

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4951464号
(P4951464)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 F 7/039 (2006.01)
H 0 1 L 21/027 (2006.01)G 0 3 F 7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 3 (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2007-279578 (P2007-279578)
 (22) 出願日 平成19年10月26日 (2007.10.26)
 (65) 公開番号 特開2009-109594 (P2009-109594A)
 (43) 公開日 平成21年5月21日 (2009.5.21)
 審査請求日 平成22年7月22日 (2010.7.22)

(73) 特許権者 306037311
 富士フィルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (72) 発明者 山下 克宏
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
 審査官 倉本 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 酸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樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂(A)が、フェノール性水酸基を有する重量平均分子量1500～3500の樹脂であり、該レジスト組成物が、酸の作用により分解して23常圧におけるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38wt%水溶液に対する溶解速度が200～5000倍の範囲で増大する性質を有し、かつ、該レジスト組成物の固形分濃度が2.5から4.5質量%であることを特徴とする、電子線、X線またはEUV露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】

樹脂(A)がヒドロキシスチレンおよびその誘導体からなる構造単位を含有する繰り返し単位を含有する事を特徴とする請求項1に記載の電子線、X線またはEUV露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、電子線、X線またはEUVにて露光、現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトパブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、電子線、X線またはEUVを使用して高精細化したパターン形成しうるポジ型フォトレジストに関するものであり、半導体素子の微細加工に好適に用いることができる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。

【背景技術】

【0002】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

10

【0003】

電子線やEUV光を用いたリソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特にウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は重要な課題であるが、電子線やEUV用のポジ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとすると、解像力の低下のみならず、疎密依存性の悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、疎密依存性とは、レジストパターン密度の高い部分と低い部分でのパターン寸法差のことを言い、この差が大きいと実際のパターン形成時に、プロセスマージンが狭くなるため好ましくなく、この差を如何にして小さくするかがレジスト技術開発における重要課題のひとつとなっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好な疎密依存性はトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

20

【0004】

また、実際の半導体微細加工の現場においては、レジスト組成物の経時安定性が問題となっている。超LSIや高容量マイクロチップの製造においては、通常、まずレジスト組成物のみを大量に調液して貯蔵しておき、そこから半導体微細加工時に必要な量のレジストを少しずつ用いるという形をとっている。しかし、従来の電子線やEUV用のレジスト組成物は経時により感度変化を起こすため、調液直後のレジストを用いる場合と調液後しばらく経ったレジストを用いる場合で露光量や現像条件などを変化させる必要が生じ、大量製造に対するネックとなっていた。

30

【0005】

これらのポジ型レジストに関して、これまで酸分解性基として脂環式基を有する酸分解性アクリレートモノマーを共重合したフェノール性酸分解性樹脂を用いたレジスト組成物がいくつか知られている。それらについては、例えば、特許文献1～6に開示されたポジ型レジスト組成物等を挙げることができる。また、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物、及びカルボン酸を発生する化合物を用いた例が特許文献7に開示されている。

40

これらの低分子フェノール化合物を主成分に用いたレジスト組成物においては、高い溶解コントラストが得られるが、その一方で、疎密依存性、露光マージンが不足するとの問題点があった。

【0006】

【特許文献1】米国特許第5561194号明細書

【特許文献2】特開2001-166474号公報

【特許文献3】特開2001-166478号公報

【特許文献4】特開2003-107708号公報

50

【特許文献5】特開2001-194792号公報

【特許文献6】特開2005-234434号公報

【特許文献7】特開2001-107707号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、電子線、X線またはEUV光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、感度の経時安定性が良好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を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0008】

上記課題は、下記構成の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よって達成された。

<1>

(A)酸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樹脂、及び、(B)活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂(A)が、フェノール性水酸基を有する重量平均分子量1500～3500の樹脂であり、該レジスト組成物が、酸の作用により分解して23常圧におけるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38wt%水溶液に対する溶解速度が200～5000倍の範囲で増大する性質を有し、かつ、該レジスト組成物の固形分濃度が2.5から4.5質量%であることを特徴とする、電子線、X線またはEUV露光用ポジ型レジスト組成物。

20

【0009】

<2>

樹脂(A)がヒドロキシスチレンおよびその誘導体からなる構造単位を含有する上記<1>に記載の電子線、X線またはEUV露光用ポジ型レジスト組成物。

【0010】

<3>

樹脂(A)のガラス転移温度Tgが100～150であることを特徴とする上記<1>または<2>に記載の電子線、X線またはEUV露光用ポジ型レジスト組成物。

30

【0011】

<4>

上記<1>～<3>のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、電子線、X線またはEUVにて露光、現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、電子線、X線またはEUV露光用の照射によるパターン形成に関して、感度の経時安定性が良好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を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

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。

【0014】

[1]酸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樹脂(A)

本発明において使用する樹脂(A)は、フェノール性水酸基を有する重量平均分子量1

50

500～3500の樹脂であり、アルカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸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し可溶となる性質を有する樹脂、すなわち酸分解性樹脂である。

【0015】

本発明のレジスト組成物は、23常圧における酸の作用により分解して、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38wt%水溶液に対する溶解速度が200～5000倍の範囲で増大する性質をもつ。

ポジ型レジスト組成物の分解・溶解性は、組成物を主に構成する樹脂の性質の影響を大きく受けるため、このような性質を有するレジスト組成物は、酸分解性樹脂(A)として23常圧における酸の作用により分解して、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38wt%水溶液に対する溶解速度が200～5000倍の範囲で増大する性質をもつ樹脂を用いることで得られる。

