-$ 、又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基を示す。

40

【0231】

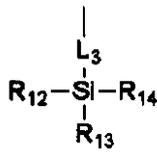
繰り返し単位中の珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

【0232】

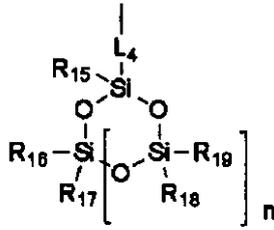
アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式(CS-1)～(CS-3)で表される基などが挙げられる。

50

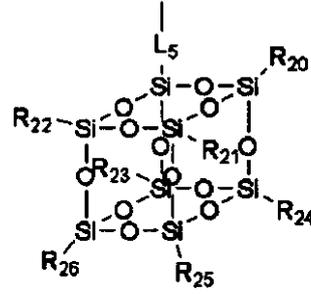
【化 5 8】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

【0 2 3 3】

一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

R₁₂ ~ R₂₆ は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）またはシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）を表す。

【0 2 3 4】

L₃ ~ L₅ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、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、ウレタン基、またはウレイレン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挙げられる。

20

【0 2 3 5】

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

【0 2 3 6】

樹脂 (C) に於ける、繰返し単位 (c) の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰返し単位に対し、10 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 100 mol %、更に好ましくは 30 ~ 100 mol %、最も好ましくは 40 ~ 100 mol % である。

繰返し単位 (c') の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰返し単位に対し、10 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 100 mol %、更に好ましくは 30 ~ 100 mol %、最も好ましくは 40 ~ 100 mol % である。

【0 2 3 7】

繰返し単位 (c*) の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰返し単位に対し、10 ~ 90 mol % が好ましく、より好ましくは 15 ~ 85 mol %、更に好ましくは 20 ~ 80 mol %、最も好ましくは 25 ~ 75 mol % である。繰返し単位 (c*) と共に用いられる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰返し単位に対し、10 ~ 90 mol % が好ましく、より好ましくは 15 ~ 85 mol %、更に好ましくは 20 ~ 80 mol %、もっとも好ましくは 25 ~ 75 mol % である。

30

繰返し単位 (c'') の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰返し単位に対し、10 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 100 mol %、更に好ましくは 30 ~ 100 mol %、最も好ましくは 40 ~ 100 mol % である。

40

【0 2 3 8】

樹脂 (C) に於けるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

樹脂 (C) は、さらに、繰返し単位 (c')、(c'') とは異なる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位 (c1) を含有しても良い。

【0 2 3 9】

フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位におけるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

【0 2 4 0】

繰返し単位 (c1) におけるフッ素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げ

50

られ、好ましくは、前記一般式 (F 2) ~ (F 4) で表される基を挙げることができる。

【 0 2 4 1 】

繰り返し単位 (c 1) における珪素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (C S - 1) ~ (C S - 3) で表される基を挙げることができる。

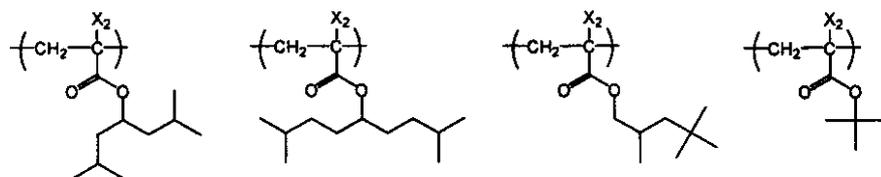
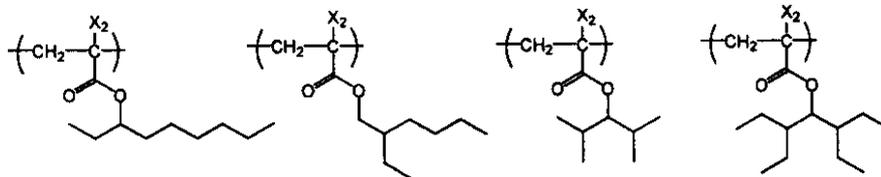
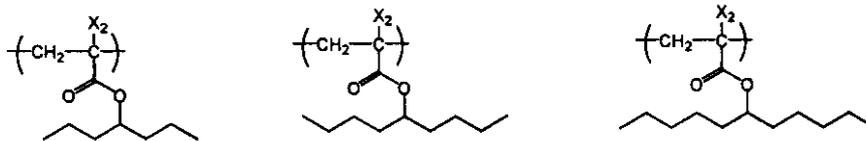
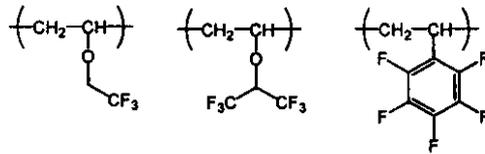
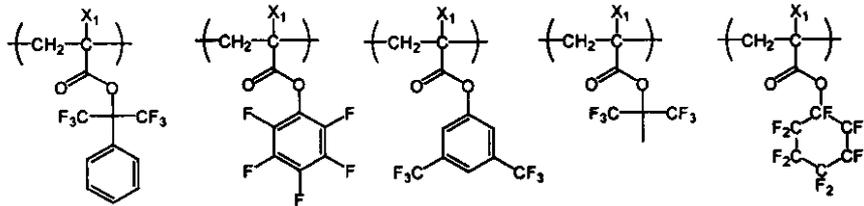
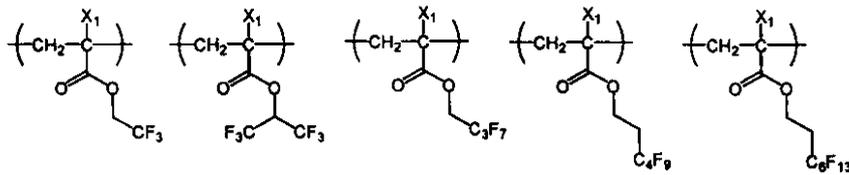
【 0 2 4 2 】

繰り返し単位 (c 1) は (メタ) アクリレート系繰り返し単位であることが好ましい。

【 0 2 4 3 】

以下、繰り返し単位 (c 1) の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表し、 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【 化 5 9 】



【 0 2 4 4 】

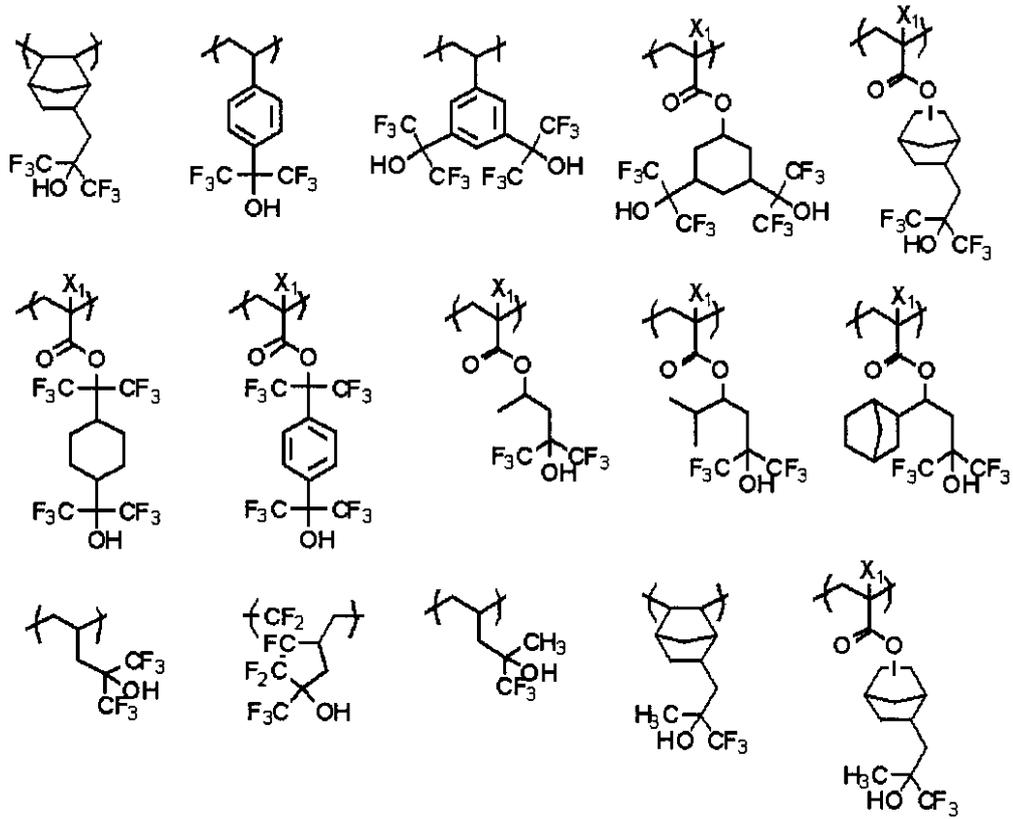
10

20

30

40

【化60】

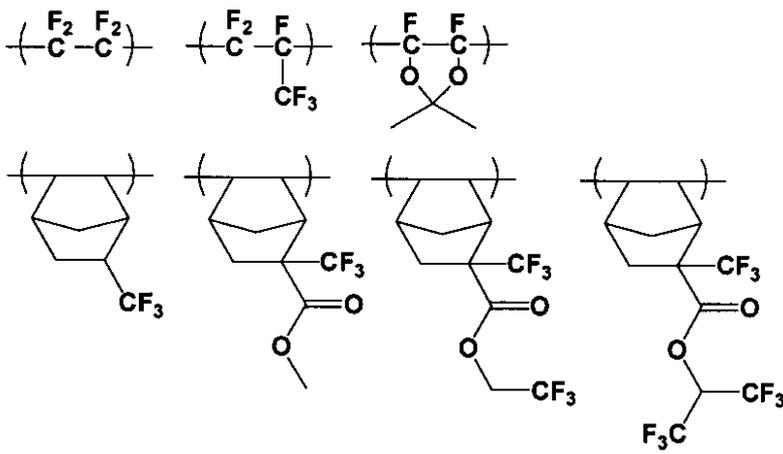


10

20

【0245】

【化61】

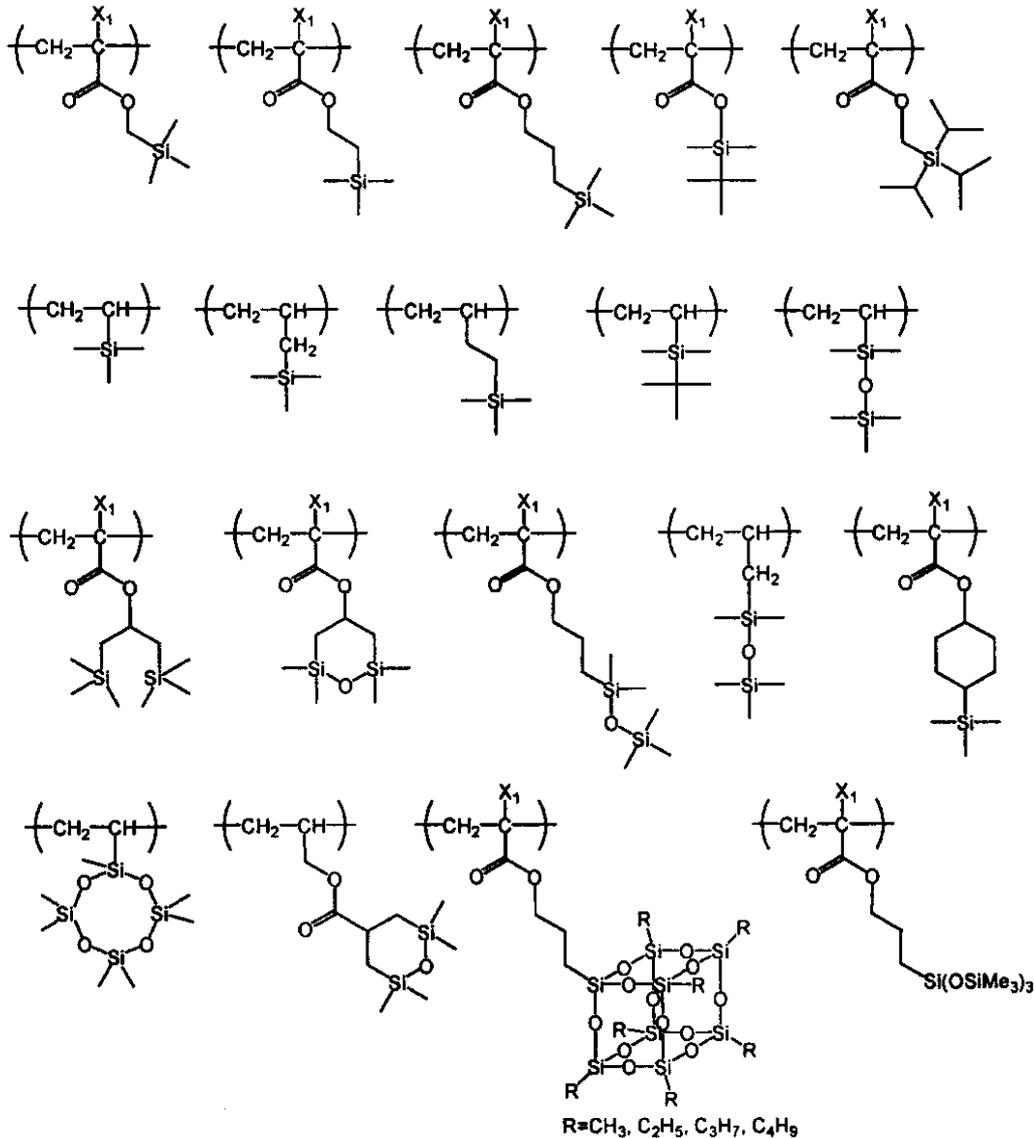


30

【0246】

40

【化 6 2】



【0247】

更に、樹脂(C)は、下記(x)、(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

- (x) アルカリ可溶性基、
- (z) 酸の作用により分解する基。

【0248】

(x) アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホンイミド基、ビス(カルボニル)メチレン基が挙げられる。

【0249】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸に

よる繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。

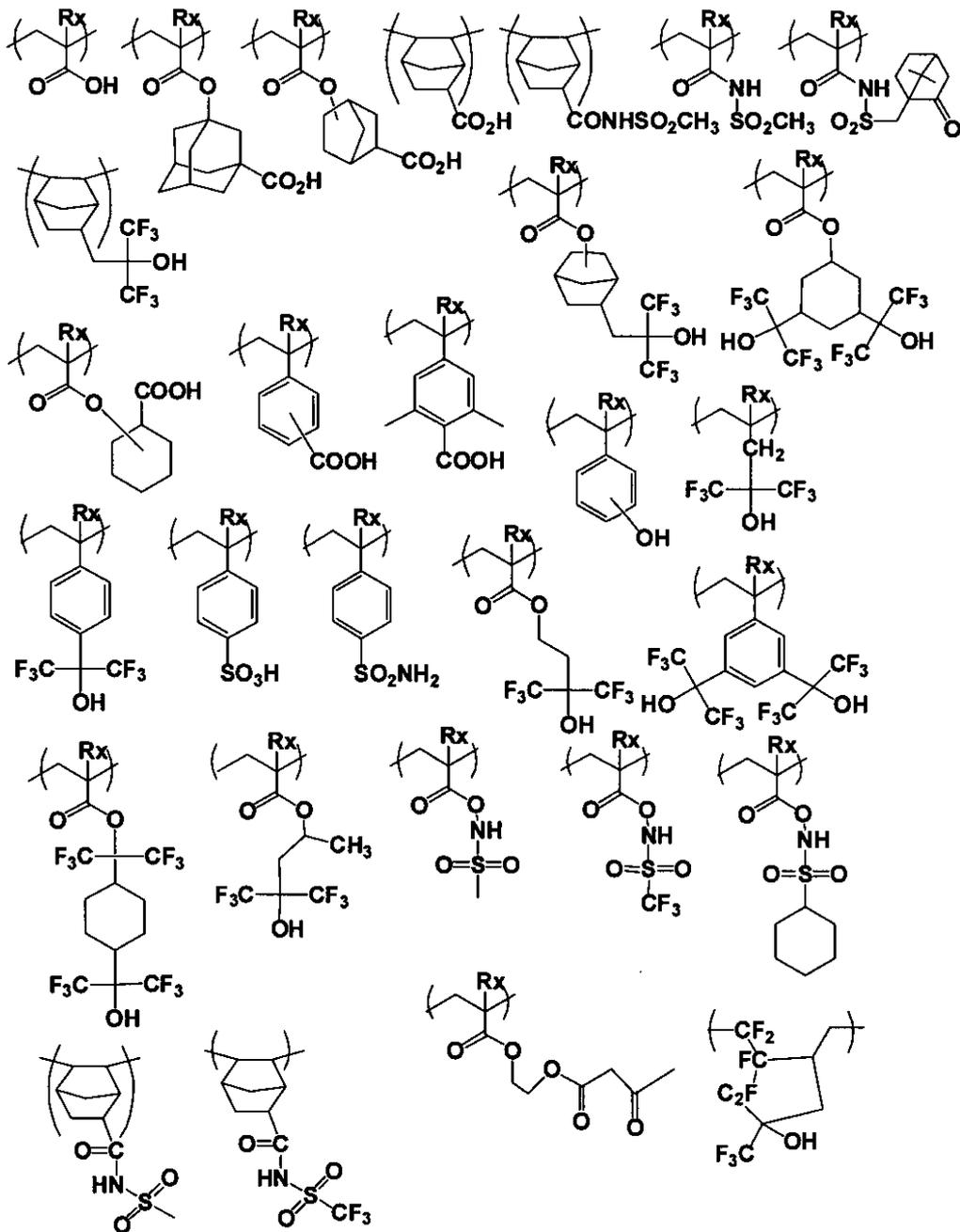
【0250】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、1~50mol%が好ましく、より好ましくは3~35mol%、更に好ましくは5~30mol%である。

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、RxはH, CH₃, CH₂OH, またはCF₃を表す。

10

【化63】



20

30

40

【0251】

樹脂(C)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位は、前述

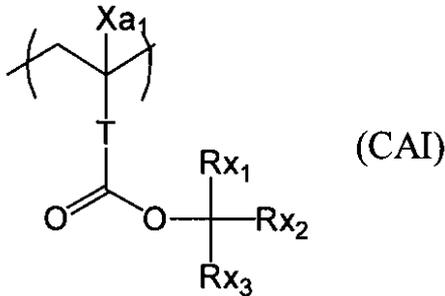
50

した(A)成分の樹脂で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0252】

酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(CAI)で表される繰り返し単位が好ましい。

【化64】



10

【0253】

一般式(CAI)に於いて、

Xa_1 は、水素原子、メチル基又は $-CH_2-R_9$ で表わされる基を表す。 R_9 は、1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、アシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。 Xa_1 は好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

20

【0254】

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基(単環若しくは多環)を形成してもよい。

【0255】

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

30

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

$Rx_1 \sim Rx_3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい。

【0256】

$Rx_1 \sim Rx_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

40

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1 がメチル基またはエチル基であり、 Rx_2 と Rx_3 とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している状態が好ましい。

【0257】

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基(炭素数1~4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(炭素数1~4)、カルボキシル基、

50

アルコキシカルボニル基（炭素数 2 ~ 6）などが挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。

【0258】

樹脂（C）に於ける、酸の作用により分解する基（z）を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（C）中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 80 mol % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 80 mol %、更に好ましくは 20 ~ 60 mol % である。（z）酸の作用により分解する基を有することで、LWR を向上させることができる。

【0259】

樹脂（C）は、更に、その他の繰り返し単位を有していてもよい。その他の繰り返し単位の好ましい態様としては以下が挙げられる。

【0260】

（cy1）フッ素原子及び / 又は珪素原子を有し、且つ酸に対して安定であり、且つアルカリ現像液に対して難溶もしくは不溶である繰り返し単位。

【0261】

（cy2）フッ素原子、珪素原子を有さず、且つ酸に対して安定であり、且つアルカリ現像液に対して難溶もしくは不溶である繰り返し単位。

【0262】

（cy3）フッ素原子及び / 又は珪素原子を有し、且つ、前掲の（x）、（z）以外の極性基を有する繰り返し単位。

【0263】

（cy4）フッ素原子、珪素原子を有さず、且つ、前掲の（x）、（z）以外の極性基を有する繰り返し単位。

【0264】

（cy1）、（cy2）の繰り返し単位における、アルカリ現像液に難溶もしくは不溶とは、（cy1）、（cy2）がアルカリ可溶性基や、酸やアルカリ現像液の作用によりアルカリ可溶性基を生じる基（例えば酸分解性基や極性変換基）を含まないことを示す。

【0265】

繰り返し単位（cy1）、（cy2）は極性基を持たない脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

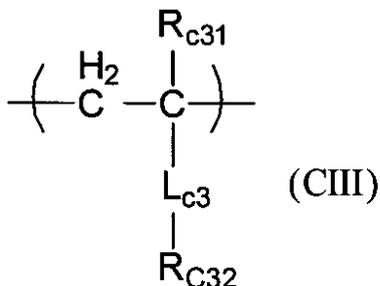
【0266】

以下に繰り返し単位（cy1）~（cy4）の好ましい態様を示す。

【0267】

繰り返し単位（cy1）、（cy2）としては、下記一般式（CIII）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【化65】



【0268】

一般式（CIII）に於いて、

$\text{R}_{\text{c}31}$ は、水素原子、フッ素で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{\text{ac}2}$ 基を表す。式中、 $\text{R}_{\text{ac}2}$ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 $\text{R}_{\text{c}31}$ は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0269】

10

20

30

40

50

R_{c32} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基を有する基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子で置換されていても良い。

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式(CIII)に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数3~20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3~20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3~20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3~20のシクロアルケニル基が好ましい。

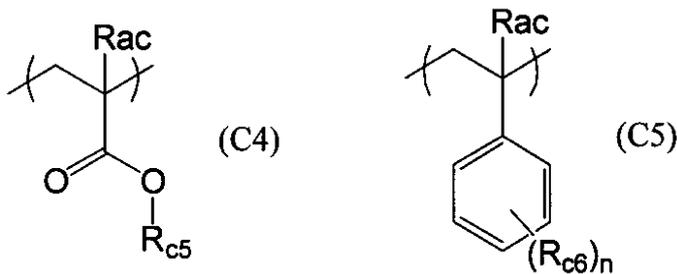
R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

L_{c3} の2価の連結基は、エステル基、アルキレン基(好ましくは炭素数1~5)、オキシ基、フェニレン基、エステル結合(-COO-で表される基)が好ましい。

10

繰り返し単位(cy1)、(cy2)としては、下記一般式(C4)又は(C5)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【化66】



20

【0270】

一般式(C4)中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

Rac は水素原子、フッ素で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は-CH₂-O-Rac₂基を表す。式中、 Rac_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 Rac は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

30

【0271】

R_{c5} が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3から7の単環式炭化水素基である。

【0272】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれる。架橋環式炭化水素環として、2環式炭化水素環、3環式炭化水素環、4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環(例えば、5~8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環)も含まれる。好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボルニル基、アダマンチル基が挙げられる。

40

【0273】

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

【0274】

50

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

【0275】

10

一般式 (C5) 中、 R_{c6} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子で置換されていても良い。

【0276】

R_{c6} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。シクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数 3 ~ 20 のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルケニル基が好ましい。

【0277】

アルコキシカルボニル基は、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基が好ましい。

20

【0278】

アルキルカルボニルオキシ基は、炭素数 2 ~ 20 のアルキルカルボニルオキシ基が好ましい。

【0279】

n は 0 ~ 5 の整数を表す。 n が 2 以上の場合、複数の R_{c6} は同一でも異なっても良い。

【0280】

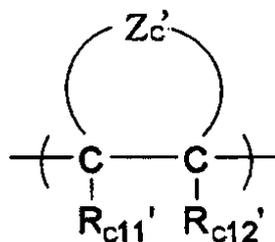
R_{c6} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基が特に好ましい。

【0281】

30

(cy1)、(cy2) としては、下記一般式 (CII-AB) で表される繰り返し単位であることも好ましい。

【化67】



40

(CII-AB)

【0282】

式 (CII-AB) 中、

R_{c11}' 及び R_{c12}' 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。

【0283】

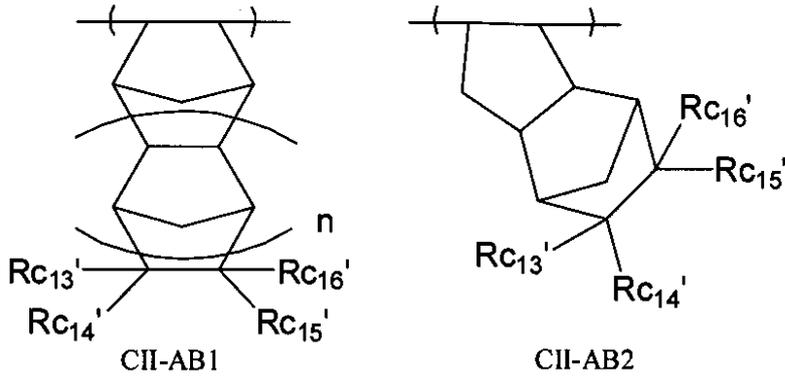
Zc' は、結合した 2 つの炭素原子 (C-C) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

50

【0284】

また、上記一般式（CII-AB）は、下記一般式（CII-AB1）又は一般式（CII-AB2）であることが更に好ましい。

【化68】



10

【0285】

式（CII-AB1）及び（CII-AB2）中、

$R_{c13'}$ ~ $R_{c16'}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。

【0286】

また、 $R_{c13'}$ ~ $R_{c16'}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

20

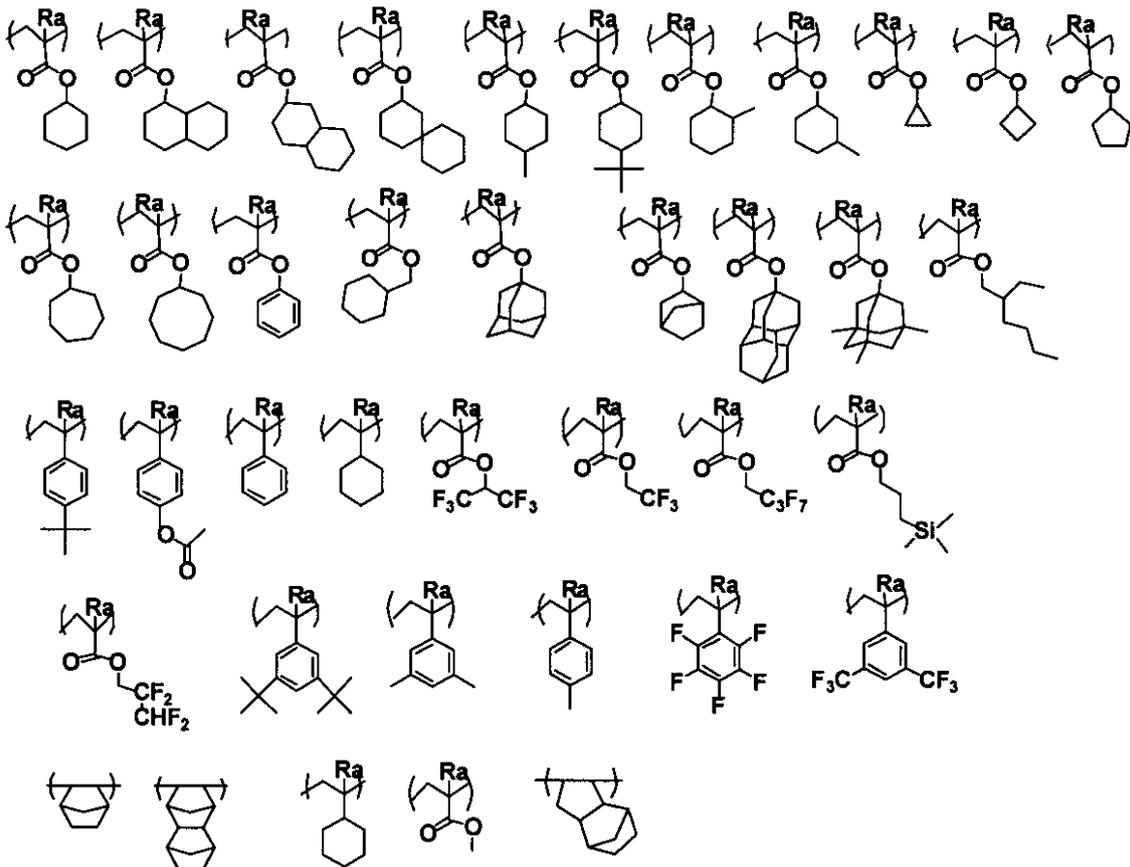
【0287】

n は0又は1を表す。

【0288】

以下に（cy1）、（cy2）の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

【化69】



【0289】

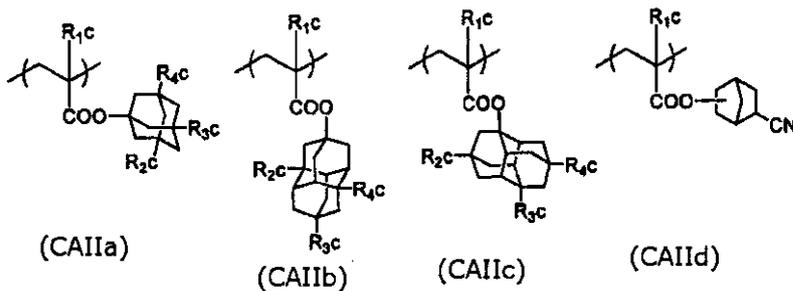
(cy3)、(cy4)としては極性基として、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルニル基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、モノヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、モノヒドロキシジアママンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、シアノ基で置換されたノルボルニル基等が挙げられる。

10

【0290】

上記原子団を有する繰り返し単位としては、下記一般式(CAIIa)~(CAII d)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化70】



20

【0291】

一般式(CAIIa)~(CAII d)に於いて、

R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0292】

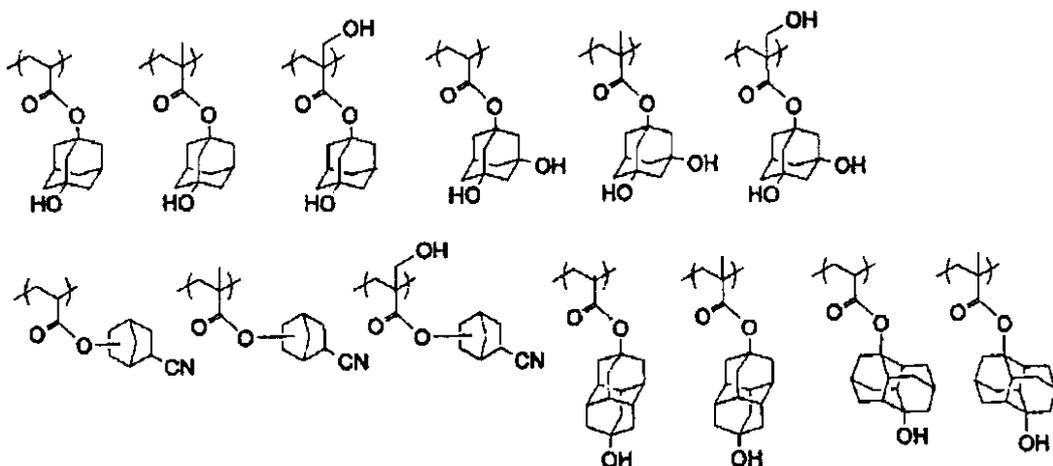
R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 R_{2c} ~ R_{4c} の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 R_{2c} ~ R_{4c} の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(CAIIa)に於いて、更に好ましくは、 R_{2c} ~ R_{4c} の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

30

【0293】

(cy3)、(cy4)で表される繰り返し単位の詳細例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化71】



40

50

【0294】

(cy1) ~ (cy4) で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 40 mol% が好ましく、より好ましくは5 ~ 30 mol%、更に好ましくは10 ~ 25 mol% である。

【0295】

樹脂(C)は(cy1) ~ (cy4) で表される繰り返し単位を複数有していてもよい。

【0296】

樹脂(C)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有率は、樹脂(C)の分子量に対し、5 ~ 80 質量% であることが好ましく、10 ~ 80 質量% であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、10 ~ 100 質量% であることが好ましく、30 ~ 100 質量% であることがより好ましい。

10

【0297】

樹脂(C)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有率は、樹脂(C)の分子量に対し、2 ~ 50 質量% であることが好ましく、2 ~ 30 質量% であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、樹脂(C)の全繰り返し単位に対し、10 ~ 90 質量% であることが好ましく、20 ~ 80 質量% であることがより好ましい。

【0298】

樹脂(C)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000 ~ 100,000、より好ましくは1,000 ~ 50,000、更に好ましくは2,000 ~ 15,000 である。

20

【0299】

感活性光線又は感放射線樹脂組成物中の樹脂(C)の含有率は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線又は感放射線樹脂組成物の全固形分を基準として、0.01 ~ 10 質量% であることが好ましく、より好ましくは0.1 ~ 9 質量% であり、より好ましくは0.5 ~ 8 質量% である。

【0300】

樹脂(C)は、(A)成分の樹脂同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0 ~ 10 質量% であることが好ましく、より好ましくは0 ~ 5 質量%、0 ~ 1 質量% が更に好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1 ~ 3 の範囲が好ましく、より好ましくは1 ~ 2、さらに好ましくは1 ~ 1.8、最も好ましくは1 ~ 1.5 の範囲である。

30

【0301】

樹脂(C)は、各種市販品を利用することもできるし、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、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1 ~ 10 時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、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(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感活性光線又は感放射線樹脂組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

40

【0302】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開

50

始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。反応の濃度は、通常5~50質量%であり、好ましくは30~50質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは60~100である。

【0303】

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

10

【0304】

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

20

【0305】

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

【0306】

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

30

【0307】

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

【0308】

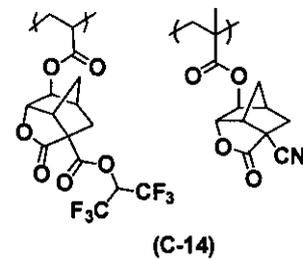
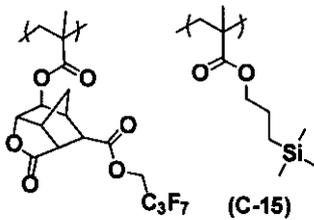
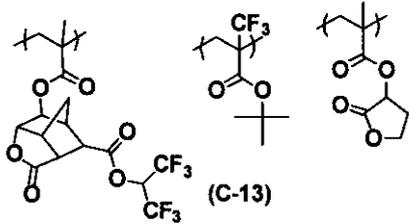
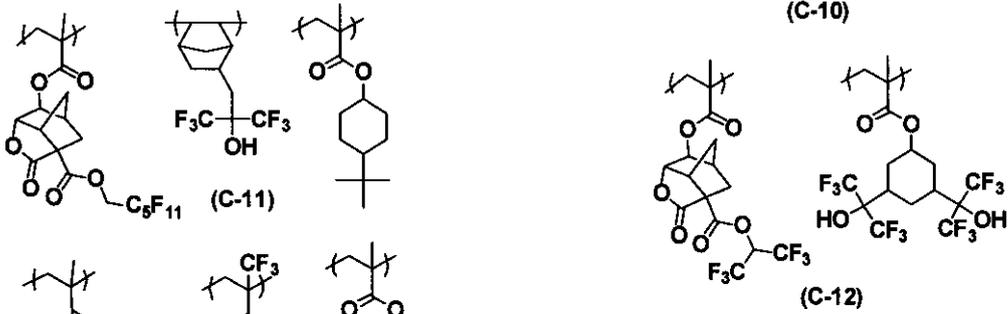
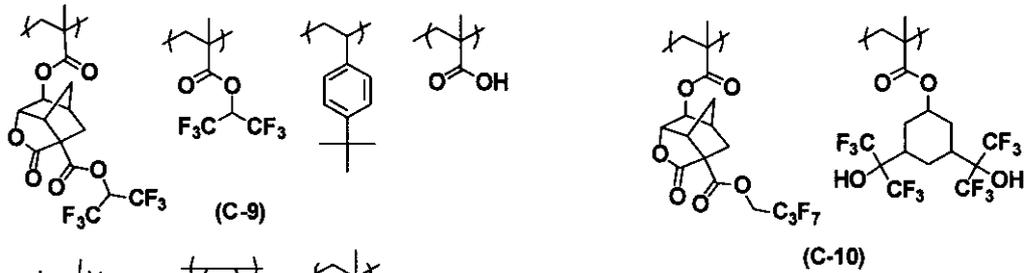
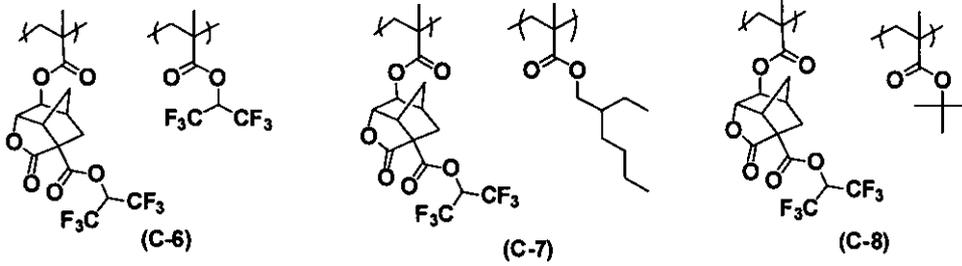
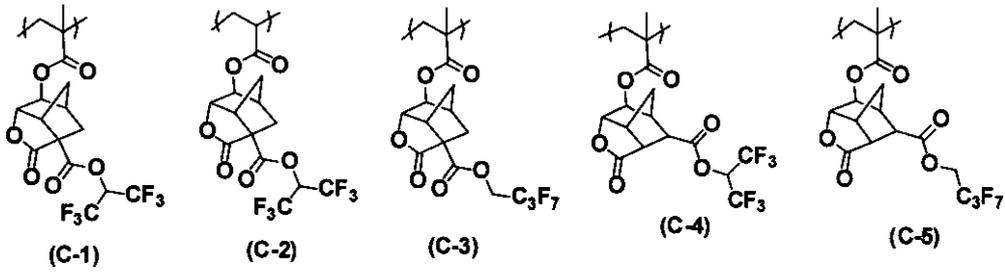
尚、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

40

【0309】

樹脂（C）の具体例を示す。また、後掲の表1に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量（Mw）、分散度（Mw/Mn）を示す。

【化 7 2】



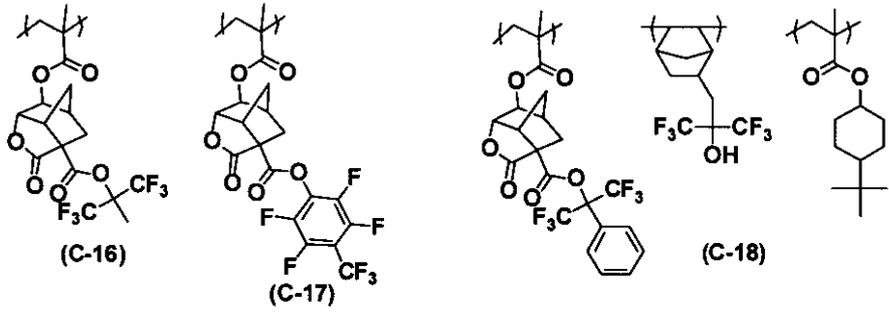
10

20

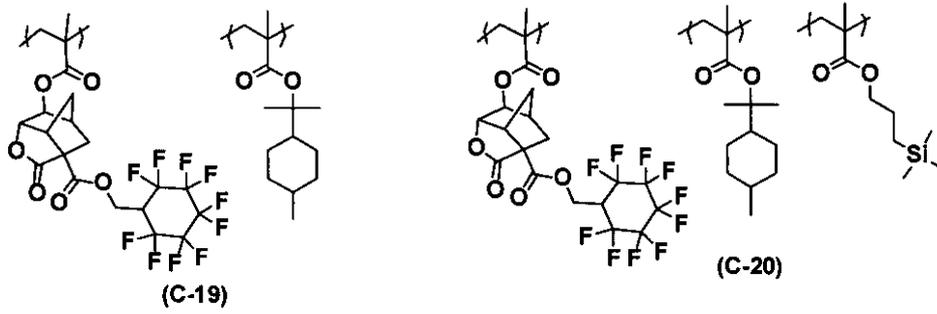
30

40

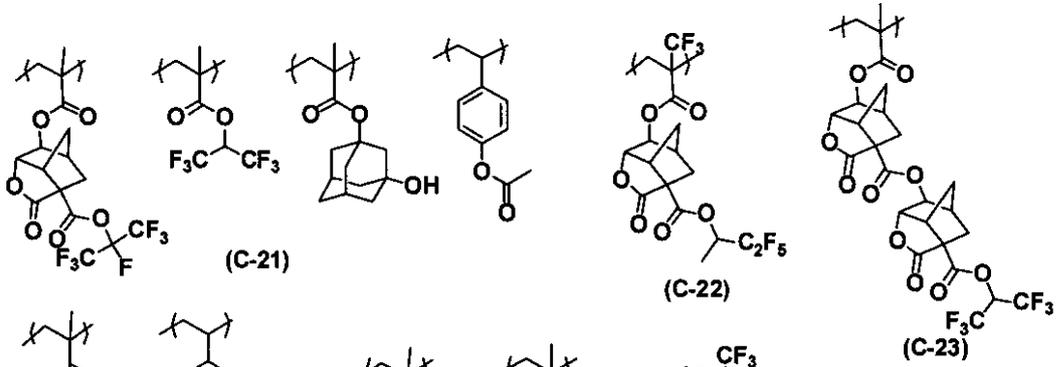
【化 7 3】



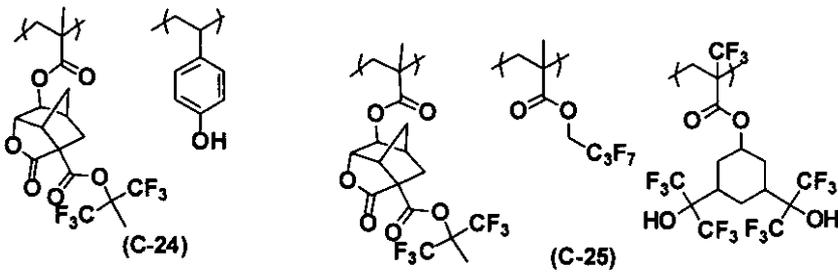
10



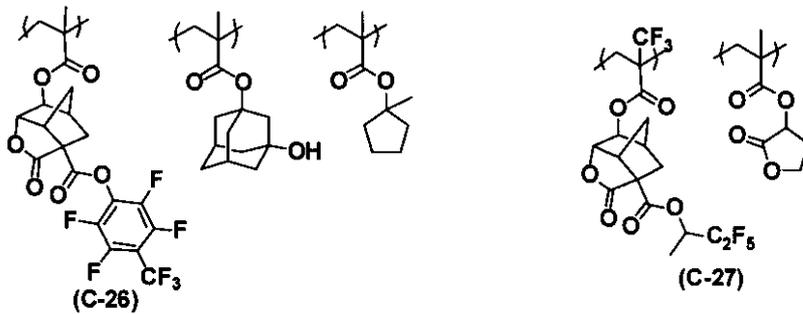
20



30

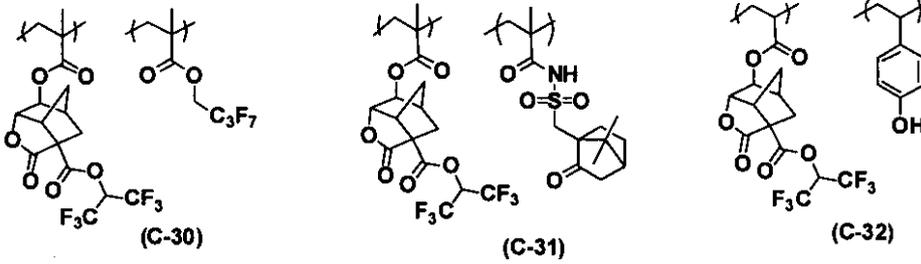
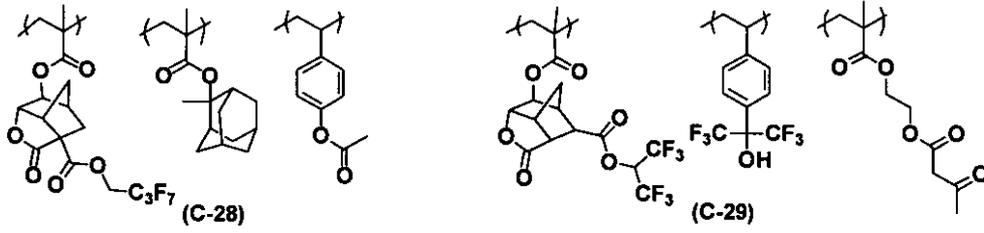