フェノール性水酸基を有する樹脂、例えばヒドロキシスチレン系樹脂、ノボラック樹脂においては、分子量を下げることがLWR低減に有効であるが、分子量を下げることにより露光部の溶解速度が過大となり、ラウンドトップ形状化や膜減りを起こしやすく、また、酸発生剤から発生した酸の拡散過多による疎密依存性の悪化が問題となる。本発明において、溶解コントラストを上記範囲とすることで、この問題が解決される。

増大する溶解速度の比率は、パターン露光後に現像を行った際に、露光部と非露光部での溶解速度の差(溶解コントラスト)に相当する。

本発明においては、代表的なアルカリ現像液であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38wt%水溶液に対する23常圧(1気圧)における溶解速度の差をこの指標とした。

樹脂(A)の溶解速度は上記条件で、200～5000倍の範囲で増大し、好ましくは300～2000倍、より好ましくは500～1000倍の範囲で増大する。

このような溶解コントラストを有する樹脂は、ポリマー主鎖の親疎水性の制御と、分子量および分子量分布を適切に調整することにより得られる。

本発明において、該レジスト組成物が、酸の作用により分解して23常圧におけるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38wt%水溶液に対する溶解速度が200～5000倍の範囲で増大する性質を持つようにするためには、本発明では樹脂の重量平均分子量を1500～3500とすることによって達成していることが必要である。樹脂の分子量の低下に伴って、溶解速度の増大が見られるが、この場合未露光部も露光部も同様に増大するため、未露光と露光部の溶解速度の比率は基本的には変わらない。しかし、重量平均分子量を1500～3500の範囲とした場合には、未露光部の溶解速度を実用上必要な範囲(およそ10nm/min)以下となるように、酸解離性溶解抑制基で保護することによって未露光部と露光部の溶解速度に200～5000倍の差がつくことを見出した。

酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂とは、例えば、後述する一般式(2)で表される繰り返し単位に対応する(メタ)アクリルモノマーのように、酸の作用によりアルカリ可溶性基を生じるモノマーを含有する樹脂であり、後述の酸分解性基を含有する樹脂である。すなわち、一般式(2)で表される繰り返し単位に対応する(メタ)アクリルモノマーにおいては、酸の作用によりXが離脱し、モノマーにはカルボキシル基が形成される。

【0016】

樹脂(A)は、樹脂の主鎖又は側鎖、或いは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基(酸分解性基)を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0017】

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した基である。

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)(

10

20

30

40

50

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)メチレン基を有する基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、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。

酸で分解し得る基(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(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)、-C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉)等を挙げることができる。 10

式中、R₃₆～R₃₉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。R₃₆とR₃₇とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R₀₁～R₀₂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。

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。

【0018】

酸分解性基として好ましい基は、-COOH基、-OH基など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。 20

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は3級エステル基が好ましい。

【0019】

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

【0020】

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 30

-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(メタ)アクリル酸、ノルボルネンカルボン酸などのカルボキシル基を有する繰り返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0021】

本発明に於ける好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等を挙げることができ、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートがより好ましい。 40

【0022】

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

【0023】

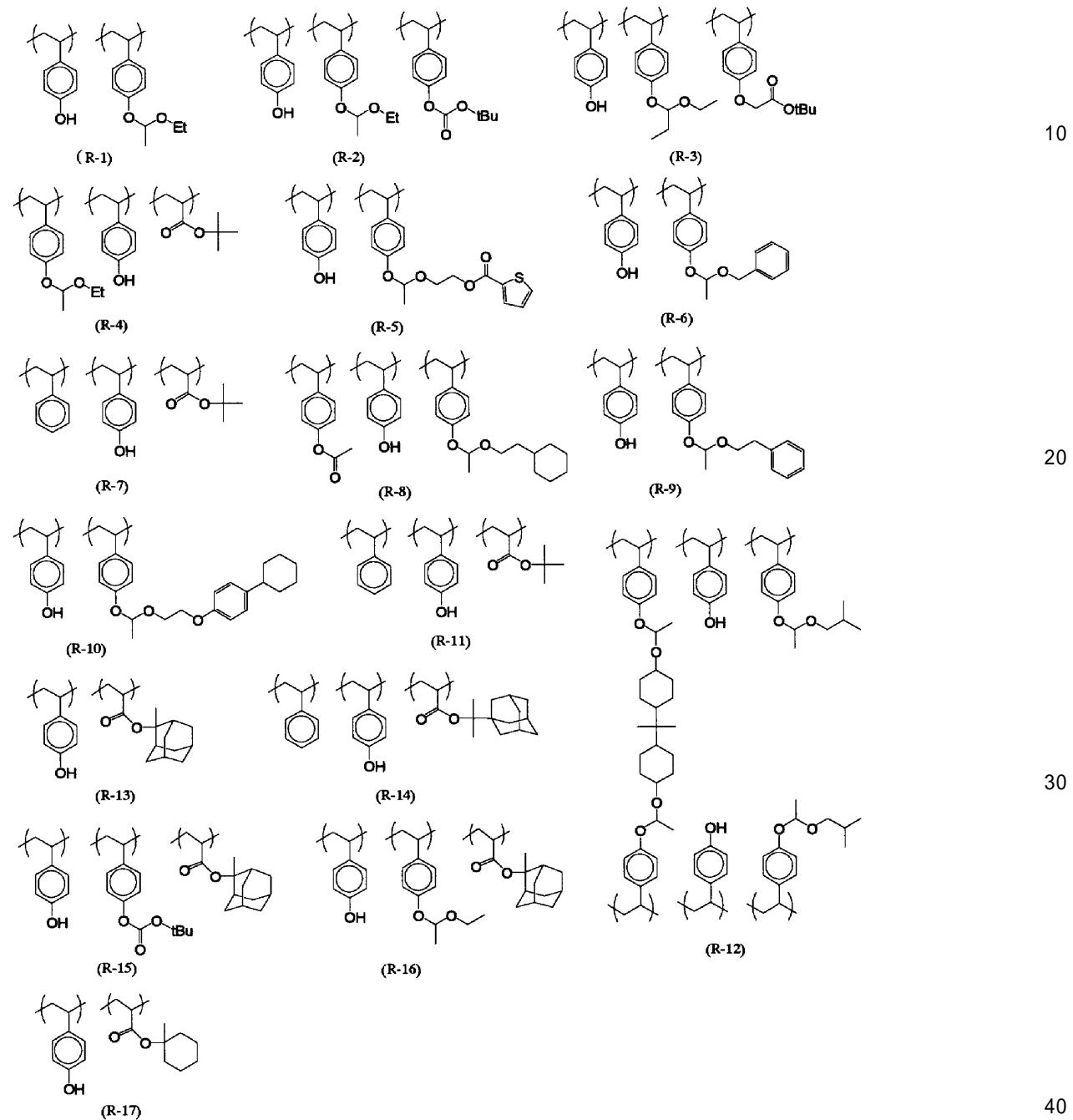
樹脂(A)は、芳香族基を有する繰り返し単位を含有することが好ましく、特に、ヒドロキシスチレンおよびその誘導体からなる構造単位を含有する樹脂(A1)であることが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン/酸分解基で保護されたヒドロキシスチレ 50