40

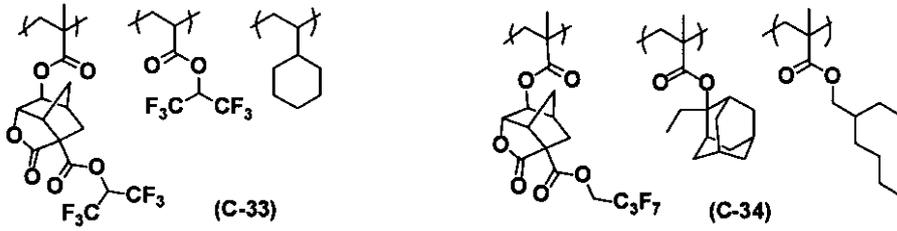


【 0 3 1 1 】

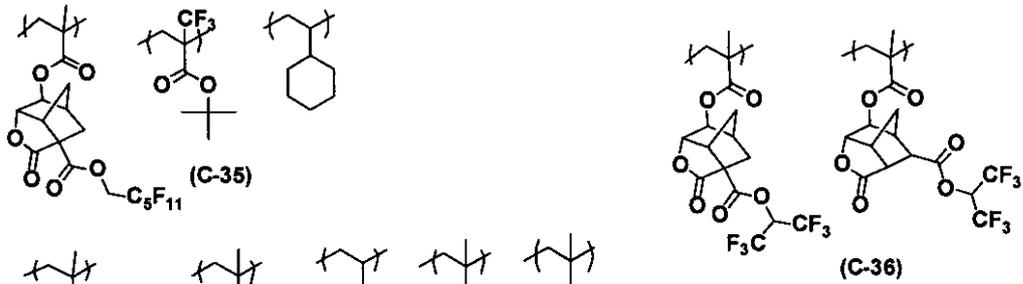
【化 7 4】



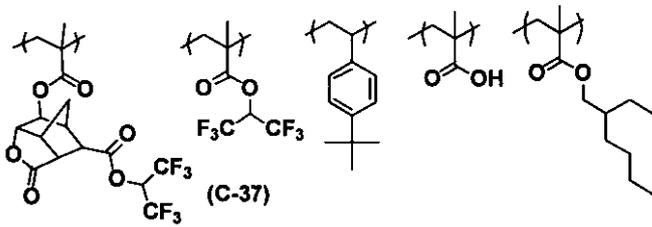
10



20



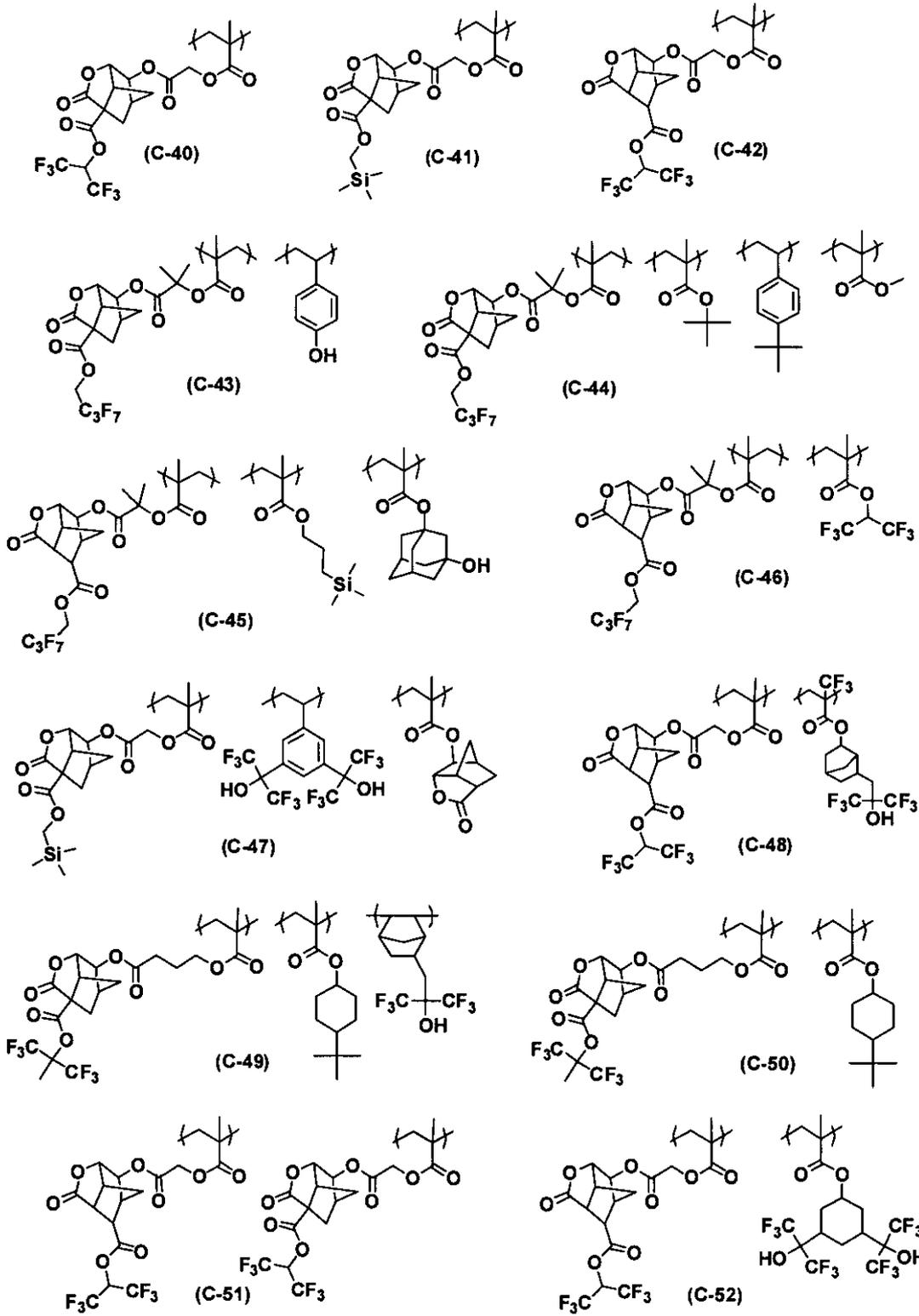
30



40

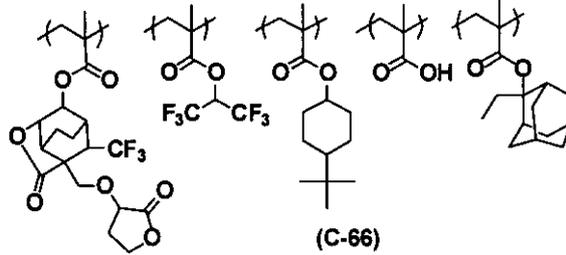
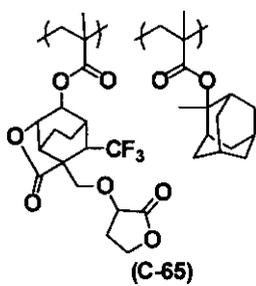
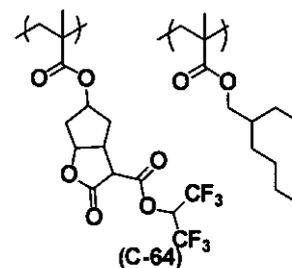
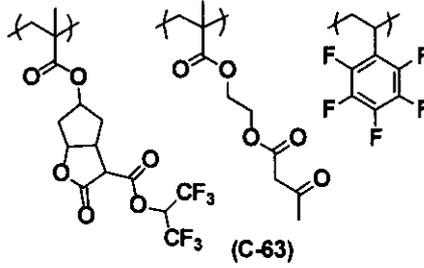
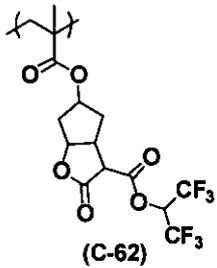
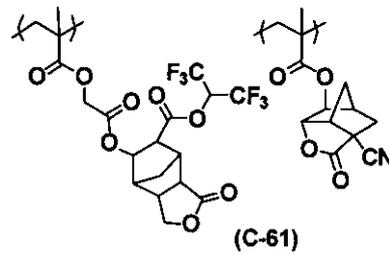
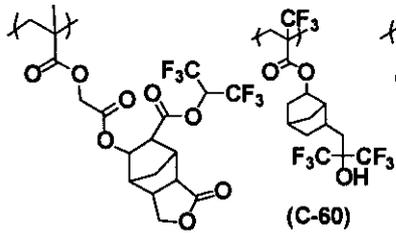
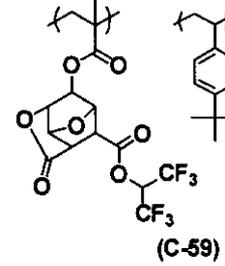
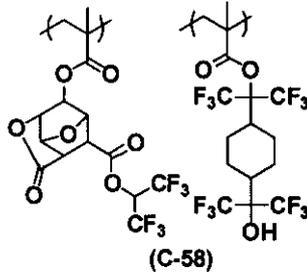
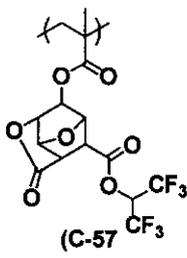
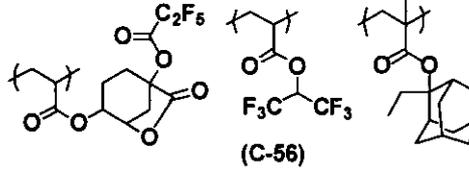
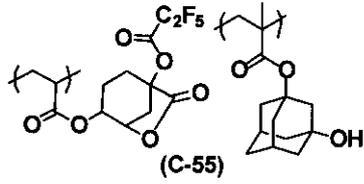
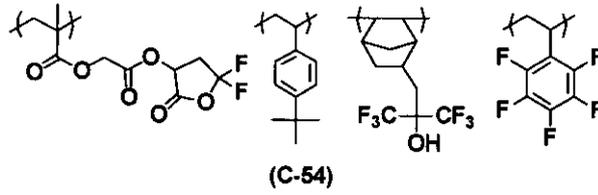
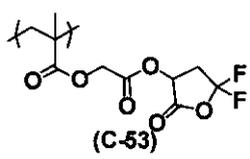
【 0 3 1 2 】

【化 7 5】



【 0 3 1 3 】

【化 7 6】



【 0 3 1 4 】

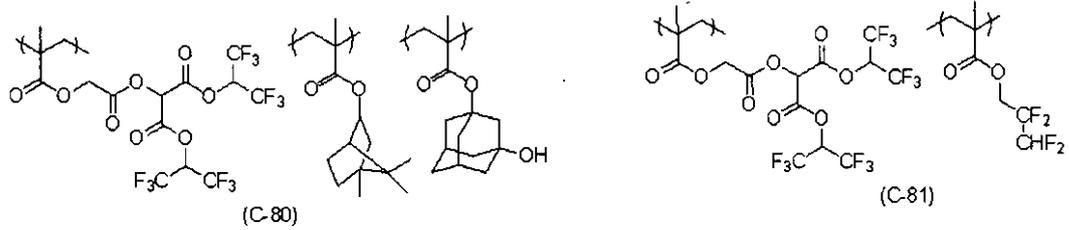
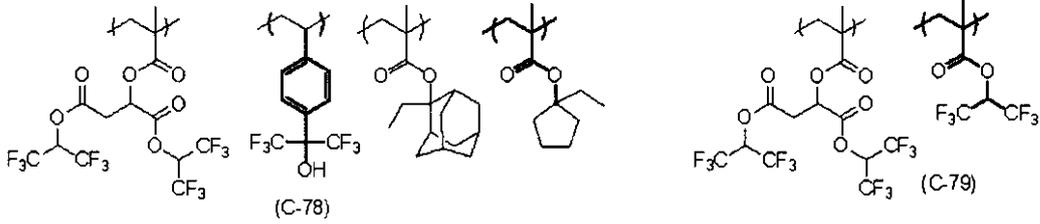
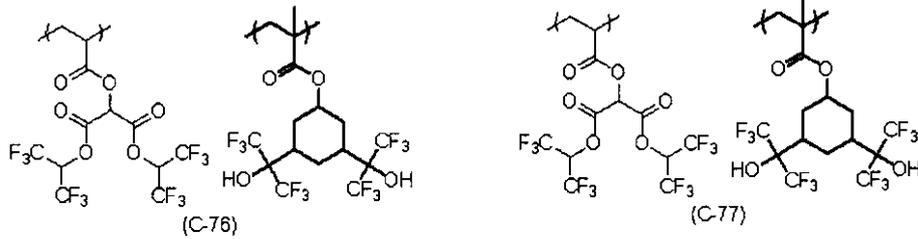
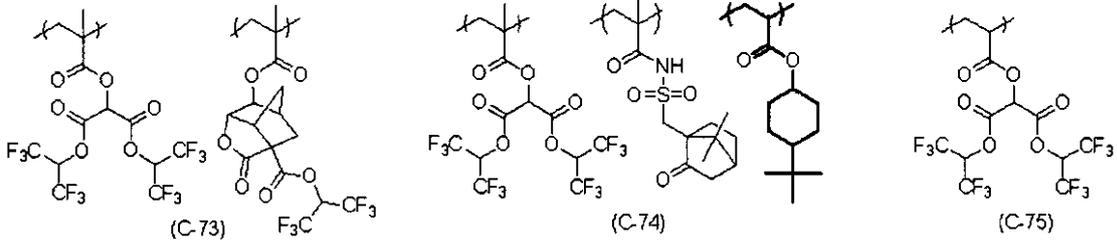
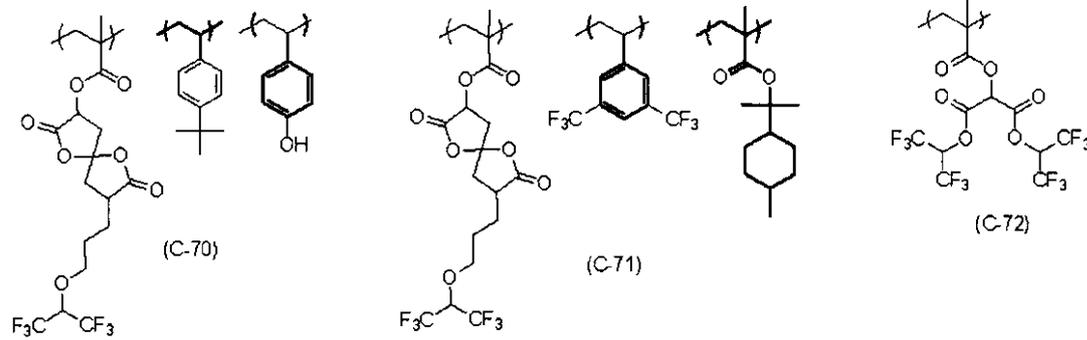
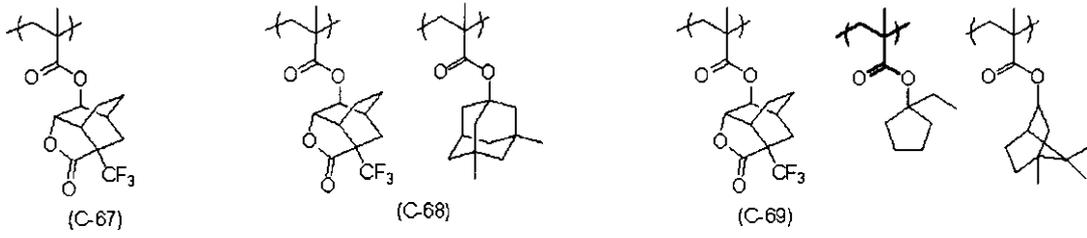
10

20

30

40

【化 7 7】



10

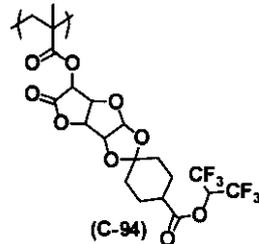
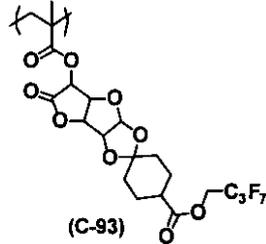
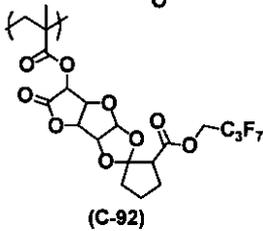
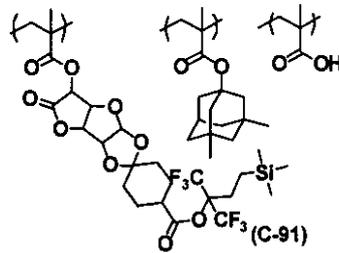
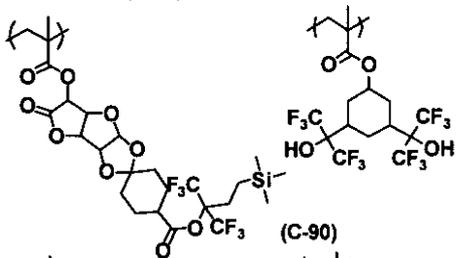
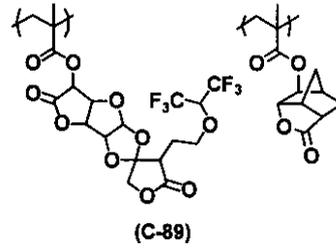
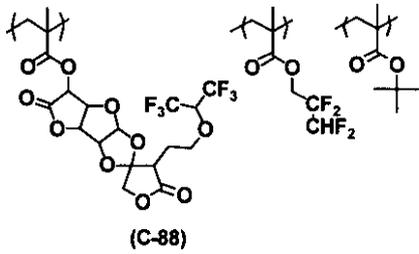
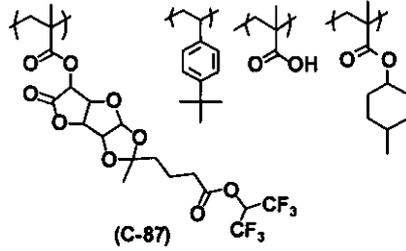
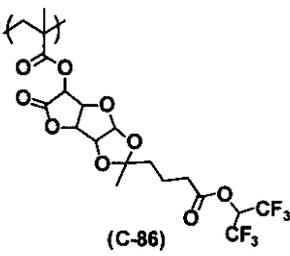
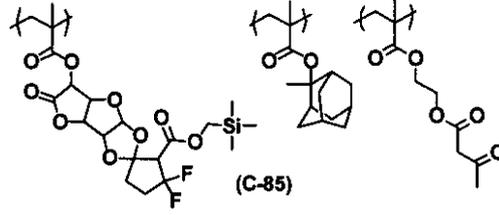
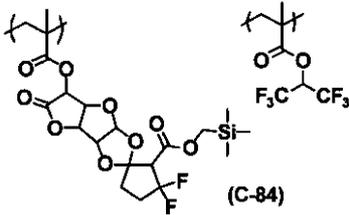
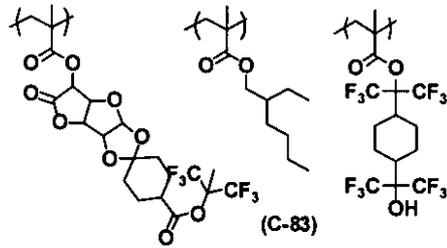
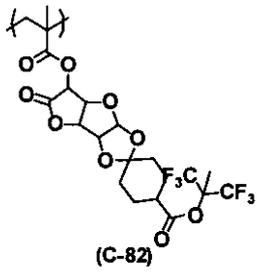
20

30

40

【 0 3 1 5 】

【化 7 8】



【 0 3 1 6 】

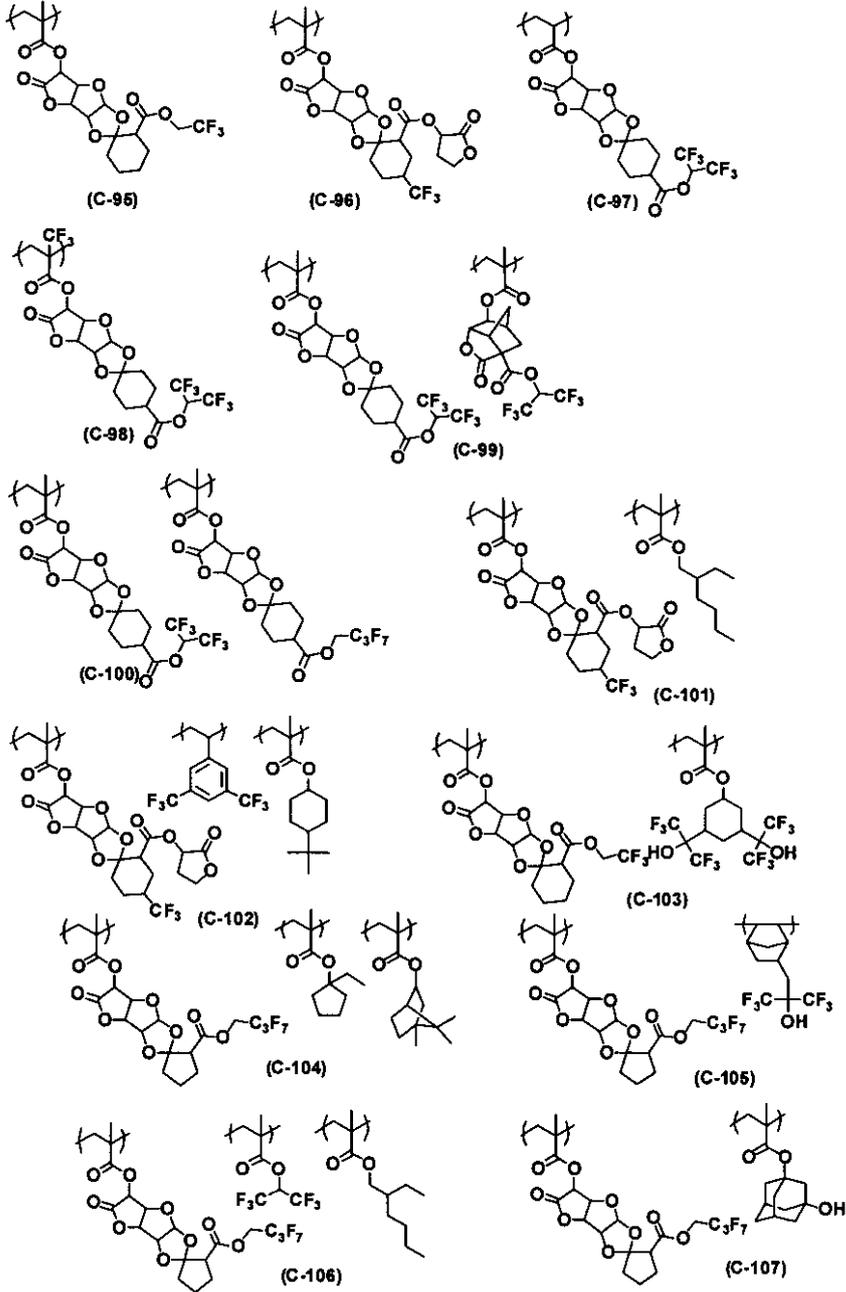
10

20

30

40

【化 7 9】



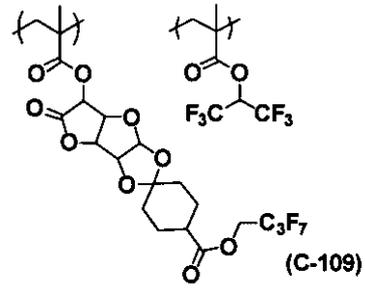
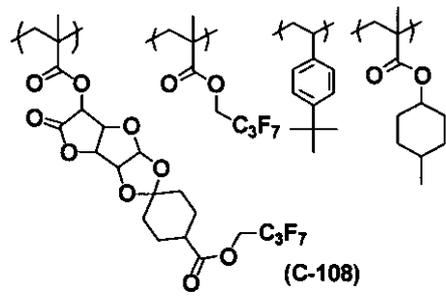
10

20

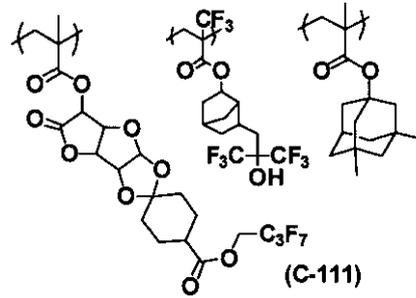
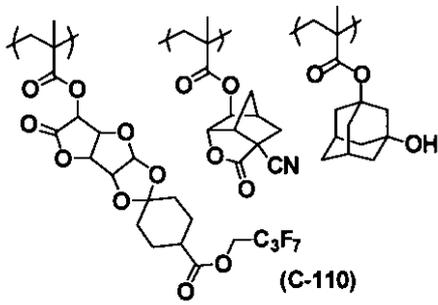
30

【 0 3 1 7 】

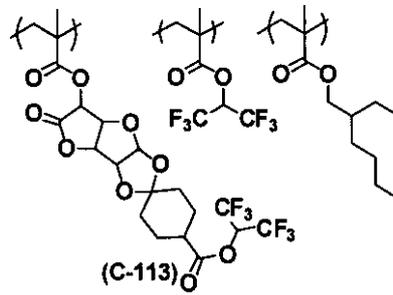
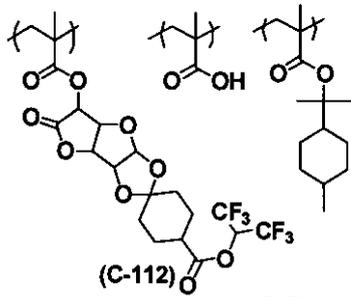
【化 8 0】