ン共重合体、ヒドロキシスチレン / (メタ)アクリル酸 3 級アルキルエステル共重合体が好ましい。

樹脂 (A1) の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0024】

【化1】



【0025】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

【0026】

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

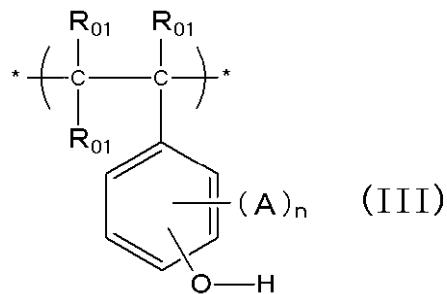
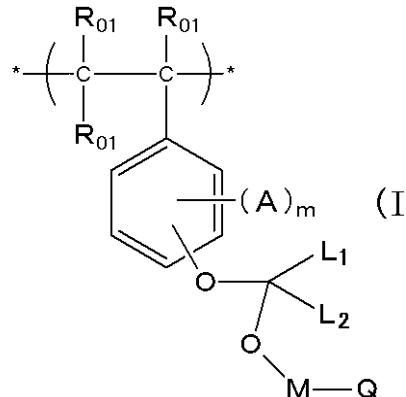
【0027】

ヒドロキシスチレン繰り返し単位を含有する樹脂 (A1) として、特に下記一般式 (I)

I) で表される繰り返し単位及び一般式 (III) で表される繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0028】

【化2】



10

【0029】

R_{01} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシカルボニル基を表す。

L_1 及び L_2 は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアラルキル基を表す。

M は、単結合または2価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい、脂環基または芳香環基を表す。

Q 、 M 、 L_1 の少なくとも2つが結合して5員または6員環を形成してもよい。

A は、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、またはアルコキシカルボニル基を表す。

m 及び n は独立に1~4の整数を表す。但し、 m と n は同時に0ではないことが好ましい。

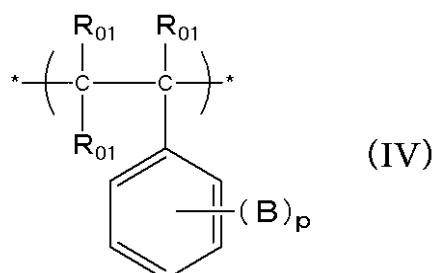
【0030】

30

また、ヒドロキシスチレン繰り返し単位を含有する樹脂 (A1) として、一般式 (II) で表される繰り返し単位、一般式 (III) で表される繰り返し単位及び一般式 (IV) で表される繰り返し単位を有する樹脂であってもよい。なお、この場合は、 $m = n = 0$ であってもよい。

【0031】

【化3】



40

【0032】

R_{01} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシカルボニル基を表す。

B は、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。

p は0~5の整数を表す。

50

【0033】

一般式(I1)で表される繰り返し単位におけるベンゼン環が有する置換基は、酸の作用により分解し、水酸基(アルカリ可溶性基)を生じる基(酸分解性基)であり、酸により分解し、ヒドロキシスチレン単位を生じ、当該樹脂をアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂とする。

【0034】

R_{01} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシカルボニル基を表し、好ましくは炭素数20以下である。

R_{01} におけるアルキル基またはシクロアルキル基としては、炭素数20個以下が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などである。これらの基は置換基を有していても良く、例えばアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。 C_F_3 基、アルコキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等がさらに好ましい。

R_{01} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

R_{01} におけるアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{01} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

【0035】

L_1 及び L_2 としてアルキル基は、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてシクロアルキル基は、例えば炭素数3~15個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてアリール基は、例えば炭素数6~15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

L_1 及び L_2 としてアラルキル基は、例えば、炭素数6~20であって、ベンジル基、フェニル基などが挙げられる。

【0036】

M としての2価の連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-OCO-、-COO-、または-CO_n(R_0)-、およびこれらのうちの複数を含有する連結基である。 R_0 は、水素原子またはアルキル基である。

【0037】

Q としてのアルキル基、シクロアルキル基は、上述の L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

Q としてのヘテロ原子を含んでいてもよい、脂環基もしくは芳香環基としては、上述の L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3~15である。

ヘテロ原子を含む脂環基もしくは芳香環基としては、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造(炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環)であれば、これらに限定されない。

【0038】

10

20

30

40

50

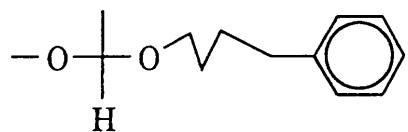
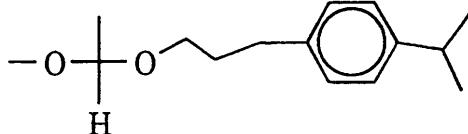
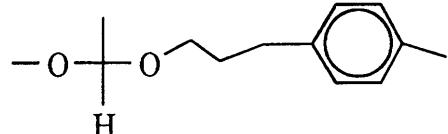
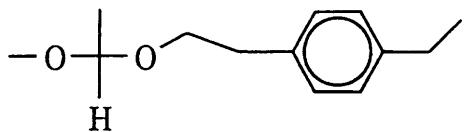
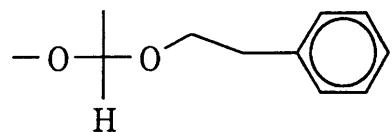
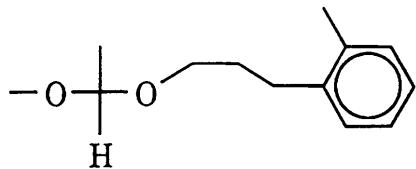
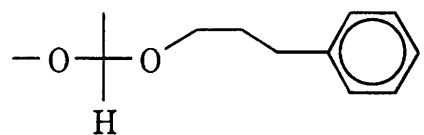
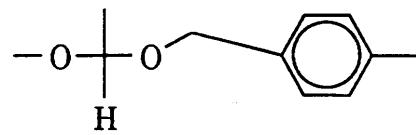
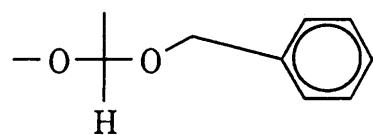
Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して形成してもよい5員または6員環としては、Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員または6員環を形成する場合が挙げられる。

【0039】

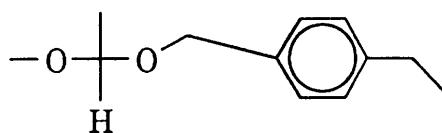
-M-Qで表される基として、炭素数1～30が好ましく、炭素数5～20がより好ましく、例えば、-OC(L₁)(L₂)O-M-Qで表される基として、以下のものが挙げられる。

【0040】

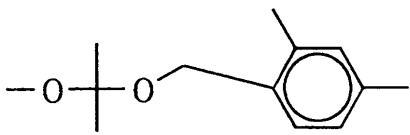
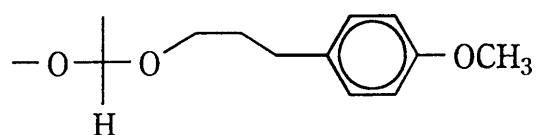
【化4】



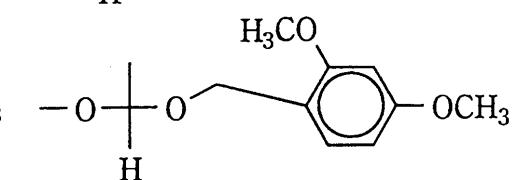
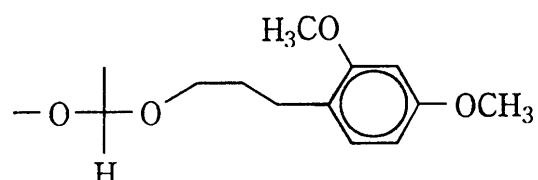
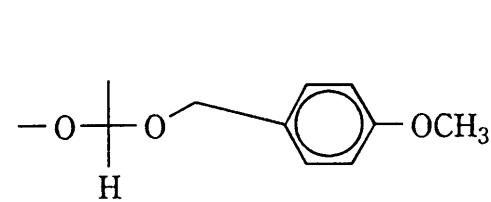
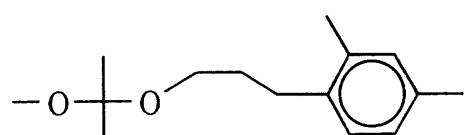
10



20



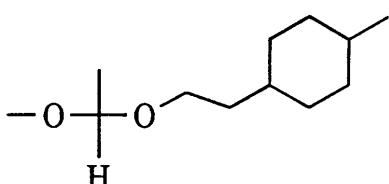
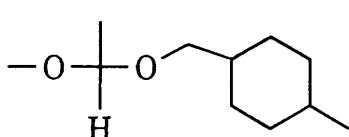
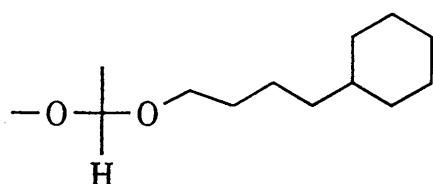
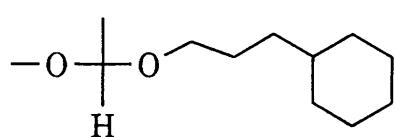
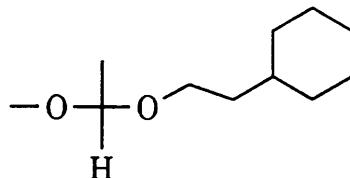
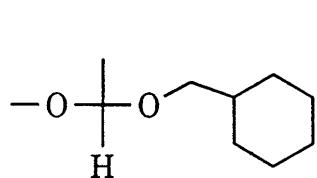
30