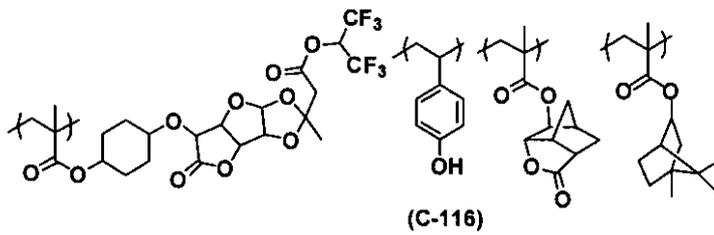
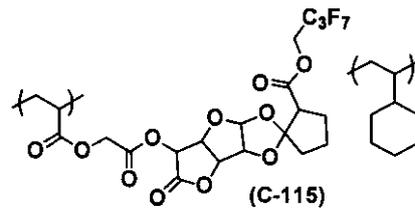
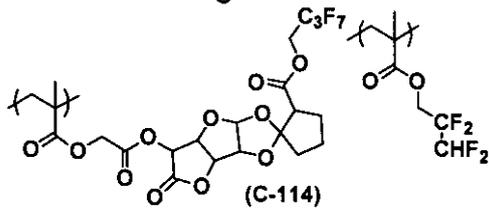
10



20



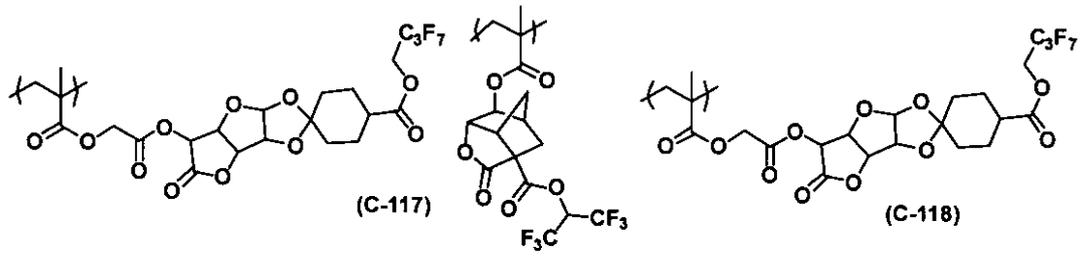
30



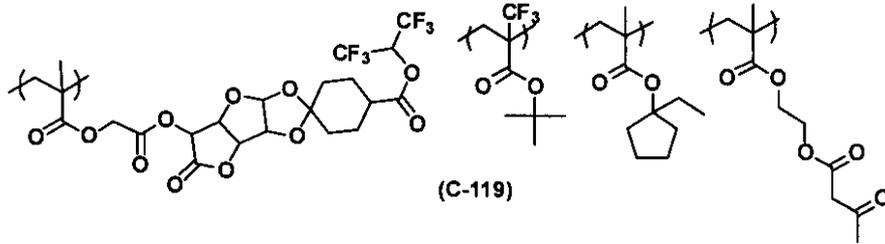
【 0 3 1 8 】

40

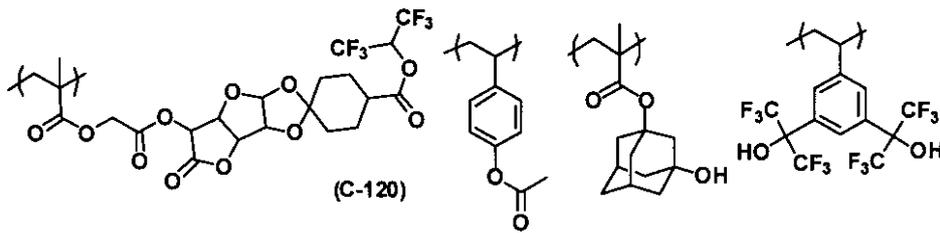
【化 8 1】



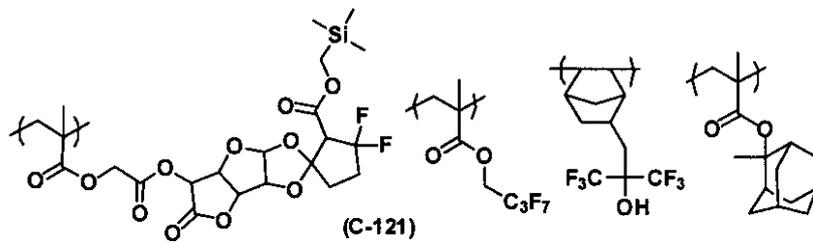
10



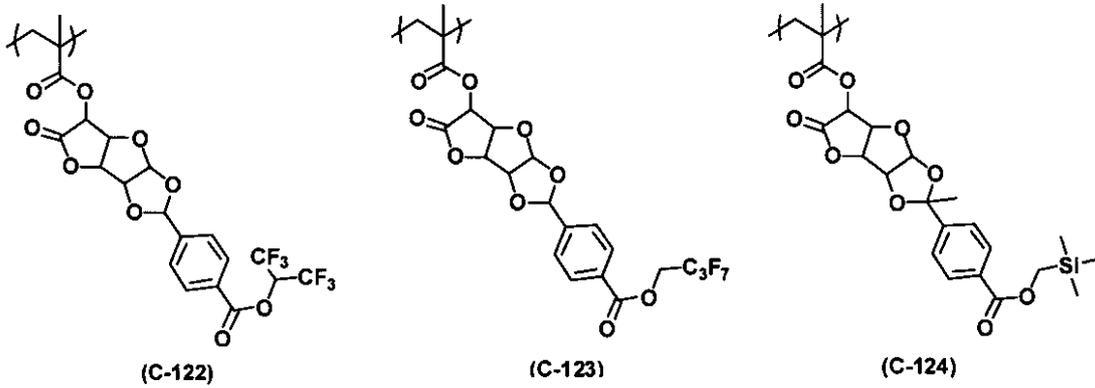
20



30

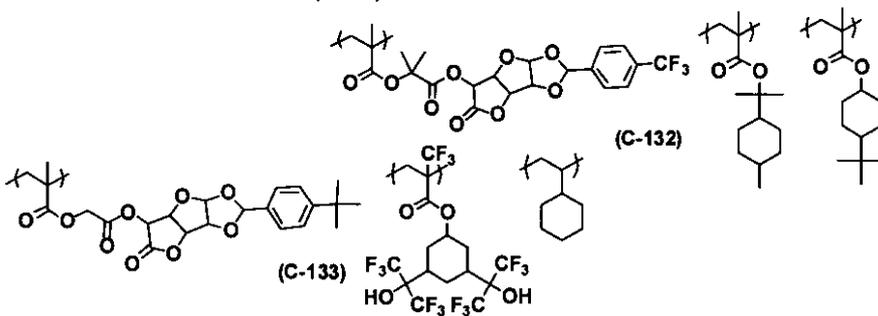
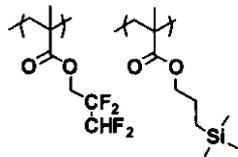
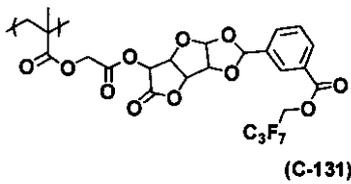
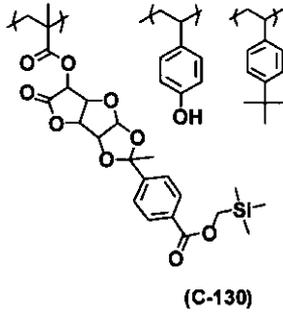
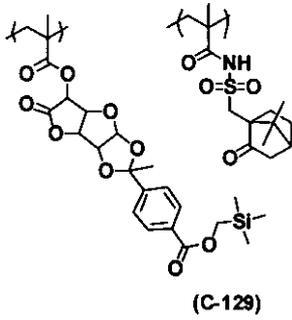
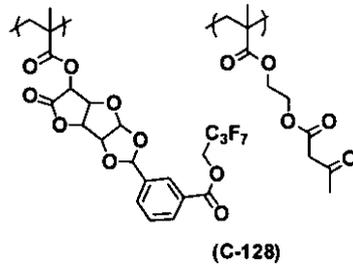
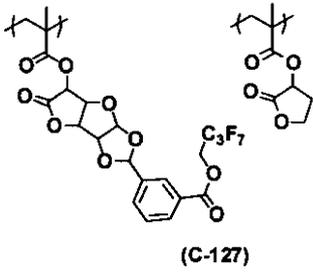
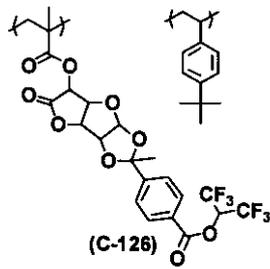
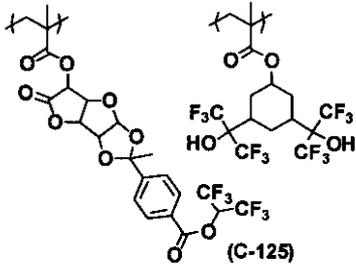


40



【 0 3 1 9 】

【化 8 2】



10

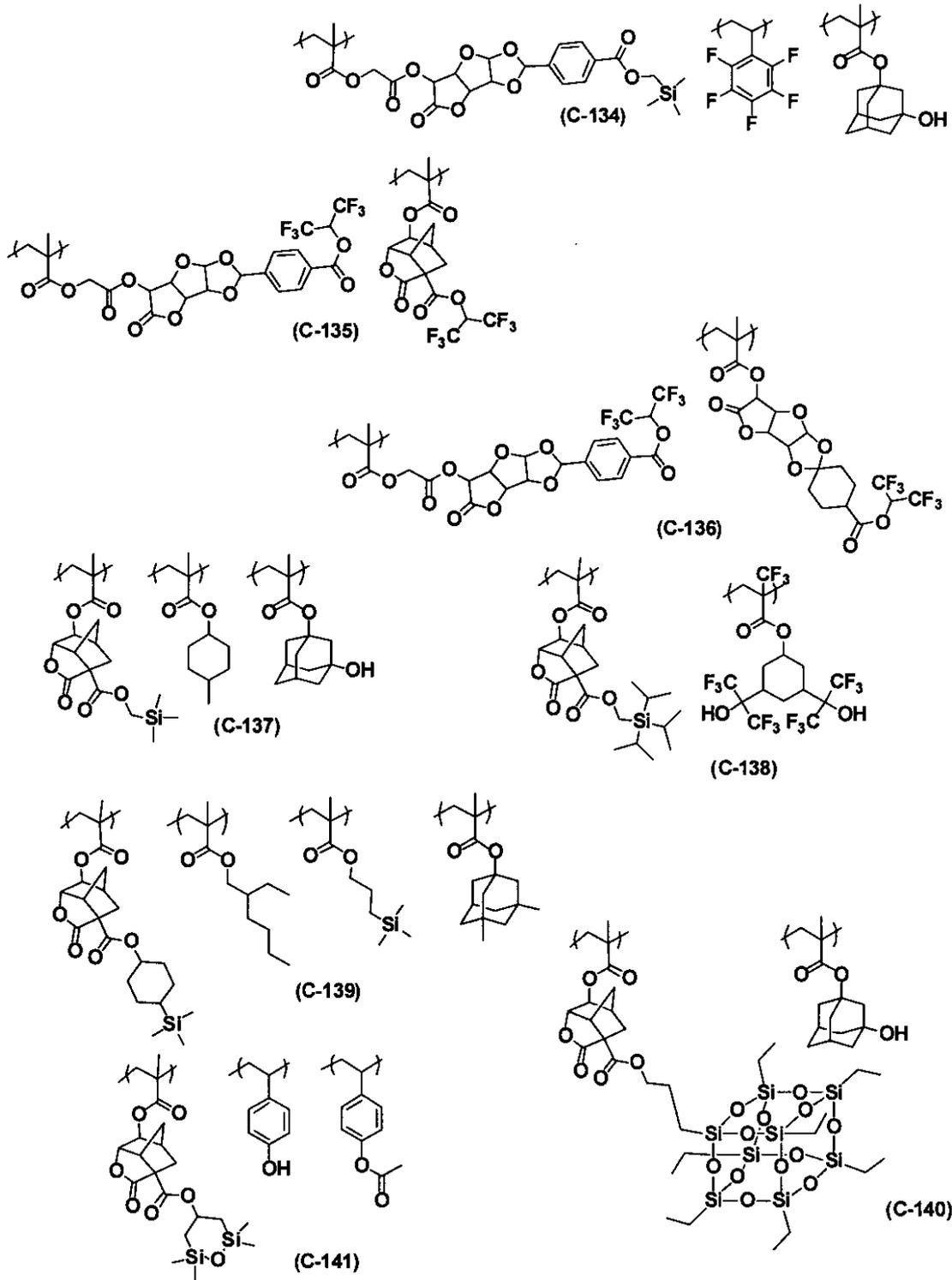
20

30

40

【 0 3 2 0 】

【化 8 3】



10

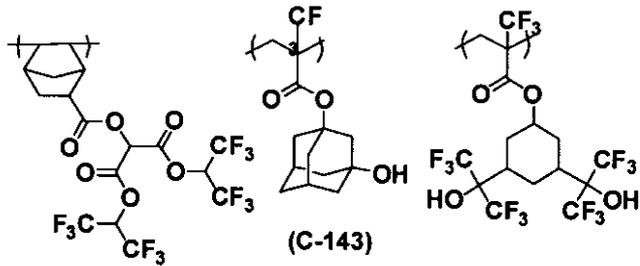
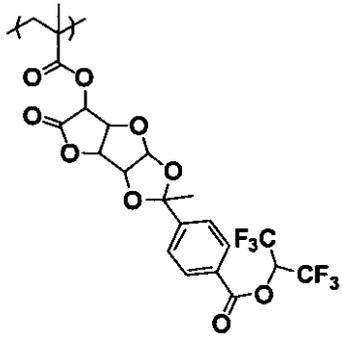
20

30

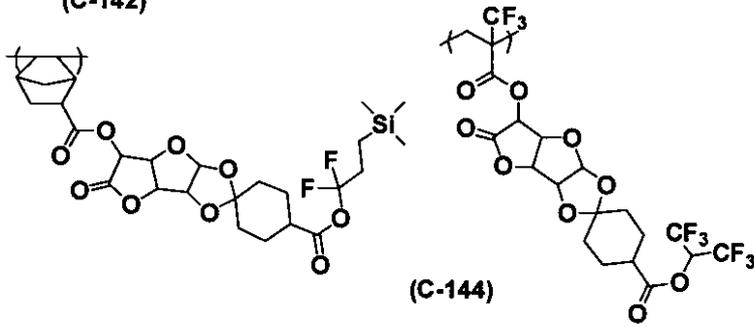
40

【 0 3 2 1 】

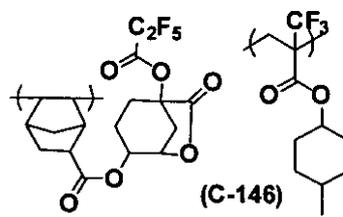
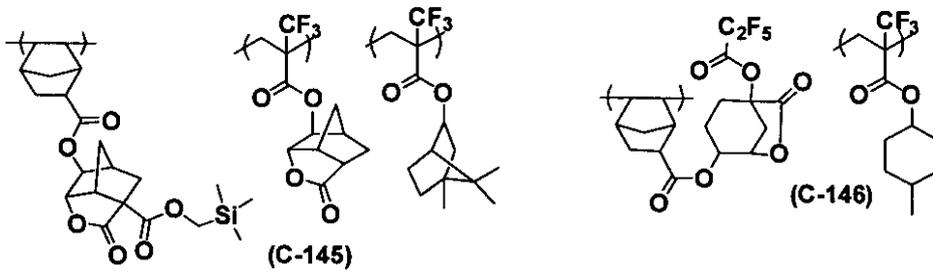
【化 8 4】



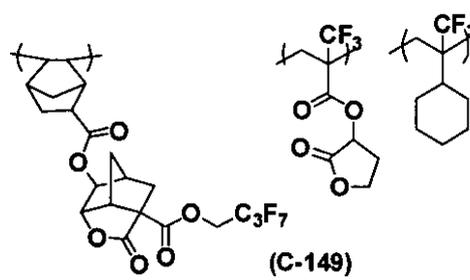
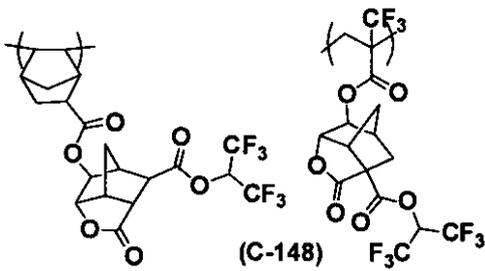
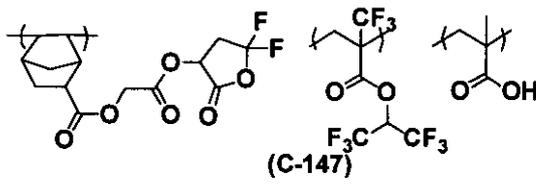
10



20



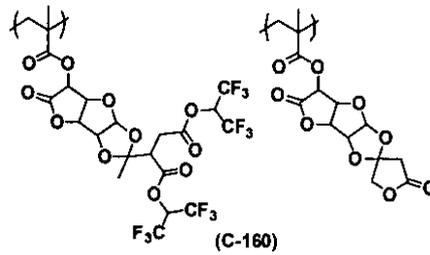
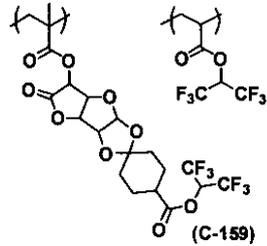
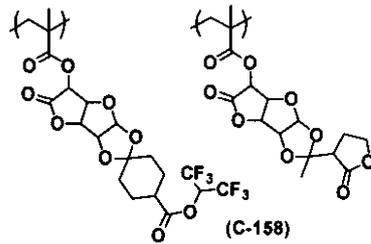
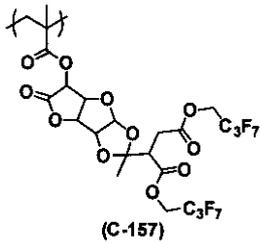
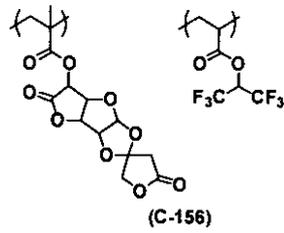
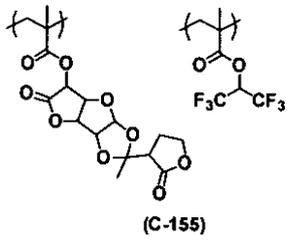
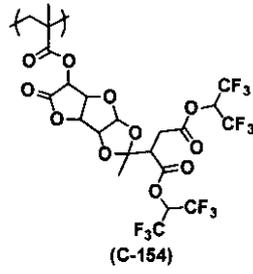
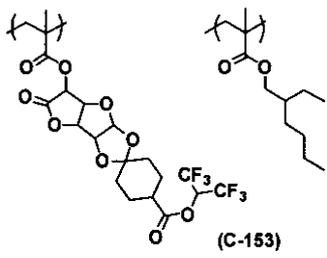
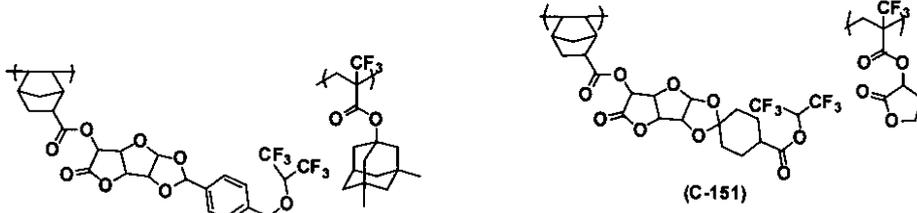
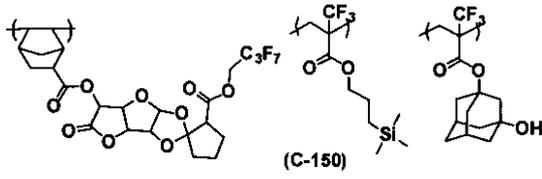
30



40

【 0 3 2 2 】

【化 8 5】



10

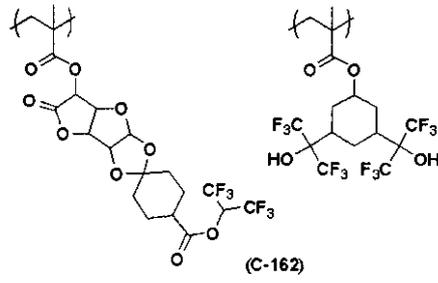
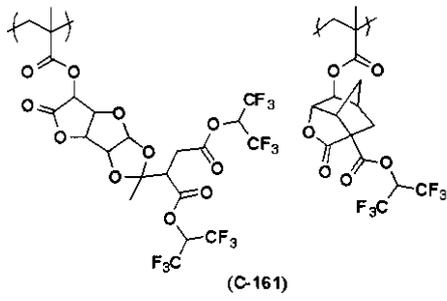
20

30

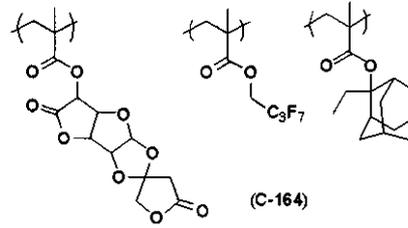
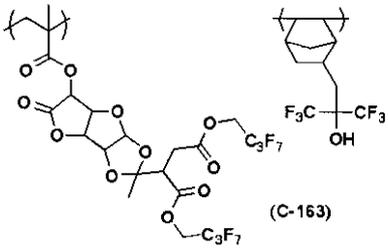
40

【 0 3 2 3】

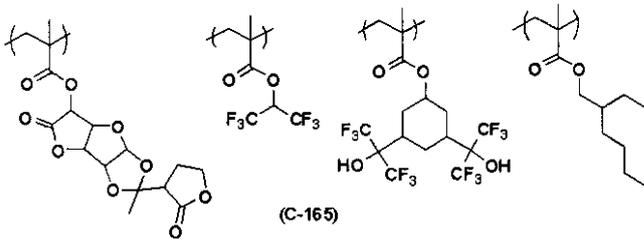
【化 8 6】



10

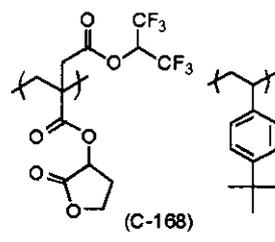
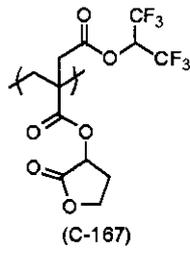
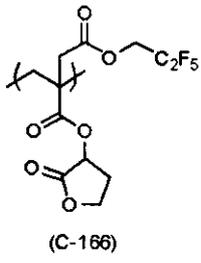


20

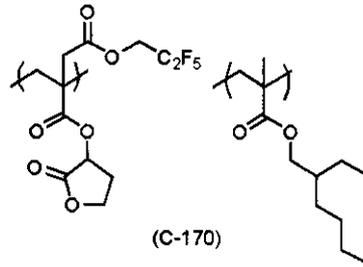
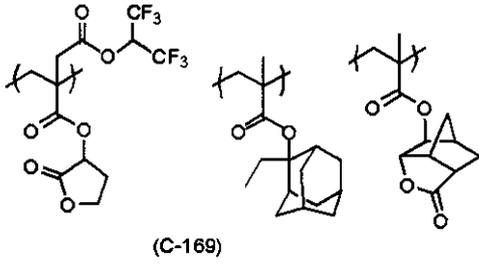


【 0 3 2 4 】

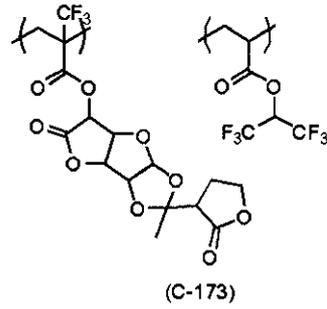
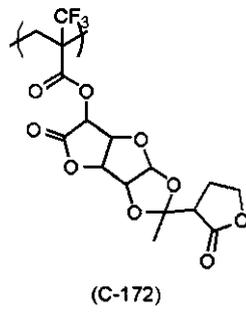
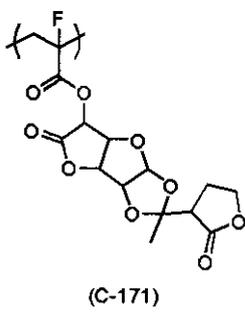
【化 8 7】



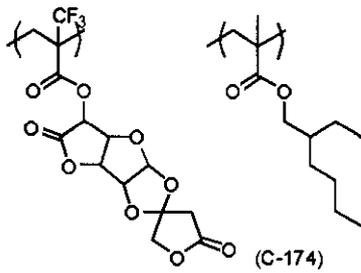
10



20

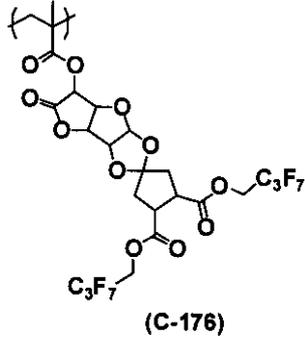
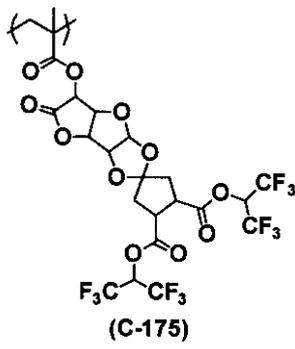


30

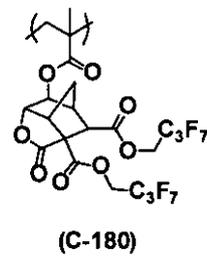
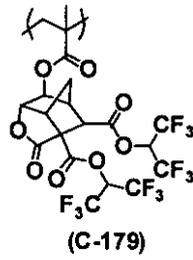
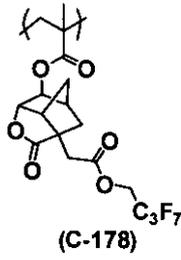
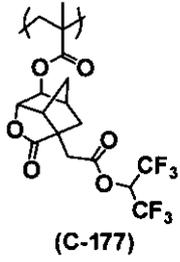


【 0 3 2 5 】

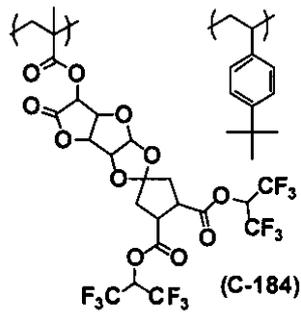
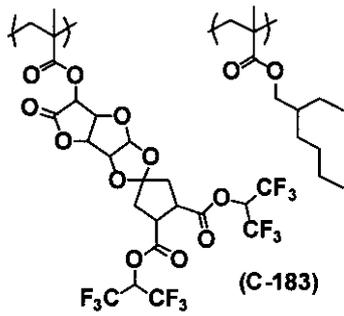
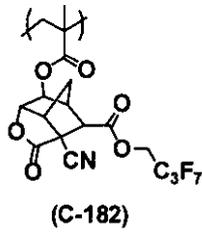
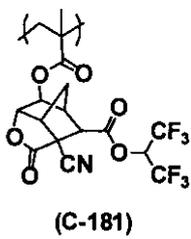
【化 8 8】



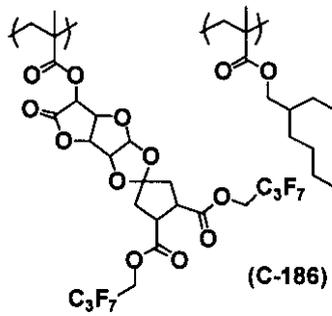
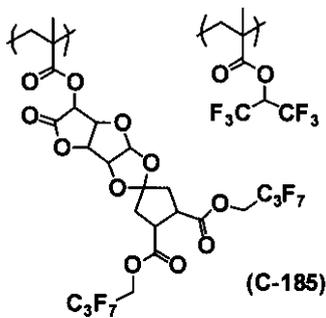
10



20



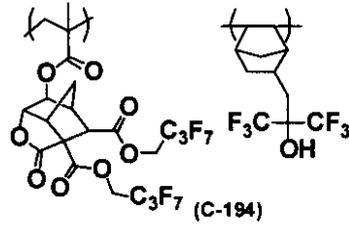
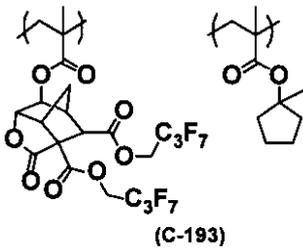
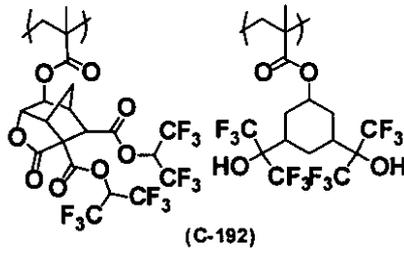
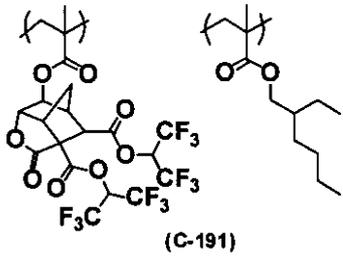
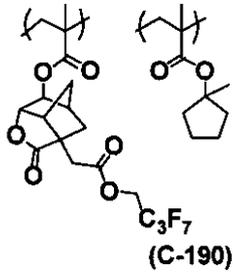
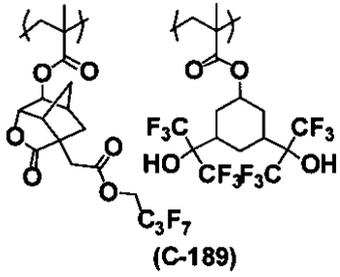
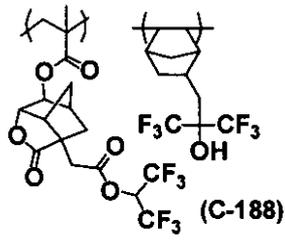
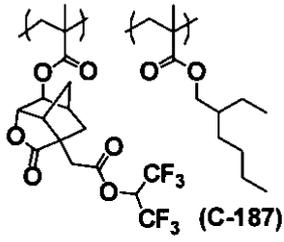
30



40

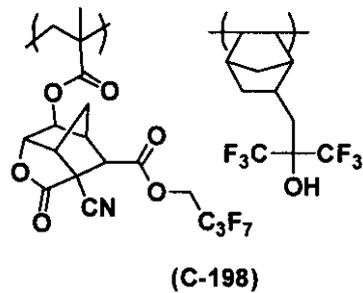
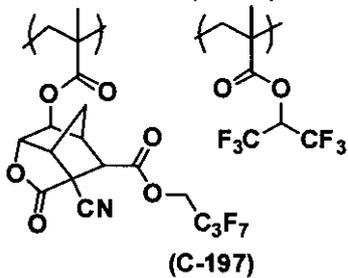
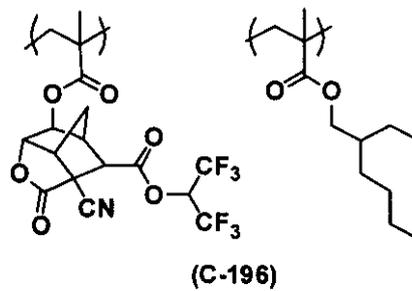
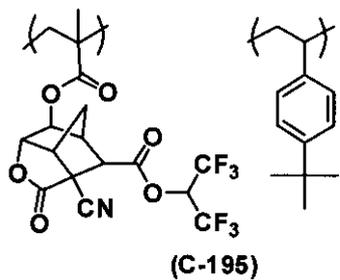
【 0 3 2 6 】

【化 8 9】



【 0 3 2 7】

【化 9 0】



10

20

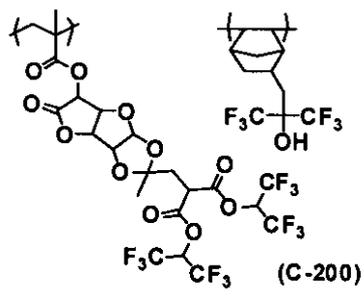
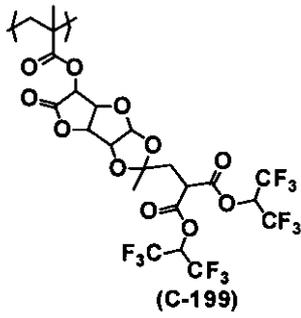
30

40

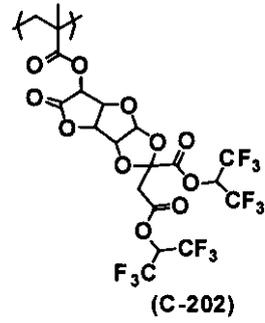
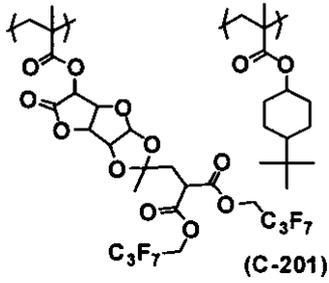
50

【 0 3 2 8 】

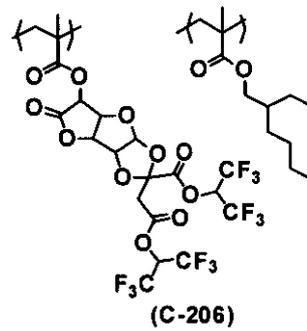
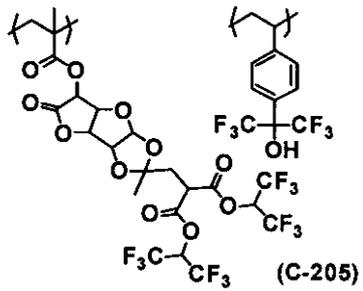
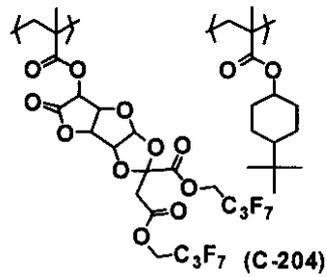
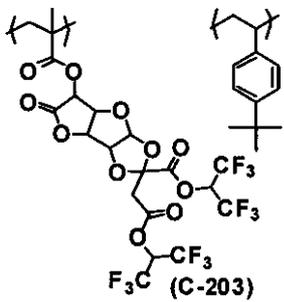
【 化 9 1 】



10



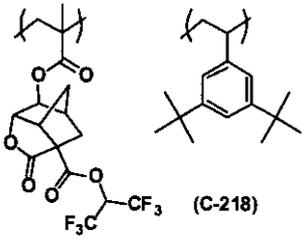
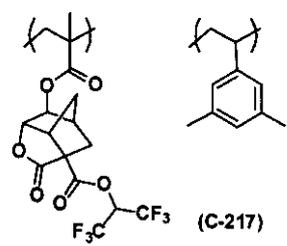
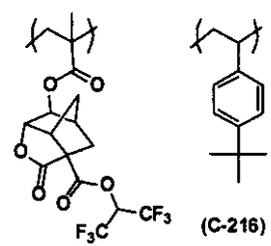
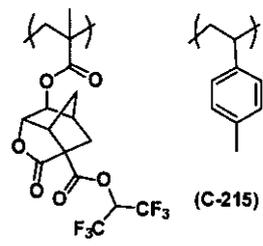
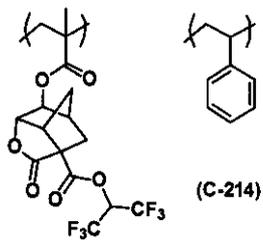
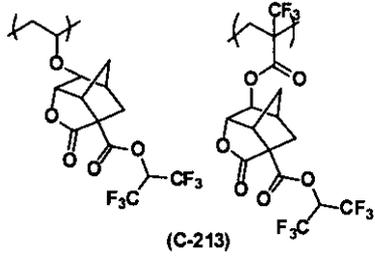
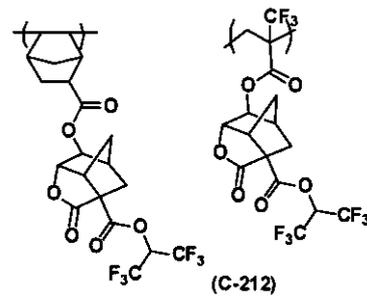
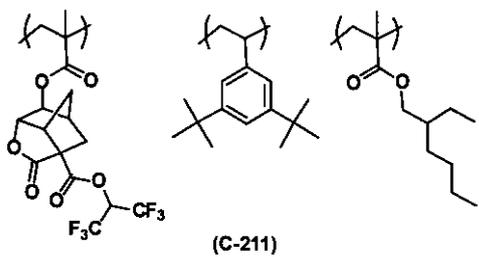
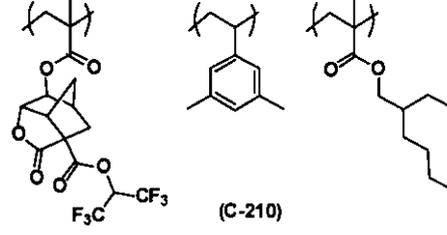
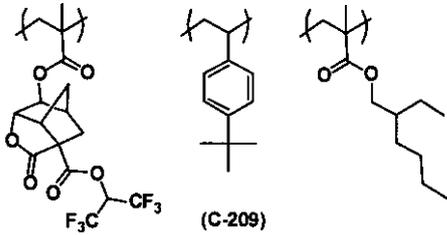
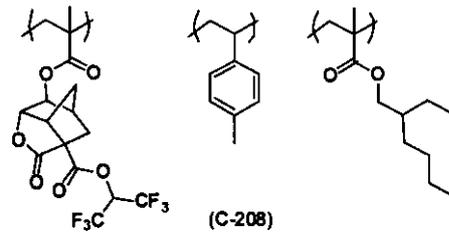
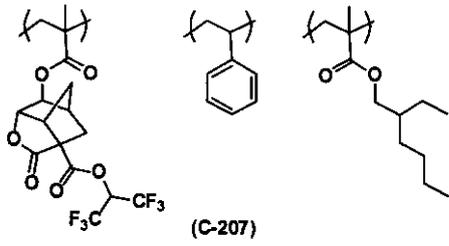
20



30

【 0 3 2 9 】

【化 9 2】



10

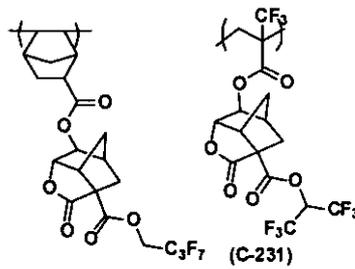
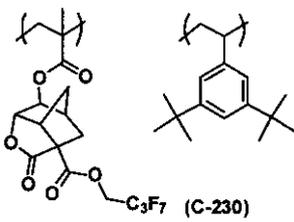
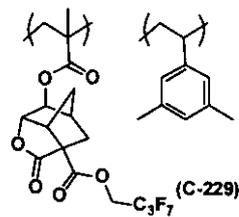
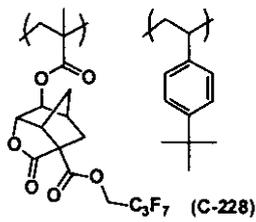
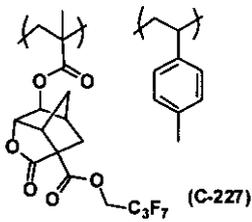
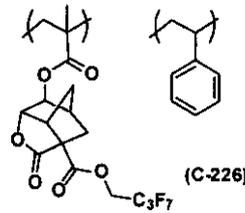
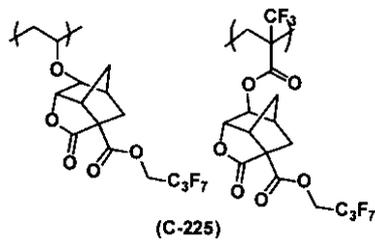
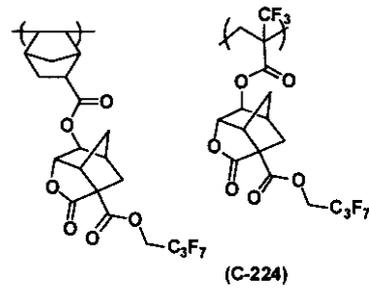
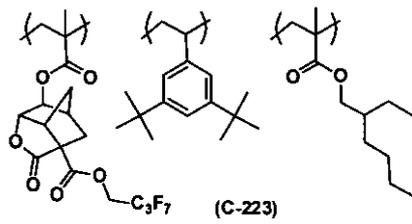
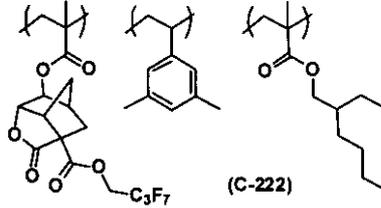
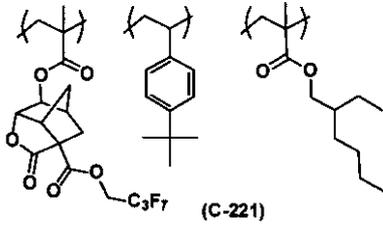
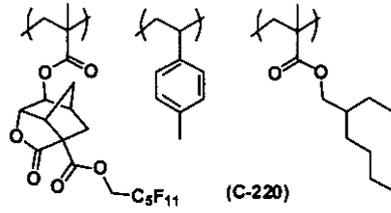
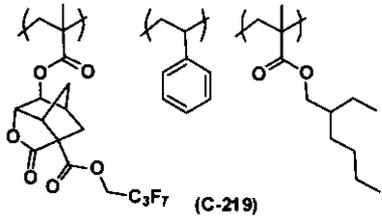
20

30

40

【 0 3 3 0 】

【化 9 3】



10

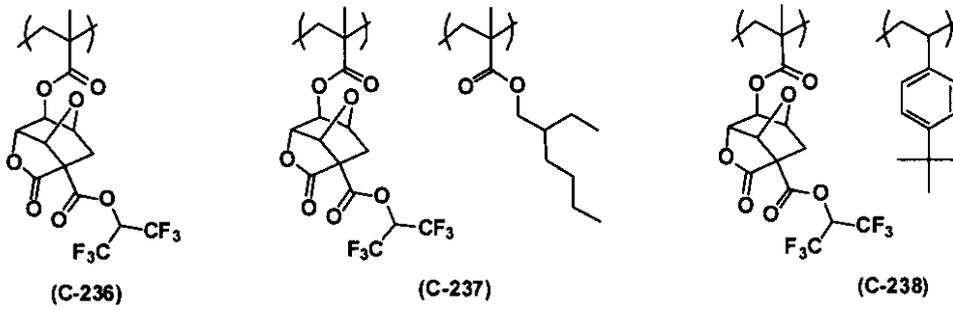
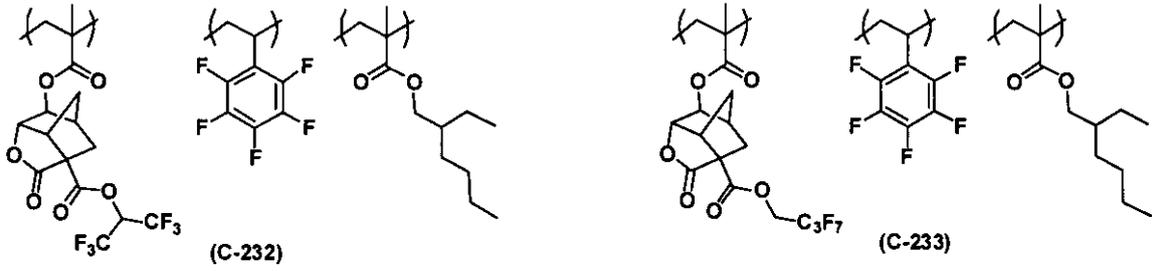
20