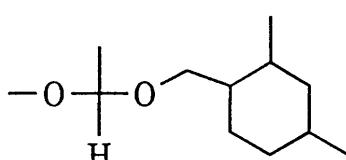
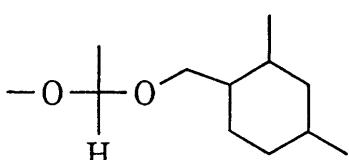
40

【0041】

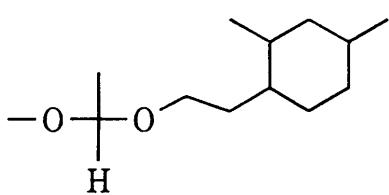
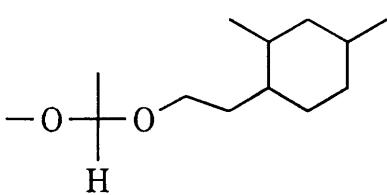
【化5】



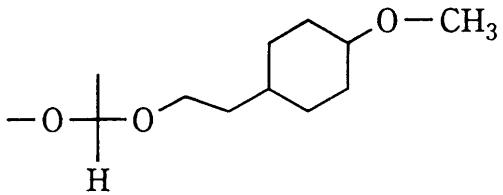
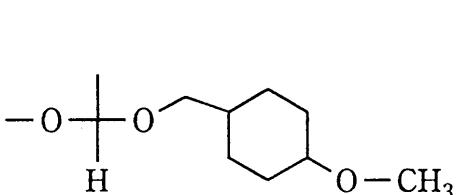
10



20



30



40

【0042】

Aとしてのアシリル基は、例えば炭素数2～8個のアシリル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

Aとしてのアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

Aとしてのアルコキシ基は、例えば炭素数1～8の上記アルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ

50

基、シクロヘキシリオキシ基等を挙げることができる。

Aとしてのアシリルオキシ基またはアルコキシカルボニル基は、上記アシリル基、アルコキシ基に対応する基を挙げることができる。

【0043】

上記各基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基として、ヒドロキシリル基、カルボキシリル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。環状構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～8）を挙げることができる。

【0044】

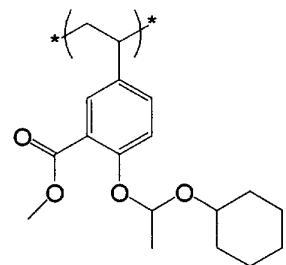
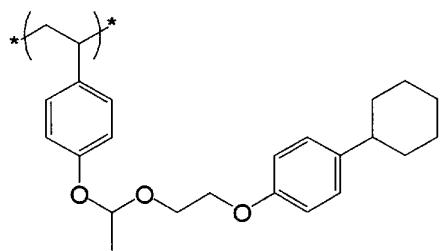
m及びnは独立に0～4の整数を表す。m及びnは、それぞれ0～2が好ましく、更に好ましくは1である。

【0045】

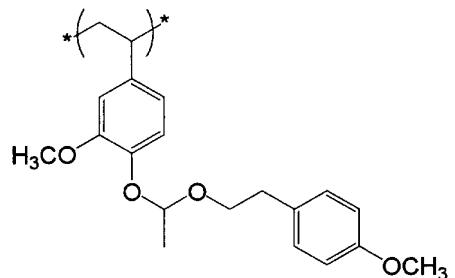
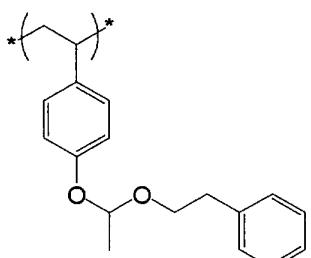
一般式（II）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

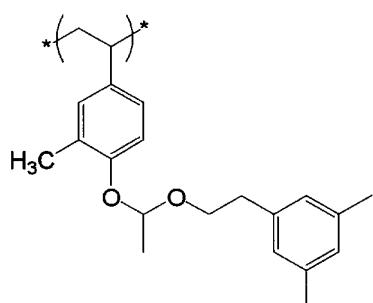
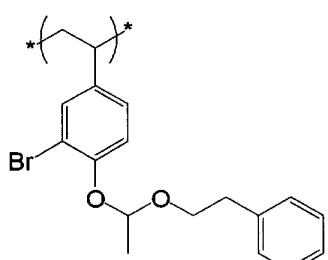
【化6】



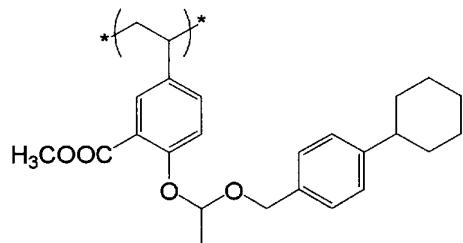
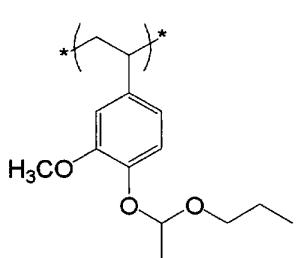
10



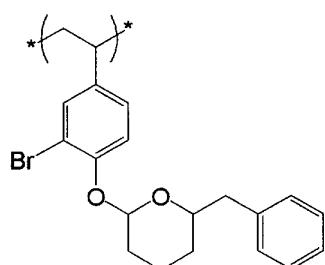
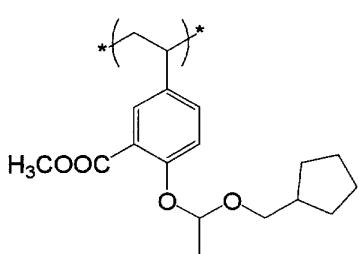
20