30

40

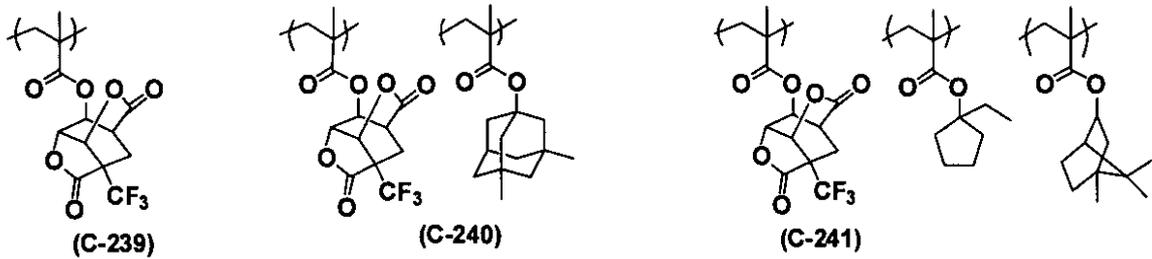
【 0 3 3 1】

【化 9 4】



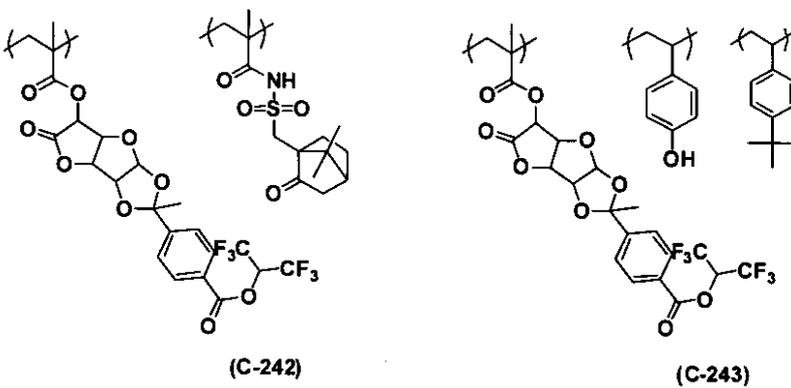
【 0 3 3 2】

【化 9 5】



【 0 3 3 3】

【化 9 6】



【 0 3 3 4】

10

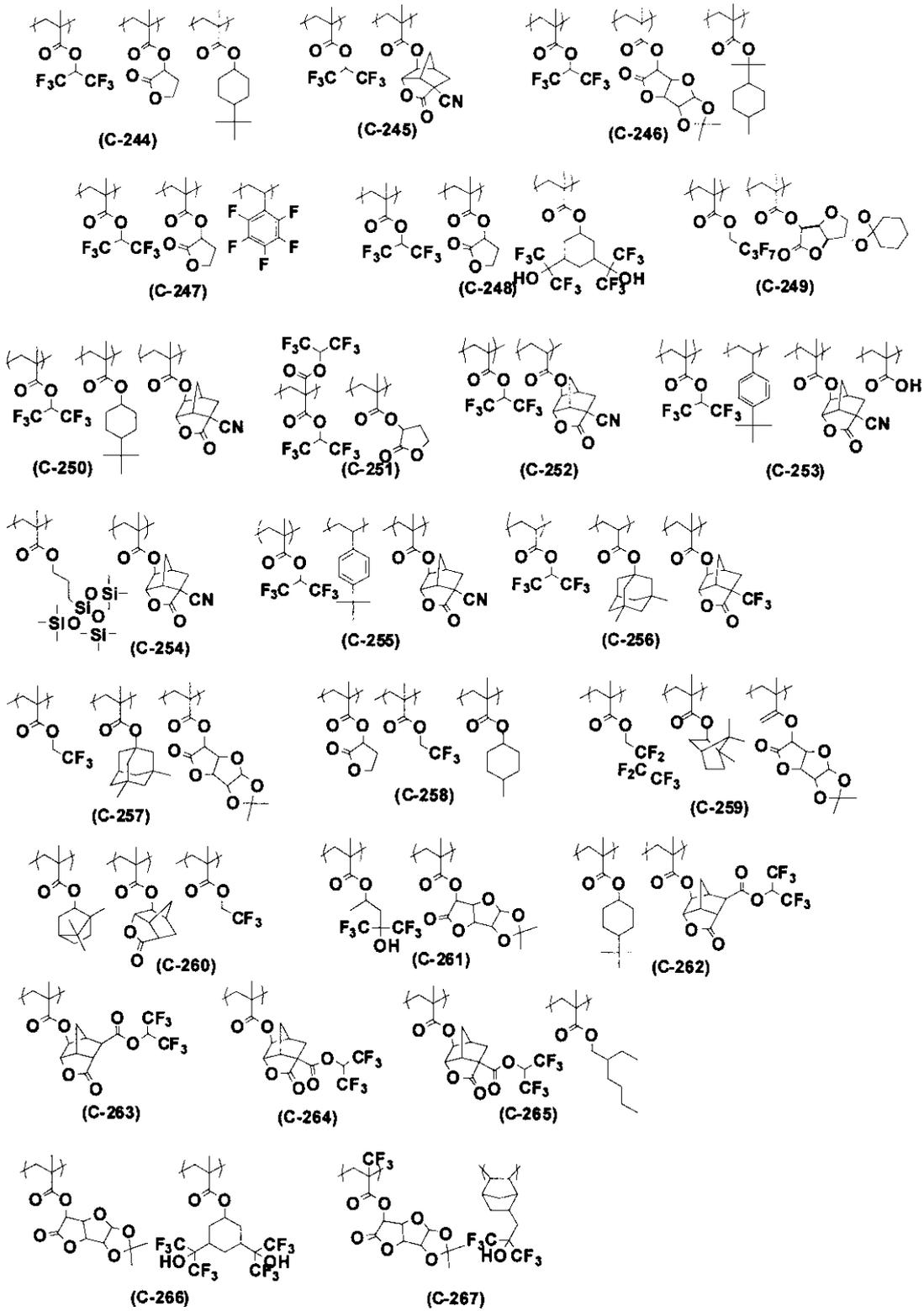
20

30

40

50

【化 9 7】



10

20

30

40

【 0 3 3 5 】

【表 1 - 1】

表 1

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-1	100	6000	1.5	C-36	50/50	5000	1.5
C-2	100	7500	1.4	C-37	30/30/30/5/5	6000	1.5
C-3	100	6000	1.4	C-38	50/50	4500	1.4
C-4	100	8000	1.5	C-39	80/20	5000	1.4
C-5	100	6000	1.4	C-40	100	5000	1.4
C-6	50/50	6500	1.4	C-41	100	9000	1.5
C-7	90/10	8000	1.4	C-42	100	10000	1.5
C-8	60/40	8000	1.3	C-43	90/10	8500	1.4
C-9	30/30/30/10	9500	1.4	C-44	30/30/30/10	5500	1.4
C-10	70/30	7000	1.4	C-45	60/30/10	6500	1.4
C-11	50/10/40	9000	1.6	C-46	70/30	6500	1.4
C-12	80/20	6000	1.4	C-47	30/20/50	7000	1.4
C-13	40/30/30	9500	1.4	C-48	80/20	8000	1.5
C-14	50/50	8000	1.4	C-49	60/30/10	6000	1.4
C-15	70/30	7000	1.4	C-50	60/40	8000	1.5
C-16	100	6000	1.4	C-51	50/50	9500	1.4
C-17	100	8000	1.4	C-52	90/10	8000	1.5
C-18	40/20/40	6000	1.4	C-53	100	7000	1.5
C-19	40/60	5000	1.5	C-54	70/10/10/10	5500	1.4
C-20	30/40/30	7000	1.4	C-55	80/20	6500	1.4
C-21	40/40/10/10	6000	1.4	C-56	30/30/40	6000	1.4
C-22	100	5500	1.4	C-57	100	6000	1.4
C-23	100	9500	1.5	C-58	90/10	8000	1.4
C-24	70/30	8500	1.4	C-59	80/20	7000	1.5
C-25	50/30/20	5000	1.4	C-60	50/20/30	6000	1.4
C-26	50/20/30	5500	1.4	C-61	60/40	4500	1.5
C-27	50/50	9000	1.5	C-62	100	6500	1.4
C-28	50/40/10	9000	1.4	C-63	80/10/10	7000	1.5
C-29	60/20/20	6500	1.4	C-64	90/10	9000	1.5
C-30	70/30	6500	1.4	C-65	70/30	8000	1.4
C-31	70/30	9000	1.5	C-66	35/30/10/5/20	7000	1.4
C-32	90/10	9000	1.5	C-67	100	6500	1.4
C-33	70/20/10	7000	1.4	C-68	80/20	6500	1.4
C-34	80/10/10	8500	1.5	C-69	70/20/10	7000	1.4
C-35	60/30/10	7500	1.4	C-70	60/30/10	9000	1.5

10

20

30

【 0 3 3 6 】

【表 1 - 2】

表 1 の続き

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-71	60/20/20	8000	1.4	C-106	50/45/5	7500	1.4
C-72	100	9500	1.5	C-107	80/20	7000	1.5
C-73	40/60	8000	1.4	C-108	30/30/30/10	9000	1.6
C-74	60/10/30	7000	1.5	C-109	70/30	8000	1.3
C-75	100	5500	1.5	C-110	50/30/20	9000	1.4
C-76	90/10	6500	1.4	C-111	60/10/30	6000	1.5
C-77	90/10	7500	1.3	C-112	60/5/35	8000	1.5
C-78	50/10/20/20	8000	1.5	C-113	50/40/10	9500	1.5
C-79	70/30	5000	1.3	C-114	80/20	7000	1.5
C-80	70/10/20	8500	1.5	C-115	90/10	8000	1.2
C-81	80/20	5500	1.3	C-116	40/20/30/10	8000	1.3
C-82	100	8000	1.3	C-117	50/50	6000	1.5
C-83	85/5/10	6500	1.4	C-118	100	9500	1.4
C-84	80/20	8000	1.5	C-119	50/20/20/10	8000	1.5
C-85	60/30/10	10000	1.5	C-120	75/10/10/5	7000	1.3
C-86	100	8000	1.5	C-121	30/30/10/30	5500	1.3
C-87	55/30/5/10	8000	1.3	C-122	100	8000	1.3
C-88	40/30/30	6000	1.3	C-123	100	9500	1.5
C-89	70/30	6500	1.3	C-124	100	9000	1.6
C-90	90/10	8000	1.5	C-125	90/10	9500	1.3
C-91	70/20/10	6500	1.5	C-126	70/30	7500	1.5
C-92	100	7000	1.4	C-127	70/30	8000	1.3
C-93	100	6000	1.5	C-128	85/15	6000	1.5
C-94	100	13000	1.4	C-129	90/10	7000	1.6
C-95	100	4000	1.4	C-130	50/20/30	5000	1.3
C-96	100	6000	1.5	C-131	60/20/20	4000	1.4
C-97	100	10000	1.4	C-132	50/30/20	6500	1.4
C-98	100	7500	1.5	C-133	70/10/20	7000	1.4
C-99	50/50	6500	1.4	C-134	80/10/10	9000	1.4
C-100	50/50	8500	1.4	C-135	60/40	8000	1.5
C-101	80/20	7000	1.3	C-136	30/70	9000	1.4
C-102	50/20/30	4500	1.3	C-137	70/15/15	7500	1.5
C-103	90/10	5500	1.3	C-138	70/30	8000	1.4
C-104	60/30/10	6000	1.5	C-139	75/5/10/10	6000	1.5
C-105	80/20	8000	1.3	C-140	70/30	5500	1.5

10

20

30

【表 1 - 3】

表 1 の続き

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-141	50/25/25	6500	1.4	C-176	100	8000	1.4
C-142	100	9000	1.6	C-177	100	5000	1.4
C-143	50/40/10	7000	1.4	C-178	100	10000	1.5
C-144	50/50	9000	1.4	C-179	100	8000	1.4
C-145	50/30/20	8000	1.4	C-180	100	7000	1.3
C-146	50/50	9000	1.5	C-181	100	5500	1.4
C-147	48/50/2	6000	1.4	C-182	100	8000	1.3
C-148	50/50	9000	1.5	C-183	90/10	4500	1.4
C-149	50/25/25	6000	1.4	C-184	80/20	6000	1.4
C-150	50/50	9500	1.5	C-185	70/30	5500	1.6
C-151	50/50	8000	1.5	C-186	85/15	8500	1.4
C-152	50/50	7000	1.4	C-187	90/10	3000	1.3
C-153	95/5	3000	1.4	C-188	70/30	4500	1.4
C-154	100	5000	1.4	C-189	75/25	6500	1.4
C-155	50/50	6000	1.5	C-190	55/45	8500	1.3
C-156	50/50	4000	1.5	C-191	90/10	5500	1.4
C-157	100	8000	1.4	C-192	75/25	9000	1.4
C-158	80/20	4500	1.4	C-193	70/30	10000	1.5
C-159	80/20	3500	1.4	C-194	70/30	5000	1.4
C-160	70/30	7000	1.4	C-195	80/20	7000	1.4
C-161	50/50	10000	1.3	C-196	85/15	4500	1.4
C-162	95/5	4500	1.4	C-197	80/20	3500	1.5
C-163	90/10	8500	1.4	C-198	75/25	6000	1.4
C-164	25/50/25	8000	1.5	C-199	100	5000	1.4
C-165	40/40/10/10	6500	1.4	C-200	80/20	6000	1.4
C-166	100	8000	1.4	C-201	80/20	8000	1.5
C-167	100	6500	1.4	C-202	100	4500	1.5
C-168	80/20	5000	1.3	C-203	70/30	3500	1.4
C-169	40/30/30	4500	1.5	C-204	80/20	10000	1.4
C-170	90/10	3000	1.4	C-205	80/20	7000	1.4
C-171	100	4500	1.4	C-206	90/10	4000	1.4
C-172	100	3500	1.4	C-207	80/15/5	10000	1.4
C-173	60/40	5000	1.4	C-208	85/10/5	5000	1.5
C-174	90/10	6000	1.4	C-209	90/8/2	13000	1.5
C-175	100	4000	1.5	C-210	85/10/5	6000	1.5

【 0 3 3 8 】

10

20

30

40

【表 1 - 4】

表 1 の続き

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-211	90/8/2	8000	1.4	C-246	40/20/40	7000	1.4
C-212	50/50	12000	1.5	C-247	40/30/30	8000	1.5
C-213	50/50	8000	1.3	C-248	40/30/30	9500	1.5
C-214	85/15	6500	1.5	C-249	60/40	9500	1.5
C-215	85/10	4000	1.5	C-250	40/40/20	7500	1.4
C-216	90/10	7500	1.6	C-251	80/20	9000	1.5
C-217	90/10	3500	1.5	C-252	80/20	9000	1.5
C-218	95/5	5500	1.4	C-253	40/30/15/15	7000	1.4
C-219	85/10/5	5000	1.5	C-254	60/40	8500	1.4
C-220	88/10/2	13000	1.4	C-255	50/30/20	8000	1.4
C-221	90/8/2	12000	1.5	C-256	30/30/40	9500	1.5
C-222	90/8/2	11000	1.4	C-257	30/50/20	8000	1.3
C-223	90/8/2	9000	1.5	C-258	30/50/20	8000	1.3
C-224	50/50	6000	1.5	C-259	40/40/20	6500	1.4
C-225	50/50	8000	1.5	C-260	50/30/20	6000	1.4
C-226	80/20	4500	1.3	C-261	80/20	8500	1.5
C-227	85/15	8500	1.6	C-262	20/80	10000	1.5
C-228	90/10	10000	1.4	C-263	100	8500	1.5
C-229	90/10	3500	1.5	C-264	100	6000	1.4
C-230	95/5	4500	1.5	C-265	90/10	8000	1.4
C-231	50/50	4000	1.5	C-266	30/70	9000	1.6
C-232	80/18/2	6000	1.5	C-267	50/50	4000	1.3
C-233	90/8/2	9500	1.5				
C-234	80/20	6500	1.4				
C-235	90/10	8000	1.5				
C-236	100	8000	1.5				
C-237	95/5	4500	1.5				
C-238	90/10	10000	1.5				
C-239	100	6500	1.4				
C-240	80/20	6500	1.4				
C-241	70/20/10	7000	1.4				
C-242	90/10	7000	1.6				
C-243	50/20/30	5000	1.3				
C-244	40/30/30	5000	1.4				
C-245	60/40	6000	1.4				

【0339】

樹脂(C)は1種類単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0340】

また、樹脂(C)とは異なる、フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(CP)と組み合わせ使用することが好ましい。

(CP)フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂。

【0341】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂(C)とは別に、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(CP)を更に含有してもよい。前記樹脂(C)・樹脂(CP)を含有することにより、膜表層に樹脂(C)・樹脂(CP)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接

10

20

30

40

50

触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。膜の後退接触角は $60^{\circ} \sim 90^{\circ}$ が好ましく、更に好ましくは 70° 以上である。その含有率は、膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、 $0.01 \sim 10$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量%であり、さらに好ましくは $0.01 \sim 4$ 質量%、特に好ましくは $0.01 \sim 3$ 質量%である。樹脂(CP)は前述のように界面に偏在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

【0342】

フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(CP)に於けるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

樹脂(CP)は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

【0343】

フッ素原子を有するアルキル基(好ましくは炭素数 $1 \sim 10$ 、より好ましくは炭素数 $1 \sim 4$)は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

【0344】

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、前記樹脂(C)における一般式(F2)~(F4)で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0345】

本発明において、一般式(F2)~(F4)で表される基は(メタ)アクリレート系繰り返し単位に含まれることが好ましい。

以下、フッ素原子を有する繰り返し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。

具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 又は $-CN$ を表す。

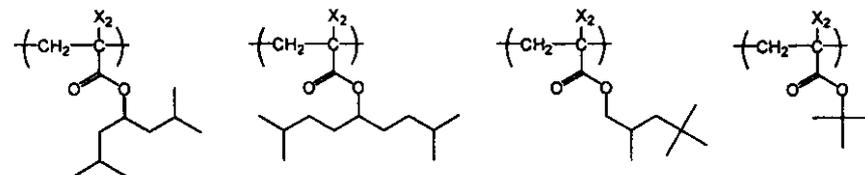
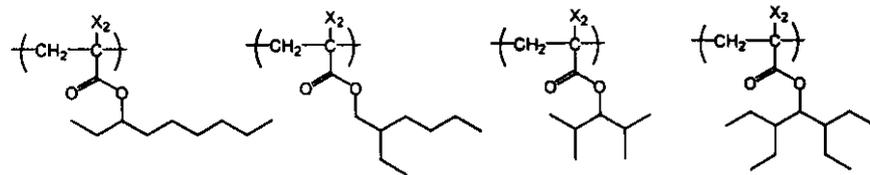
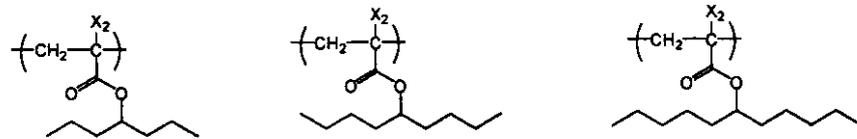
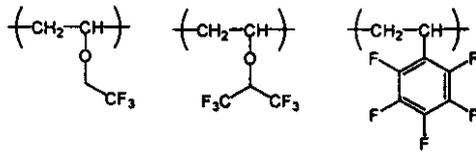
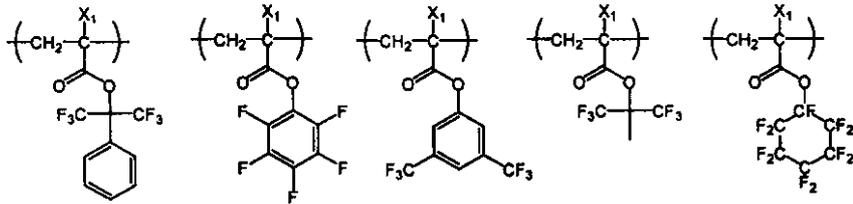
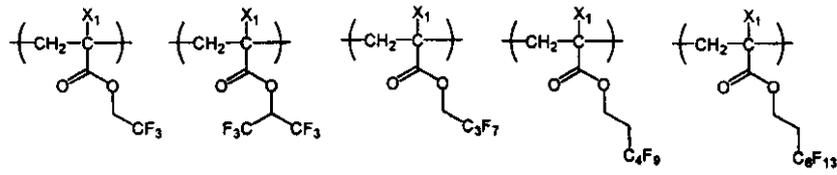
X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

10

20

30

【化 9 8】



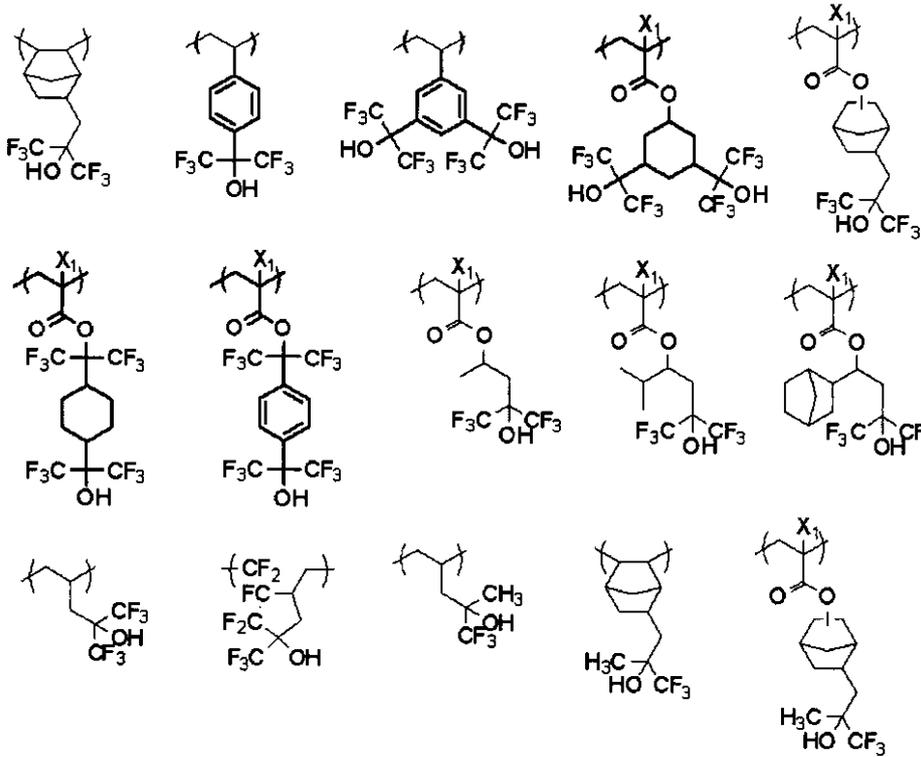
10

20

30

【 0 3 4 6 】

【化 9 9】



10

20

【0347】

樹脂(CP)は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

【0348】

アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、前記樹脂(C)における一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基などが挙げられる。

【0349】

更に、樹脂(CP)は、更に下記(x)及び(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x)アルカリ可溶性基、

(z)酸の作用により分解する基。

30

【0350】

これらの基は具体的には上記樹脂(C)におけるものと同様の基が挙げられる。

【0351】

樹脂(CP)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位は、後述する(A)成分の樹脂で挙げる酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。樹脂(CP)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(CP)中の全繰り返し単位に対し、1~80mol%が好ましく、より好ましくは10~80mol%、更に好ましくは20~60mol%である。

40

樹脂(CP)は、更に、前記樹脂(C)における一般式(CIII)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0352】

樹脂(CP)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有率は、樹脂(CP)の分子量に対し、5~80質量%であることが好ましく、10~80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(CP)中の全繰り返し単位に対し、10~100質量%であることが好ましく、30~100質量%であることがより好ましい。

50

【0353】

樹脂(CP)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有率は、樹脂(CP)の分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、樹脂(CP)の全繰り返し単位に対し、10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

【0354】

樹脂(CP)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

【0355】

樹脂(CP)は、(A)成分の樹脂同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0～5質量%、0～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない感活性光線性または感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1～3の範囲が好ましく、より好ましくは1～2、さらに好ましくは1～1.8、最も好ましくは1～1.5の範囲である。

10

【0356】

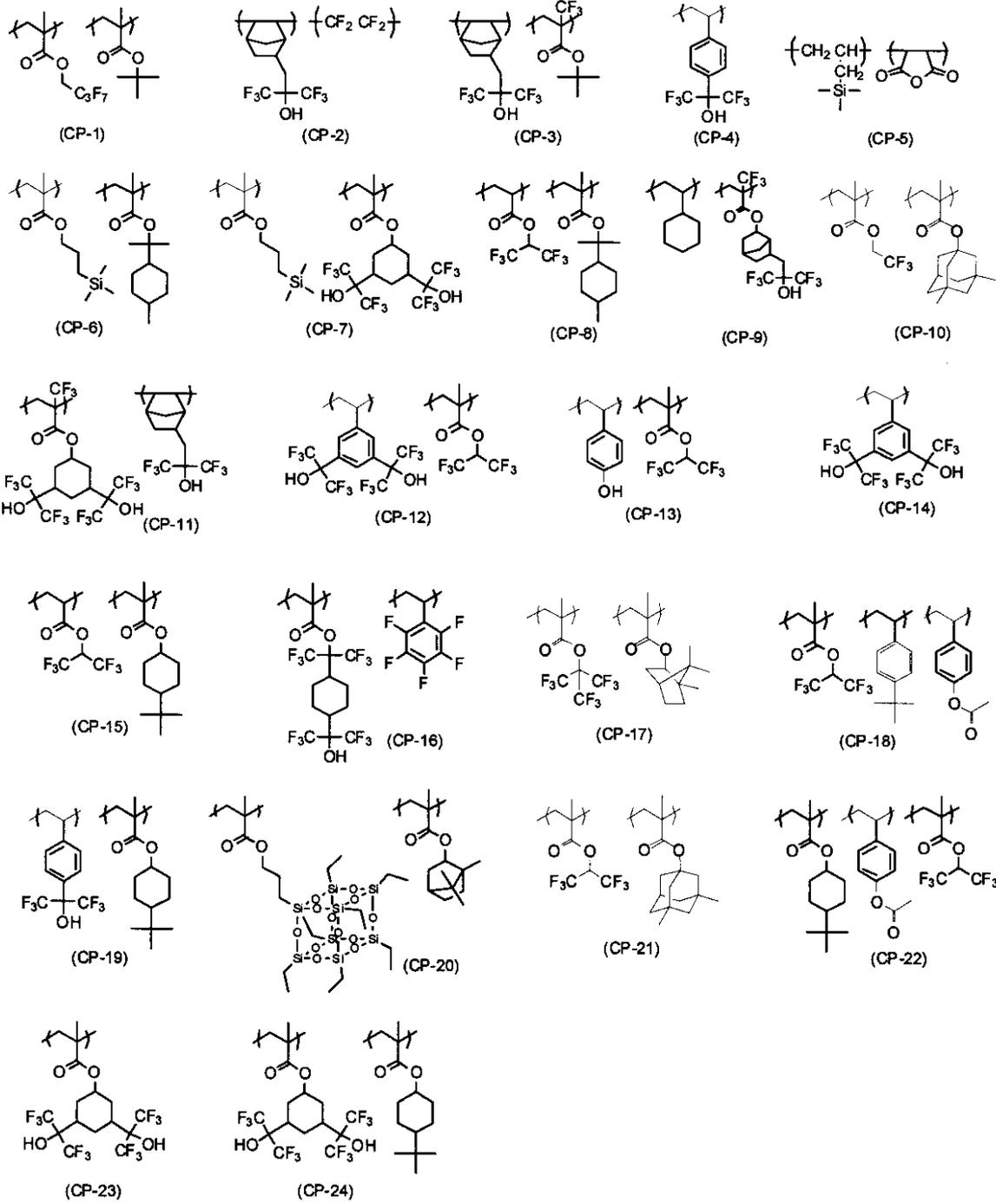
樹脂(CP)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。具体的には、前記樹脂(C)と同様に合成することができる。