30

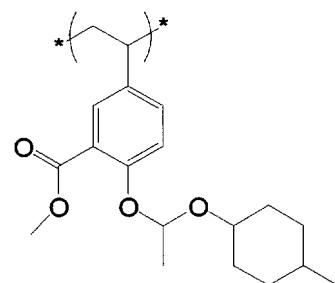
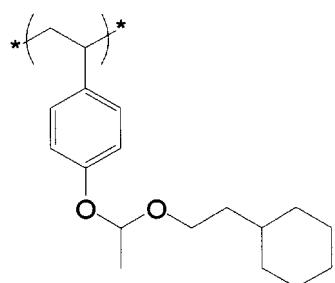


40

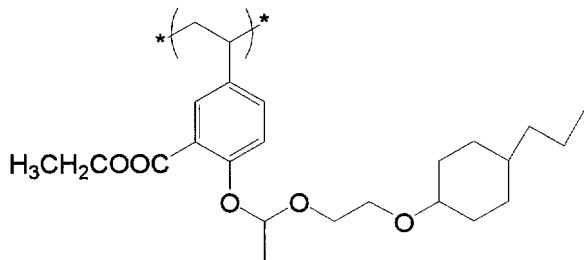
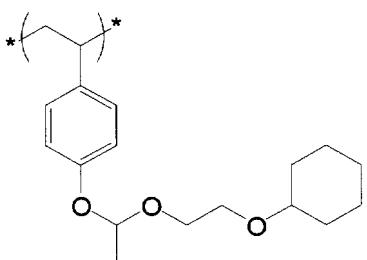


【0047】

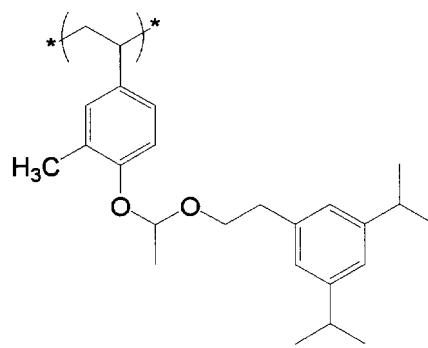
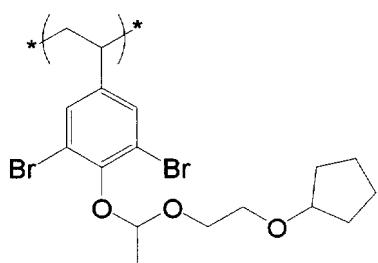
【化7】



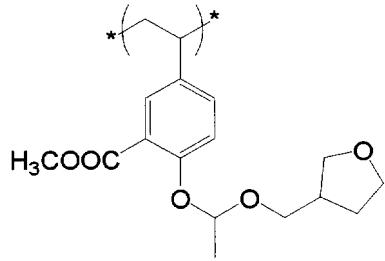
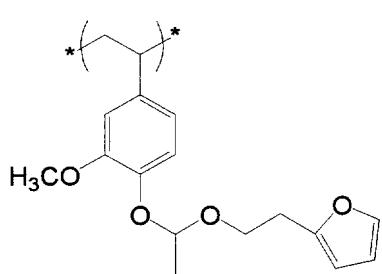
10



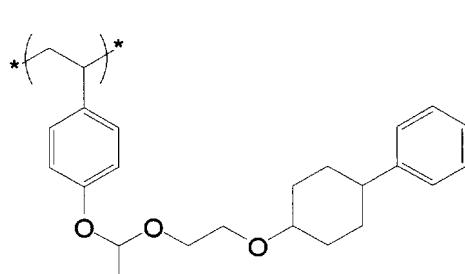
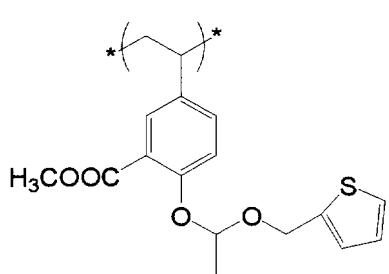
20



30



40

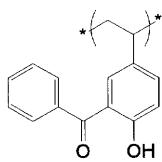
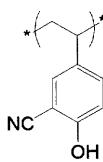
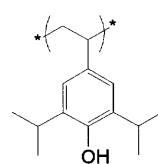
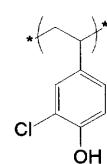
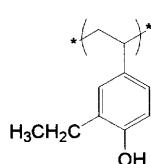
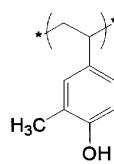
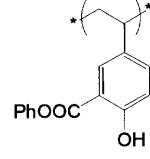
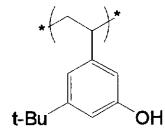
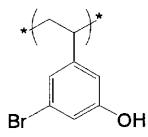
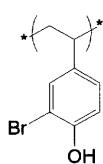
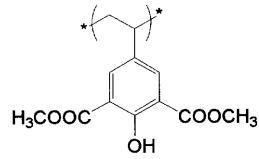
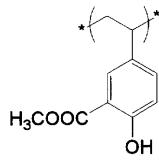
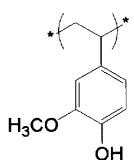
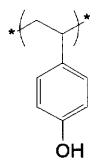


【0048】

一般式(111)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

【化8】



10

20

【0050】

一般式(IV)における R_{01} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシカルボニル基を表し、好ましくは炭素数20以下であり、前述の一般式(II)または(III)における R_{01} と同様である。