20

【0357】

以下にフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(CP)の具体例を示す。また、後掲の表1に、各樹脂における繰り返し単位のリモル比(各繰り返し単位と左から順に対応)、重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を示す。

【化 1 0 0】



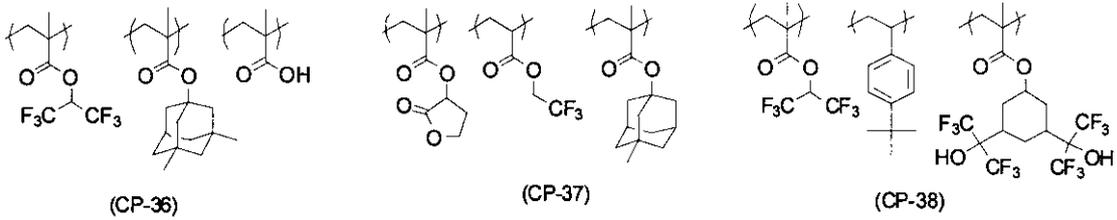
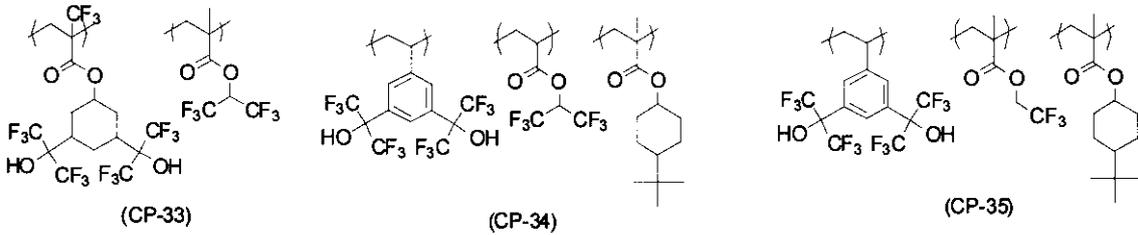
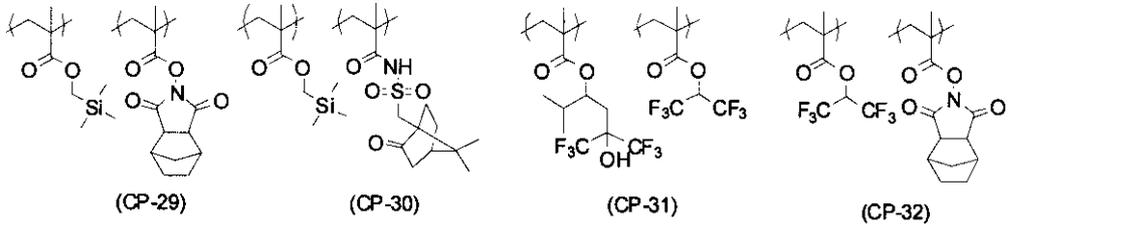
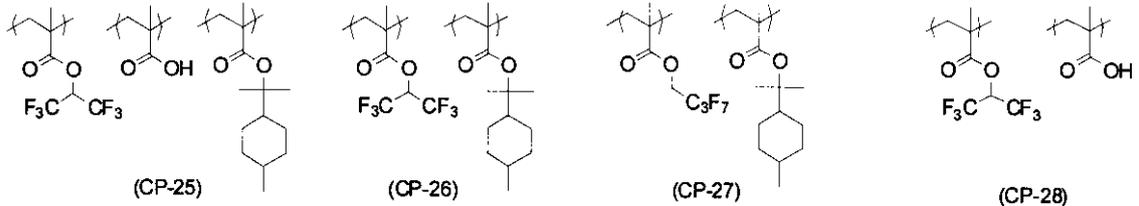
10

20

30

【 0 3 5 8】

【化 1 0 1】



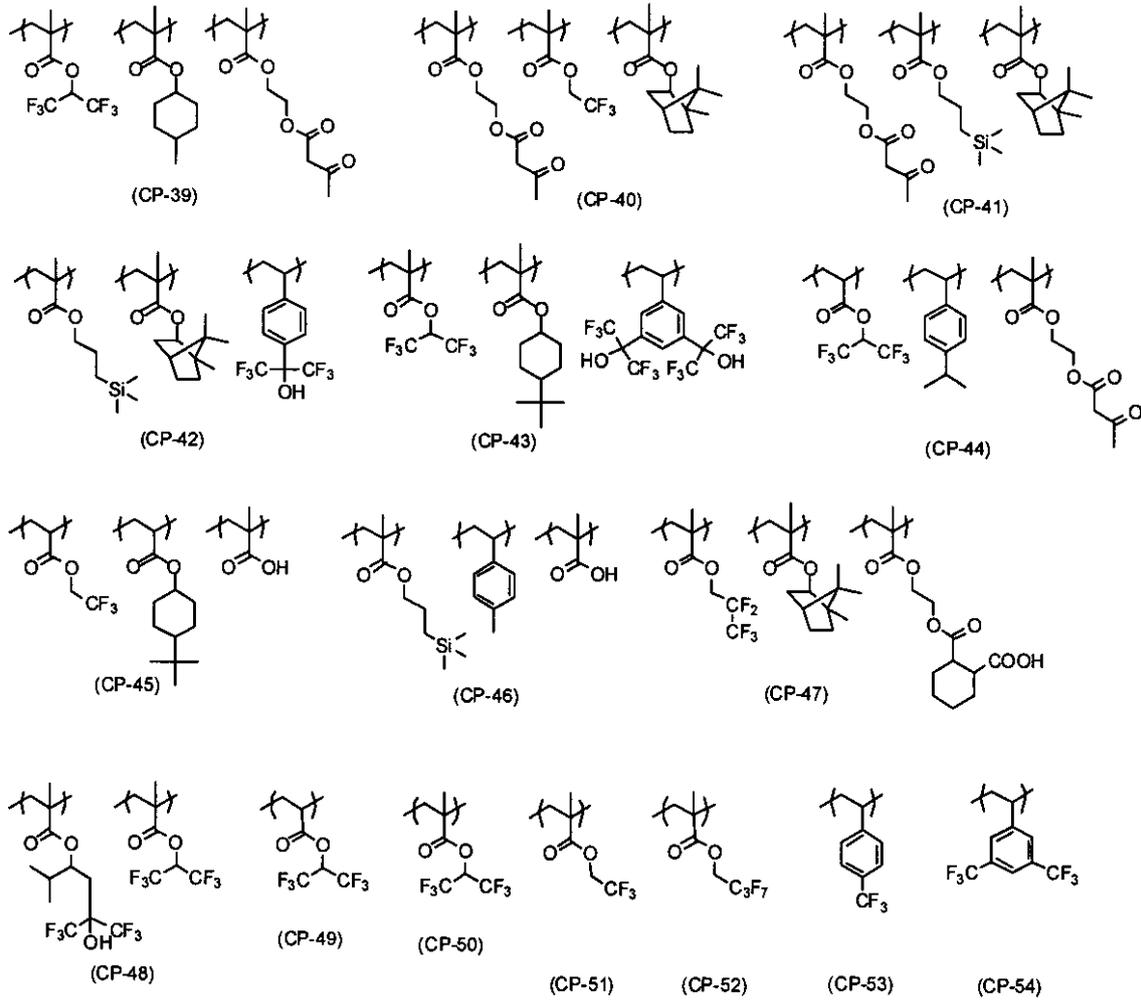
【 0 3 5 9 】

10

20

30

【化 1 0 2】

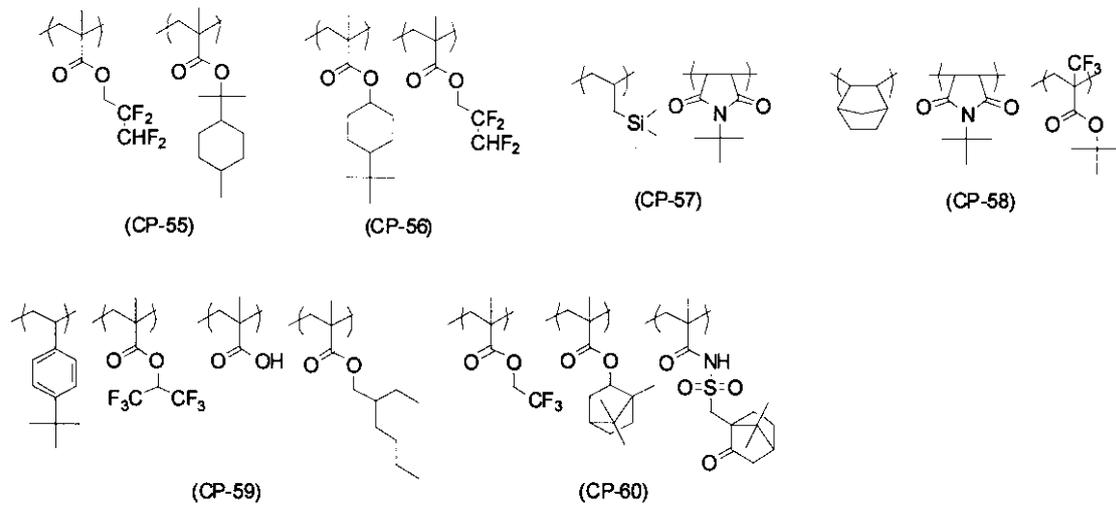


10

20

【 0 3 6 0】

【化 1 0 3】

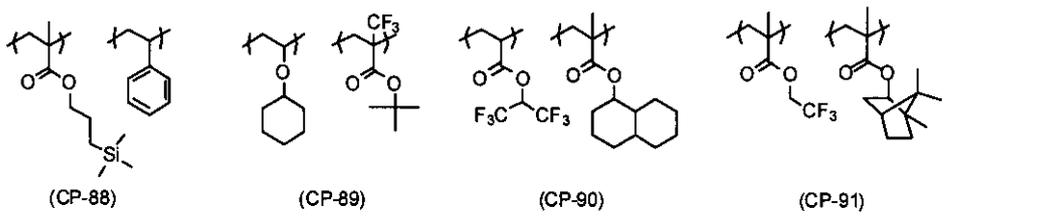
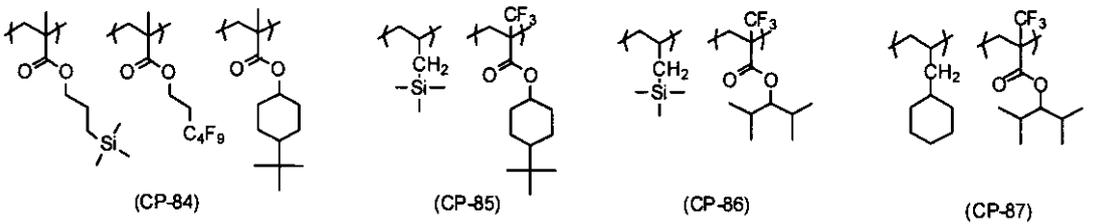
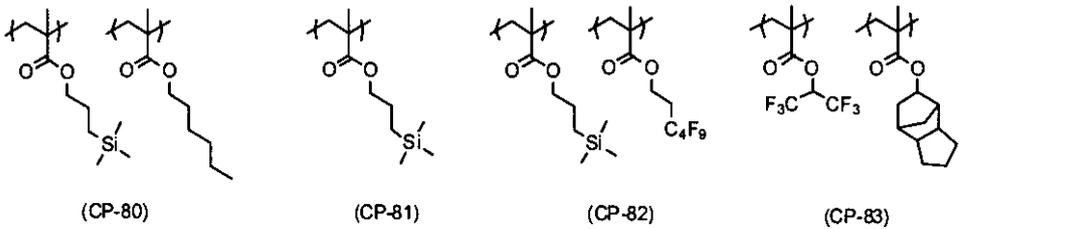
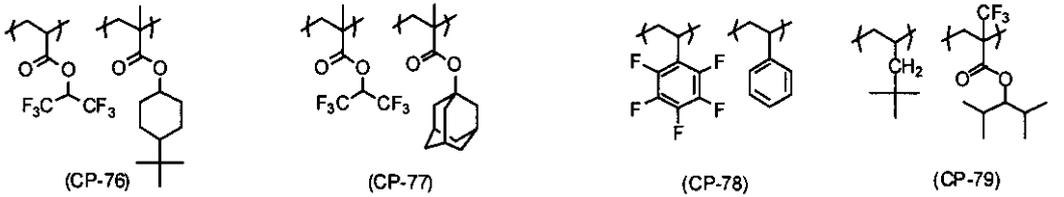
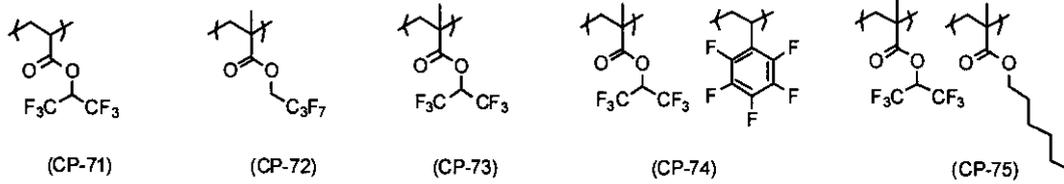
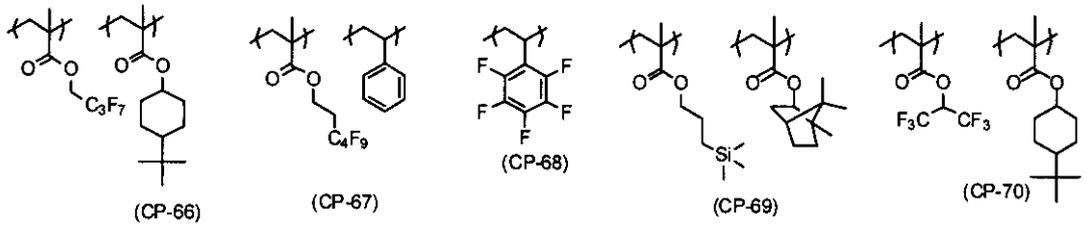
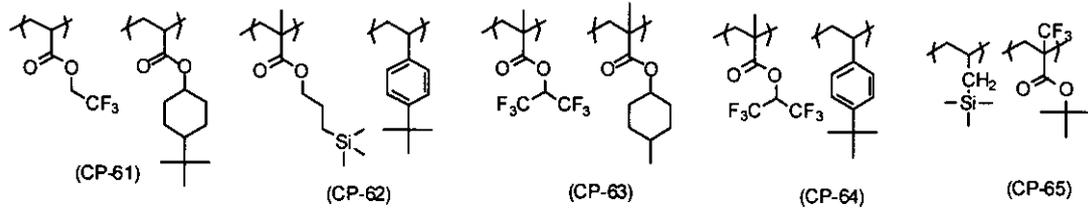


30

40

【 0 3 6 1】

【化 1 0 4】



10

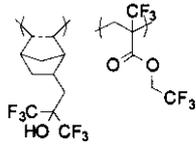
20

30

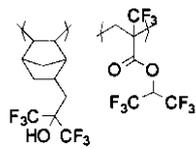
40

【 0 3 6 2 】

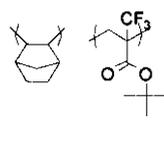
【化 1 0 5】



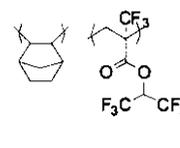
(CP-92)



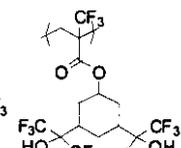
(CP-93)



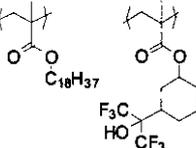
(CP-94)



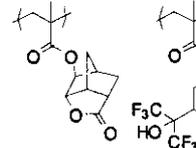
(CP-95)



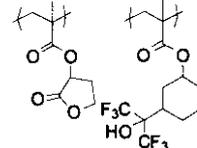
(CP-96)



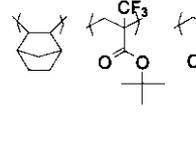
(CP-97)



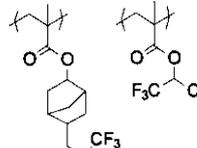
(CP-98)



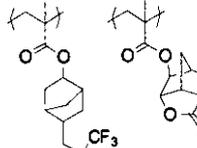
(CP-99)



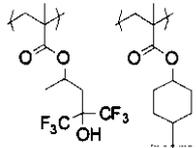
(CP-100)



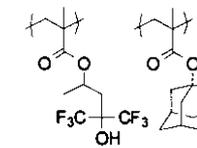
(CP-101)



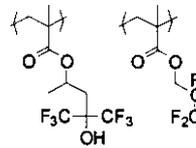
(CP-102)



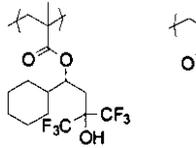
(CP-103)



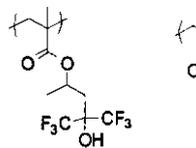
(CP-104)



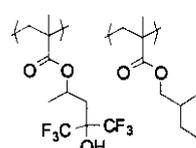
(CP-105)



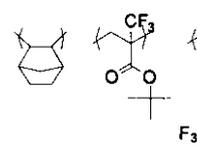
(CP-106)



(CP-107)



(CP-108)



(CP-109)

10

20

【 0 3 6 3 】

【表 2】

表 2											
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
CP-1	50/50	6000	1.5	CP-38	30/50/20	6000	1.4	CP-75	70/30	6000	1.5
CP-2	50/50	7500	1.4	CP-39	40/40/20	8000	1.5	CP-76	50/50	4000	1.2
CP-3	50/50	6000	1.4	CP-40	10/50/40	7000	1.4	CP-77	60/40	6000	1.3
CP-4	100	9000	1.5	CP-41	30/30/40	6500	1.3	CP-78	80/20	8000	1.5
CP-5	50/50	6000	1.4	CP-42	40/30/30	8000	1.5	CP-79	50/50	6000	1.4
CP-6	40/60	8000	1.4	CP-43	40/40/20	6000	1.3	CP-80	80/20	7000	1.5
CP-7	60/40	6000	1.4	CP-44	50/20/30	9500	1.5	CP-81	100	5000	1.3
CP-8	50/50	6500	1.4	CP-45	45/40/15	7000	1.3	CP-82	50/50	4000	1.3
CP-9	50/50	8000	1.4	CP-46	50/30/20	8000	1.5	CP-83	50/50	6000	1.3
CP-10	50/50	6500	1.4	CP-47	35/25/40	10000	1.5	CP-84	30/30/40	6000	1.5
CP-11	50/50	10000	1.6	CP-48	50/50	8000	1.5	CP-85	50/50	8000	1.6
CP-12	40/60	7500	1.4	CP-49	100	5000	1.3	CP-86	50/50	7000	1.3
CP-13	40/60	6500	1.4	CP-50	100	6000	1.3	CP-87	50/50	6000	1.5
CP-14	100	8500	1.4	CP-51	100	4500	1.3	CP-88	60/40	4500	1.3
CP-15	40/60	7000	1.4	CP-52	100	5000	1.5	CP-89	50/50	7500	1.5
CP-16	60/40	7500	1.4	CP-53	100	5000	1.5	CP-90	60/40	8000	1.6
CP-17	40/60	6000	1.4	CP-54	100	5500	1.4	CP-91	60/40	6000	1.3
CP-18	50/30/20	5000	1.4	CP-55	50/50	9000	1.5	CP-92	50/50	4500	1.3
CP-19	40/60	8500	1.5	CP-56	80/20	9000	1.5	CP-93	50/50	5000	1.4
CP-20	40/60	5500	1.4	CP-57	50/50	6500	1.4	CP-94	50/50	3500	1.3
CP-21	50/50	6000	1.4	CP-58	50/25/25	6500	1.5	CP-95	40/30/30	4500	1.4
CP-22	40/20/40	5500	1.4	CP-59	45/50/2/2	4500	1.4	CP-96	50/45/5	5000	1.5
CP-23	100	9500	1.5	CP-60	40/40/20	5500	1.5	CP-97	20/80	10000	1.5
CP-24	40/60	8500	1.4	CP-61	60/40	8000	1.4	CP-98	30/70	9500	1.4
CP-25	50/10/40	8000	1.5	CP-62	50/50	7500	1.3	CP-99	20/80	7500	1.3
CP-26	50/50	6000	1.4	CP-63	50/50	8000	1.3	CP-100	100	5500	1.6
CP-27	50/50	5000	1.4	CP-64	50/50	7000	1.3	CP-101	80/20	5000	1.3
CP-28	70/30	9000	1.4	CP-65	50/50	8000	1.5	CP-102	70/30	8000	1.4
CP-29	50/50	7500	1.4	CP-66	60/40	6000	1.3	CP-103	80/20	9500	1.4
CP-30	60/40	9000	1.5	CP-67	70/30	8000	1.4	CP-104	80/20	7000	1.4
CP-31	80/20	10000	1.5	CP-68	100	8000	1.5	CP-105	80/20	5000	1.5
CP-32	40/60	8500	1.4	CP-69	50/50	9500	1.6	CP-106	100	10500	1.4
CP-33	30/70	5500	1.4	CP-70	50/50	7000	1.3	CP-107	100	8000	1.5
CP-34	20/40/40	6500	1.4	CP-71	100	6000	1.4	CP-108	90/10	9500	1.5
CP-35	20/50/30	7000	1.4	CP-72	100	8000	1.5	CP-109	40/40/20	5000	1.4
CP-36	35/35/30	9000	1.5	CP-73	100	7000	1.5				
CP-37	25/45/30	9000	1.5	CP-74	50/50	6000	1.5				

10

20

30

40

50

【0364】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物からなる膜に対しては、活性光線又は放射線の照射時に膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

【0365】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ感活性光線性または感放射線性樹脂組成物膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源が ArF エキシマレーザー（波長；193nm）

である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

また、さらに屈折率が向上できるという点で屈折率 1.5 以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

【0366】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度に変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点
10

【0367】

水の電気抵抗は、18.3 MQ cm 以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は 20 ppb 以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

【0368】

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。
20

【0369】

本発明の組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適正、放射線、特に 193 nm に対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

【0370】

トップコートは、193 nm 透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂（HR）はトップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染するという観点からは、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。
30

【0371】

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、膜との非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。
40

【0372】

トップコートと液浸液の間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。ArFエキシマレーザー（波長：193 nm）において、液浸液として水を用いる場合には、ArF液浸露光用トップコートは、液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0373】

トップコートは、膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観
50

点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

【0374】

溶剤

前記各成分を溶解させて感活性光線または感放射線樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を含有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

10

【0375】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、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、プロピ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プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブ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オネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

20

【0376】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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を好ましく挙げられる。

【0377】

乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

30

【0378】

環状ラクトンとしては、例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 δ -メチル- ϵ -ブチロラクトン、 δ -メチル- ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -オクタノイックラクトン、 ϵ -ヒドロキシ- ϵ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

【0379】

環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、2,4,4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2,2-ジメチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、2,2,6-トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン、3-メチルシクロヘプタノ

40

50

ンが好ましく挙げられる。

【0380】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸 - 2 - メトキシエチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、酢酸 - 3 - メトキシ - 3 - メチルブチル、酢酸 - 1 - メトキシ - 2 - プロピルが好ましく挙げられる。

ピルピン酸アルキルとしては、例えば、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が好ましく挙げられる。

【0381】

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点130 以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、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アセテート、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0382】

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

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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