一般式(IV)におけるBとしてのアシル基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基は、一般式(II)におけるAとしての各基と同様である。

pは1~5の整数を表し、0~2が好ましく、1が更に好ましい。

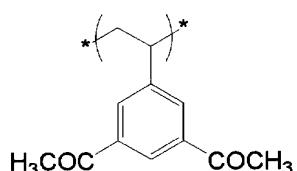
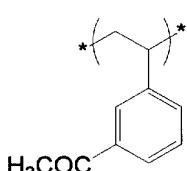
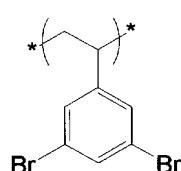
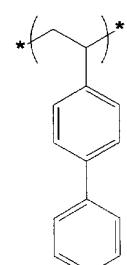
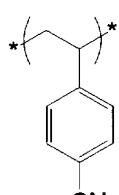
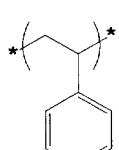
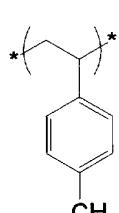
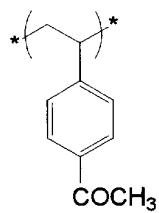
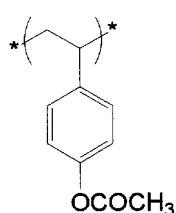
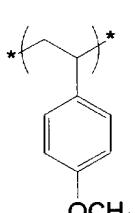
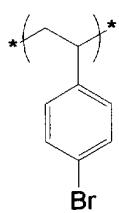
【0051】

一般式(IV)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

30

【化9】



【0053】

樹脂(A)は、一般式(V)で示される繰り返し単位を含有していてよい。

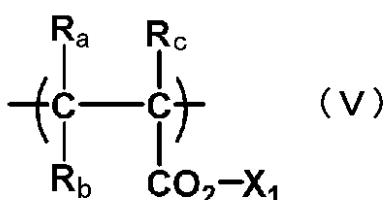
【0054】

【化10】

10

20

30



【0055】

$\text{R}_a \sim \text{R}_c$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基またはアルキル基を表す。

40

X_1 は、水素原子または有機基を表す。

【0056】

$\text{R}_a \sim \text{R}_c$ としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1~5個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基を挙げることができる。

【0057】

X_1 としての有機基は、好ましくは炭素数1~40であり、酸分解性基であっても非酸分解性基であってよい。

【0058】

非酸分解性基としては、 R_2 としての非酸分解性基における有機基と同様のものを挙げることができる。(有機基なのでハロゲン原子は含まない)

50

また、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基(但し、-O-第3級アルキルは除く)、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。

非酸分解性基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基である。

非酸分解性基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブチニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブチニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。アルコキシ基としては、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-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。

【0059】

X_1 の酸分解性基の有機基としては、例えば、-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})、-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})、-CO-O-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})を挙げることができる。

R_{11a}~R_{13a}は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。R_{14a}およびR_{15a}は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。R_{16a}は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。尚、R_{11a}、R_{12a}、R_{13a}のうちの2つ、またはR_{14a}、R_{15a}、R_{16a}のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

なお、 X_1 には、酸分解性基を有する基を変性により導入することもできる。このようにして、酸分解性基を導入した X_1 は、例えば、以下のようになる。

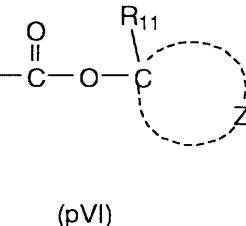
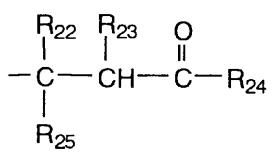
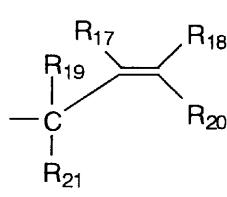
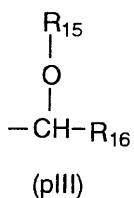
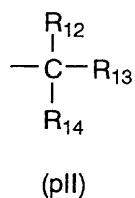
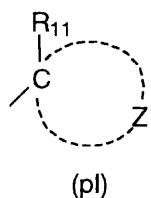
-[C(R_{17a})(R_{18a})]_p-CO-O-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})R_{17a}およびR_{18a}は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。pは1~4の整数である。

【0060】

X_1 としての有機基は、脂環式、芳香環式、有橋脂環式から選ばれる少なくとも1つの環状構造を有する酸分解性基であることが好ましく、芳香族基(特にフェニル基)を含む構造、又は下記一般式(pI)~(pVII)で表される脂環式又は有橋脂環式構造を含む構造であることが好ましい。

【0061】

【化11】



10

【0062】

式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

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

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

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

【0063】

30

一般式(pI)～(pV)において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシルオキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0064】