【0383】

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。

【0384】

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

【0385】

塩基性化合物

本発明の感活性光線または感放射線性樹脂組成物は、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、塩基性化合物を含有することが好ましい。

【0386】

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

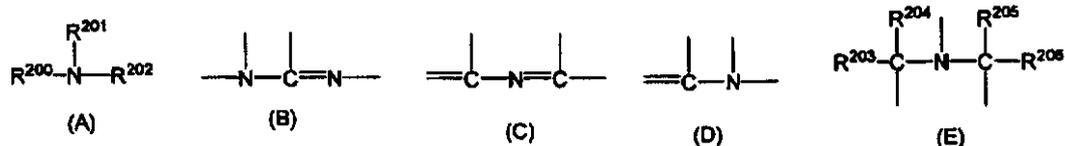
10

20

30

40

【化 1 0 6】



【 0 3 8 7】

一般式 (A) 及び (E) 中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

10

【 0 3 8 8】

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

【 0 3 8 9】

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

【 0 3 9 0】

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

20

【 0 3 9 1】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザビシクロ [2 , 2 , 2] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [4 , 3 , 0] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [5 , 4 , 0] ウンデカー 7 - エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、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等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (n - オクチル) アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2、6 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジブチルアニリン、N, N - ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - フェニルジエタノールアミン、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。

30

40

50

【0392】

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

【0393】

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、さらに好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でも $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の構造が好ましい。

10

【0394】

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、US2007/0224539Aの[0066]に例示されている化合物(C1-1)~(C3-3)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0395】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0396】

塩基性化合物の使用量は、本発明の組成物の全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。

20

【0397】

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

【0398】

界面活性剤

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましく、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、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

30

【0399】

本発明の組成物が上記界面活性剤を含有することにより、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。

【0400】

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、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(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)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイメケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等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

40

50

リシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (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。

【 0 4 0 1 】

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できる。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2 0 0 2 - 9 0 9 9 1 号公報の [0 0 1 5] ~ [0 0 1 8] 付近に記載された方法によって合成することができる。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)) メタクリレート等との共重合体でもよい。

10

【 0 4 0 2 】

上記に該当する市販の界面活性剤として、メガファック F 1 7 8、F - 4 7 0、F - 4 7 3、F - 4 7 5、F - 4 7 6、F - 4 7 2 (大日本インキ化学工業 (株) 製) を挙げるができる。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_3F_7 基を有するアクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシエチレン)) アクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシプロピレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体などを挙げるができる。

20

【 0 4 0 3 】

また、本発明では、フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等の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オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、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、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げるができる。

30

【 0 4 0 4 】

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

【 0 4 0 5 】

界面活性剤の使用量は、本発明の組成物全量 (溶剤を除く) に対して、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量 %、より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 質量 % である。

【 0 4 0 6 】

カルボン酸オニウム塩

本発明における感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。アニオン部としては、炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより 2 2 0 n m 以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

40

【 0 4 0 7 】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パー

50

フロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、2,2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

【0408】

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1~20質量%、好ましくは0.5~15質量%、更に好ましくは1~10質量%である。

【0409】

溶解阻止化合物

本発明の組成物は、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、「溶解阻止化合物」ともいう)を含有してもよい。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、(B)成分の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。

10

【0410】

なお、本発明の組成物を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、溶解阻止化合物として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。

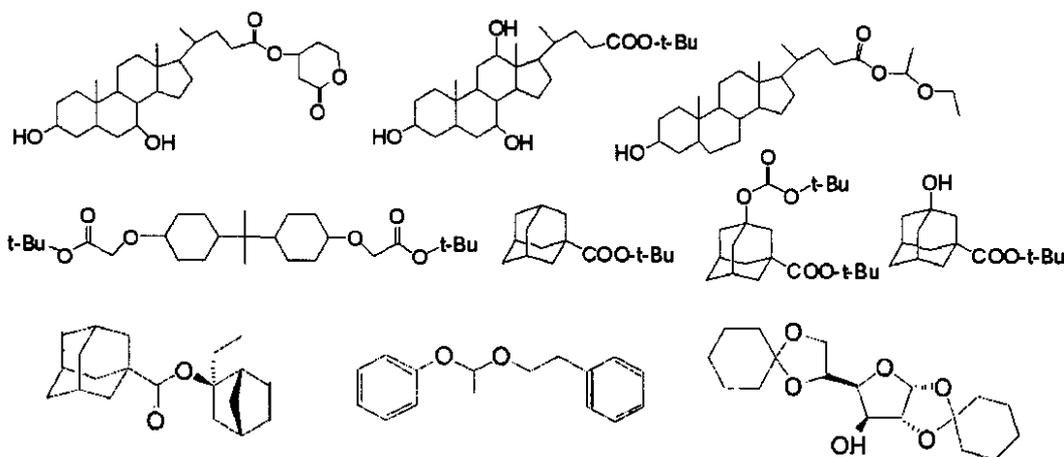
【0411】

溶解阻止化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分に対し、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。

20

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。

【化107】



30

【0412】

その他の添加剤

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物(例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物)等を含有させることができる。

40

【0413】

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

【0414】

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

50

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。

【0415】

パターン形成方法

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30～200nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

【0416】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～10質量%、より好ましくは1～8.0質量%、さらに好ましくは1.0～6.0質量%である。

10

【0417】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、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、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【0418】

例えば、本発明の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、乾燥し、感活性光線性または感放射線性樹脂膜を形成する。

20

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、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。

【0419】

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、特に好ましくは1～200nm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。

30

【0420】

感活性光線性または感放射線性樹脂膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

40

【0421】

現像工程におけるアルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。

【0422】

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

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。

50

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

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

また、現像処理または、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【実施例】

【0423】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0424】

合成例1 モノマー1の合成

マグネシウム14.6gとテトラヒドロフラン270mlをフラスコに収め、1,4-ジブロモブタン64.8gを50℃にて滴下した。滴下終了後、60℃にて1時間攪拌した後、40℃以下にて、7-オキサ-2-ノルボルナンカルボン酸メチル39.0gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、43.7gの1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンタノールが得られた。

【0425】

1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンタノール18.2g、トリエチルアミン15.2g、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン0.5gをトルエン80mlに溶解した。50℃にてアクリル酸クロリド12.5gを加え、そのままの温度で1時間攪拌した。水50mlを30℃以下で加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、メタクリル酸1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチルを得た。

【0426】

合成例2 樹脂(6)の合成

78.5gのモノマー1、30.5gのメタクリル酸ヒドロキシアダマンチル、77.8gのノルボルナンラク톤メタクリレート及び1500gのテトラヒドロフランを混合した。この反応混合物を60℃まで加熱し、6.4gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を加え、60℃を保ちながら15時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液を、9Lのメタノールに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、40℃で15時間真空乾燥したところ、下記に示す構造を有する白色粉末固体状の高分子化合物(樹脂(6))が、150g得られた。

【0427】

得られた樹脂(6)の重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算でのGPCにおいて7000、分散度(Mw/Mn)は1.6であった。

同様にして、以下に示す他の樹脂(A)を合成した。

【0428】

合成例3 樹脂(C-8)の合成

窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)6.4gを三口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに化合物(1)17.5g、化合物(2)4.0g、重合開始剤V-601(和光純薬製)をモノマーに対し5.0mol%をPGMEA58.0gに溶解させた溶液を4時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で4時間反応させた。反応液を放冷後メタノール1300g/蒸留水150gの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥するとポリマー(C-8)が15.2g得られた。

【0429】

得られたポリマー(C-8)の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で8000、分散度(Mw/Mn)は1.3であった。

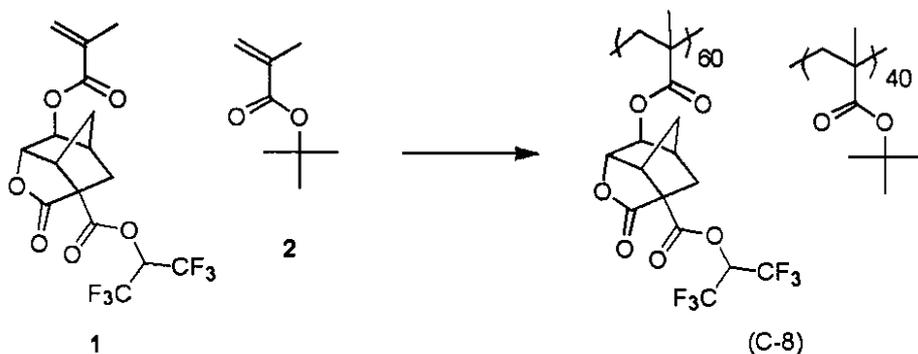
10

20

30

40

【化108】



10

【0430】

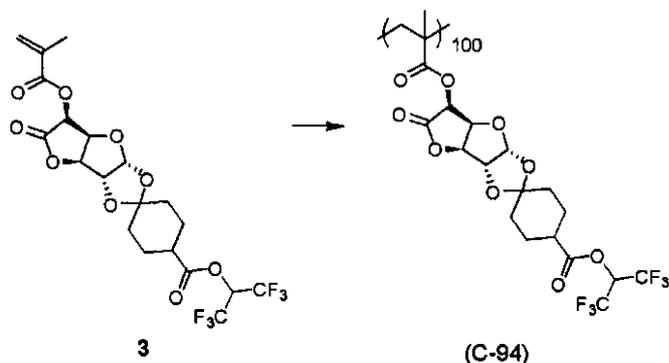
合成例4 樹脂(C-94)の合成

窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 10.1gを三口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに化合物(3) 36.3g、重合開始剤V-601(和光純薬製)をモノマーに対し2.5mol%をPGMEA 96.8gに溶解させた溶液を4時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で4時間反応させた。反応液を放冷後メタノール1300g/蒸留水150gの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥するとポリマー(C-94)が25.1g得られた。

20

得られたポリマー(C-94)の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で13000、分散度(Mw/Mn)は1.4であった。

【化109】



30

【0431】

同様にして、後掲の表に示す他の樹脂(C)を合成した。

【0432】

比較例1 樹脂(14)の合成

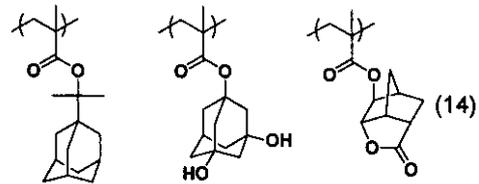
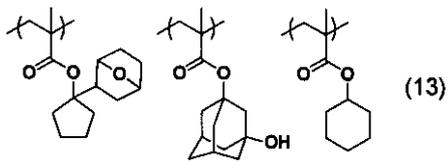
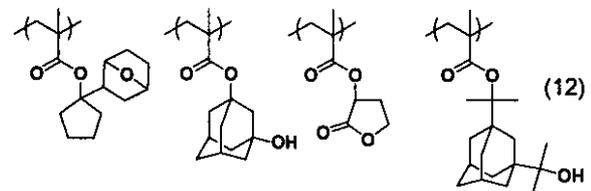
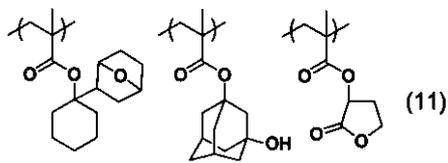
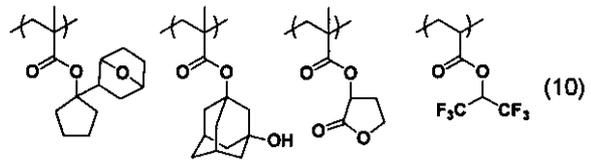
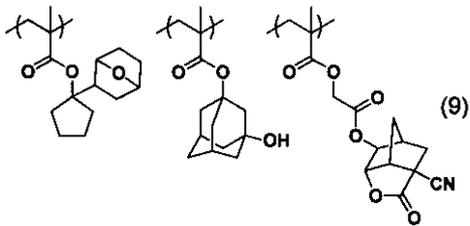
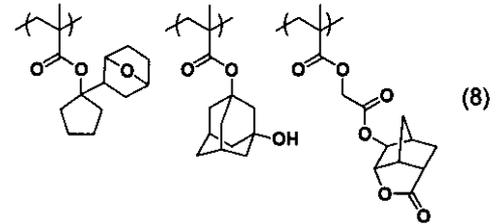
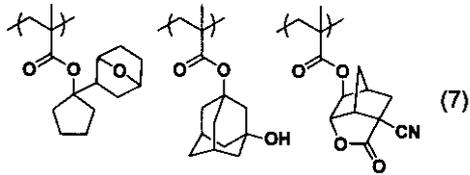
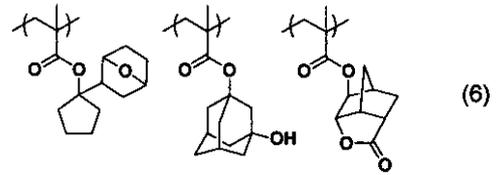
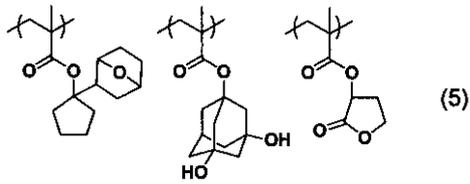
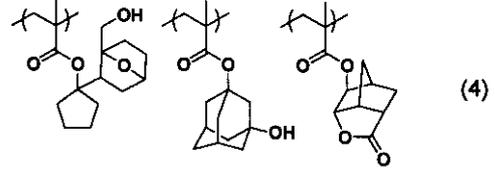
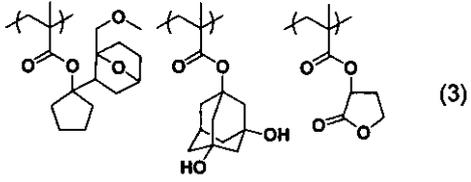
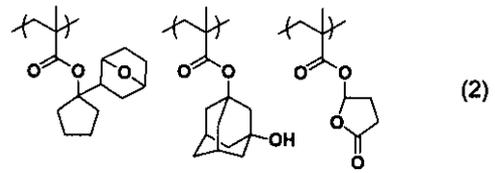
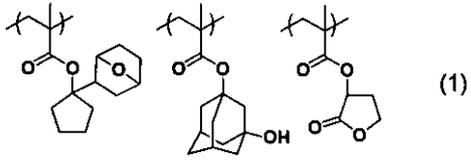
窒素気流下、シクロヘキサノン8.6gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに2-アダマンチルイソプロピルメタクリレート9.8g、ジヒドロキシアダマンチルメタクリレート4.4g、ノルボルナンラクトンメタクリレート8.9g、重合開始剤V-601(和光純薬製)をモノマーに対し8mol%をシクロヘキサノン79gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン800ml/酢酸エチル200mlの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(14)が19g得られた。

40

【0433】

実施例及び比較例で用いた酸分解性樹脂(A)の構造を以下に示す。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位のリモル比(構造式における左から順)、重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を示す。なお、重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算でのGPCを用いて測定した重量平均分子量を表す。

【化 1 1 0】



【 0 4 3 4 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

樹脂(A)	組成	Mw	Mw/Mn
1	40/10/50	8800	1.7
2	40/10/50	10000	1.8
3	40/10/50	8500	1.7
4	40/15/45	9500	1.7
5	40/10/50	8000	1.7
6	40/15/45	7000	1.6
7	40/15/45	11000	1.8
8	40/15/45	9000	1.7
9	40/15/45	9000	1.7
10	40/10/40/10	8000	1.7
11	40/10/50	10000	1.8
12	30/10/40/20	8500	1.7
13	70/20/10	6500	1.6
14	40/10/50	11500	1.8

10

20

【 0 4 3 5 】

<レジスト調製>

下記表 4 に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 5 質量%の溶液を調製し、これを 0.1 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した。調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を同表に示した。

【表 4】

表4

	レジスト組成						評価結果	
	樹脂(A) (g)	光酸発生剤 (mg)	溶剤(重量比)	塩基性化合物 (mg)	樹脂(C) (mg)	界面活性剤 (mg)	掻引き	パターン倒れ 欠陥
例1	1 (2)	z38 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	C-84 (80)	W-4 (3mg)	○	○
例2	2 (2)	z2 (100)	SL-1/SL-4 60/40	N-3 (6)	C-84/CP-84 (70/10)	W-1 (3mg)	○	○
例3	3 (2)	z14 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-2 (9)	C-8/CP-84 (70/10)	W-1 (3mg)	○	○
例4	4 (2)	z38 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-3 (6)	C-8 (80)	W-1 (3mg)	◎	○
例5	5 (2)	z14 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-2 (9)	C-7 (80)	W-1 (3mg)	○	○
例6	6 (2)	z38 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-4/N-1 (7/7)	C-84 (80)	W-3 (3mg)	○	◎
例7	7 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-3 (6)	C-4 (80)	W-4 (3mg)	○	○
例8	8 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	C-8/CP-84 (70/10)	W-1 (3mg)	◎	◎
例9	9 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-4/N-1 (7/7)	C-8 (80)	W-4 (3mg)	◎	◎
例10	10 (2)	z14 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (13)	C-4 (80)	W-6 (3mg)	○	○
例11	11 (2)	z14 (100)	SL-1/SL-4 60/40	N-6 (13)	C-84 (80)	W-3 (3mg)	○	○
例12	12 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (13)	C-12 (80)	W-1 (3mg)	○	○
例13	13 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/58/2	N-2 (9)	C-112 (80)	W-1 (3mg)	○	△
例14	1 (2)	z2/z38 (50/50)	SL-2/SL-4 60/40	N-4 (13)	C-8/CP-84 (70/10)	W-5 (3mg)	○	○
例15	3 (2)	z13 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	C-12 (80)	W-1 (3mg)	◎	○
例16	7 (2)	z14 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-4 (13)	C-10 (80)	W-6 (3mg)	○	◎
例17	9/12 (1/1)	z13 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	C-268 (80)	W-1 (3mg)	○	○
例18	9 (2)	z2 (100)	SL-1/SL-4 60/40	N-3 (6)	C-268 (80)	W-1 (3mg)	○	○
例19	9 (2)	z38 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-4/N-1 (7/7)	C-90 (80)	W-1 (3mg)	○	○
例20	9 (2)	z13 (100)	SL-3/SL-4 70/30	N-4/N-1 (7/7)	C-84 (80)	W-5 (3mg)	◎	◎
例21	9 (2)	z13 (100)	SL-1/SL-4 60/40	N-2 (9)	C-12 (80)	W-4 (3mg)	○	◎
例22	7 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-2 (9)	C-10 (80)	W-5 (3mg)	◎	◎
例23	9/12 (1/1)	z2 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	C-112 (80)	W-4 (3mg)	◎	◎
例24	9 (2)	z13/z38 (50/50)	SL-3/SL-4 70/30	N-4/N-1 (7/7)	C-84 (80)	W-5 (3mg)	◎	◎
例25	1/8 (1/1)	z13 (100)	SL-1/SL-4 60/40	N-2 (9)	C-84/CP-84 (70/10)	W-4 (3mg)	○	◎
例26	9/12 (1/1)	z2/z38 (90/80)	SL-2/SL-4 60/40	N-2 (9)	C-10 (80)	W-5 (3mg)	◎	◎
例27	9 (2)	z13/z38 (50/50)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	C-8/CP-84 (70/10)	W-4 (3mg)	◎	◎
例28	14 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-4/N-1 (7/7)	C-8 (80)	W-1 (3mg)	△	×
例29	1/8 (1/1)	z2 (100)	SL-2/SL-4 70/30	N-5/N-7 (7/7)	H-1 (80)	W-1 (3mg)	×	△
例30	9 (2)	z13 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	H-1 (80)	W-2 (3mg)	△	×
例31	1 (2)	z2 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/58/2	N-4/N-1 (7/7)	H-2 (80)	W-4 (3mg)	△	×
例32	14 (2)	z13/z38 (50/50)	SL-1/SL-4 60/40	N-4/N-1 (7/7)	H-1 (80)	W-4 (3mg)	×	×

10

20

30

40

【0436】

< 画像性能試験 >

〔露光条件：ArF液浸露光〕

シリコンウエーハ上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、120で、60秒間ベークを行い、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。得られたウエーハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー（AS

50

M L 社製 X T 1700 i、N A 1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向)を用い、75 nm 1 : 1 ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後120 で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

【0437】

〔パターン裾引き〕

線幅75 nmのレジストパターンにおけるパターン形状(裾引き)を走査型電子顕微鏡(日立製S-4800)を用いて観察し、裾引きが全く発生しなかったものを二重丸、裾引きが酷く発生したものをx、その中間を および とした。

10

【0438】

〔パターン倒れ欠陥評価〕

線幅75 nmのレジストパターンにおける、欠陥モードの観察を走査型電子顕微鏡(日立製S-9380II)を用いて行った。パターン倒れモードの欠陥が全く発生しなかったものを二重丸、裾引きが酷く発生したものをx、その中間を および とした。

表4における記号は次の通りである。

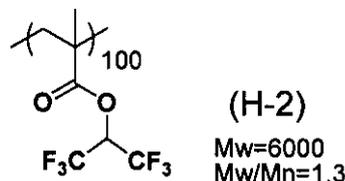
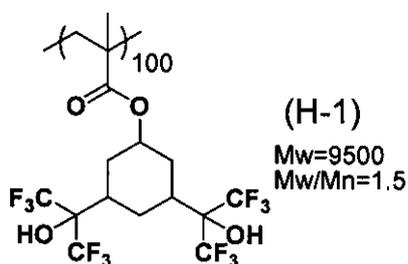
酸発生剤及び樹脂(C)は先に例示したものに対応する。

【0439】

〔樹脂H-1、H-2〕

【化111】

20



【0440】

30

〔塩基性化合物〕

- N-1 : N,N-ジブチルアニリン
- N-2 : N,N-ジヘキシルアニリン
- N-3 : 2,6-ジイソプロピルアニリン
- N-4 : トリ-n-オクチルアミン
- N-5 : N,N-ジヒドロキシエチルアニリン
- N-6 : 2,4,5-トリフェニルイミダゾール
- N-7 : トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

〔界面活性剤〕

- W-1 : メガファック F 176 (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 08 (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 KP-341 (信越化学工業(株)製、シリコン系)
- W-4 : トロイゾル S-366 (トロイケミカル(株)製)
- W-5 : PF656 (OMNOVA社製、フッ素系)
- W-6 : PF6320 (OMNOVA社製、フッ素系)

40

〔溶剤〕

- SL-1 : シクロヘキサノン
- SL-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)
- SL-3 : 乳酸エチル

50

S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

S L - 5 : - ブチロラクトン

S L - 6 : プロピレンカーボネート

表 4 より、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは、パターン裾引き、並びにパターン倒れ欠陥において優れた性能を有することがわかった。

フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100070437
弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
- (72)発明者 白川 三千紘
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 山本 慶
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 岩戸 薫
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 三枝 浩
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 平野 修史
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 飯塚 裕介
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF22P AF36P AF38P AH15 AH16 AJ14X AJ64X AJ65X
AJ66X AJ68X AJ69X AM22P AM23P AM27P AN08P AN38P AN39P AN42P
AN54P AN57P AN62P AN63P AN65P AN86P BA01P BA02P BA26P BA32P
BA33P BA34P CA12 CB09 CC03 CC15 FA03
4J100 AB07Q AB07S AJ02S AL03Q AL03R AL04Q AL08P AL08Q AL08R AL24Q
AL26P AL26R AM14Q AR11Q BA02P BA03Q BA03R BA11P BA11Q BA11R
BA15P BA15Q BA15R BA15S BA40Q BA40R BA58Q BA72P BA72R BA80P
BA81P BB07P BB07Q BB18P BB18Q BB18R BB18S BC03P BC04P BC04Q

BC04R BC07Q BC09P BC09Q BC09R BC43Q BC52P BC53P BC53Q BC53R
CA01 CA04 CA05 CA06 DA01 DA04 JA37 JA38