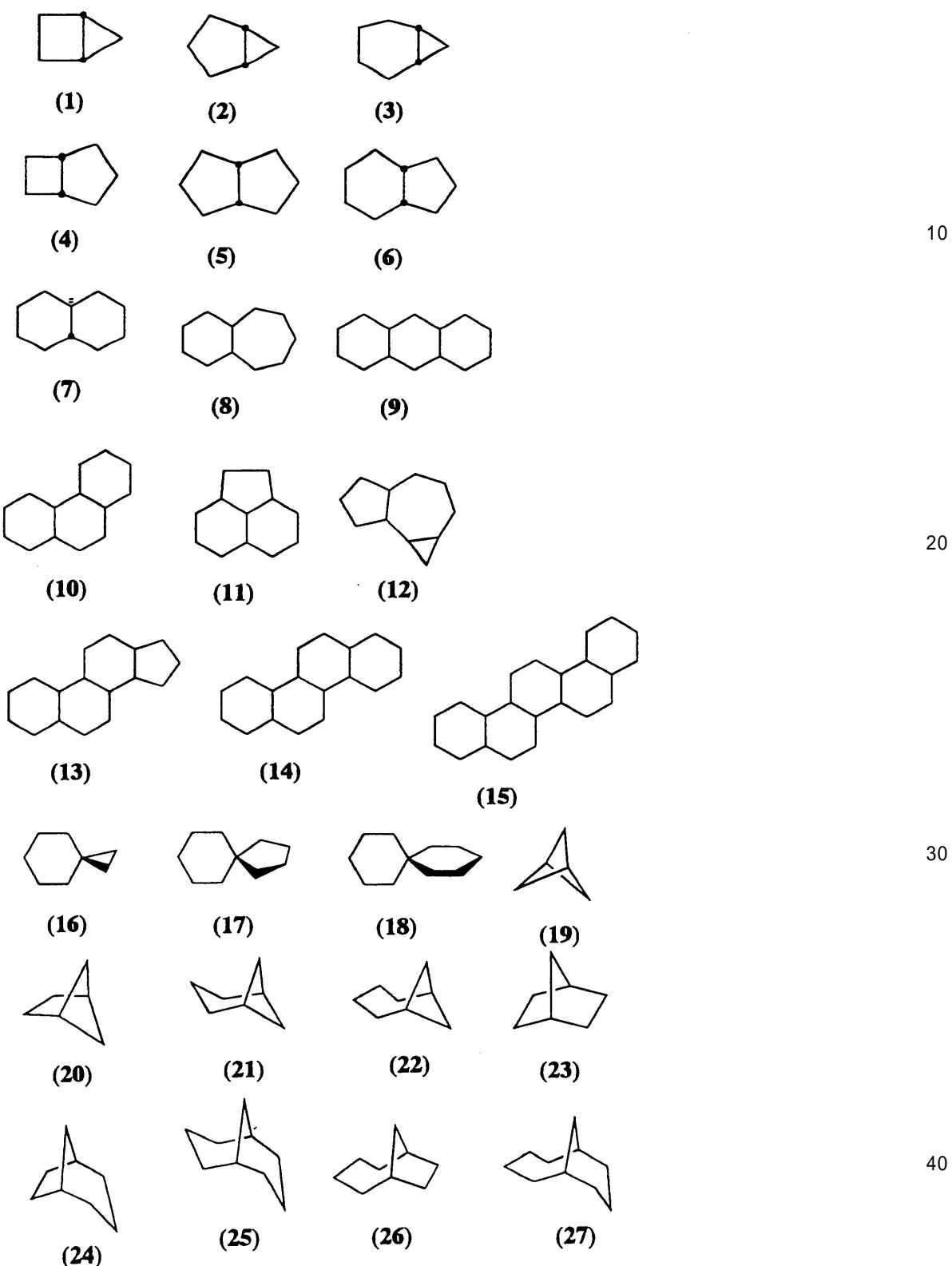
40

R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

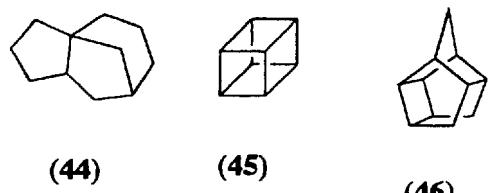
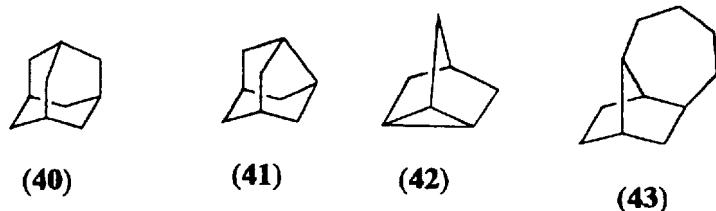
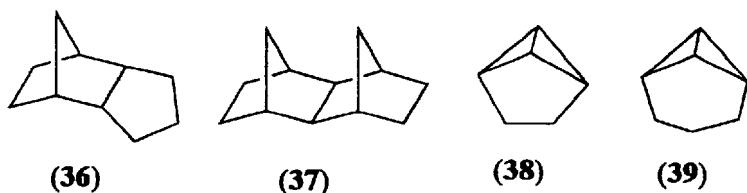
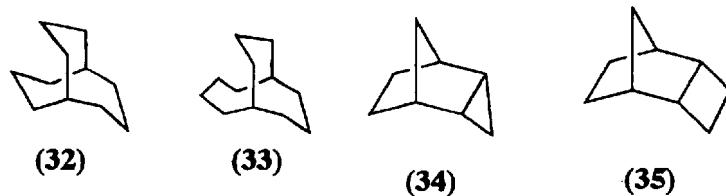
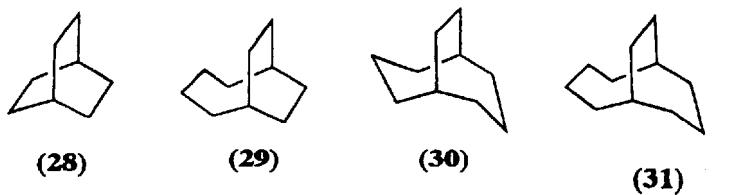
【0065】

【化12】



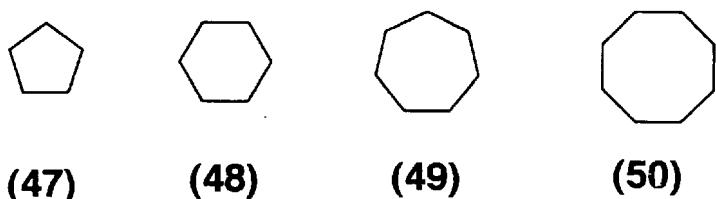
【0066】

【化13】



【0067】

【化14】



【0068】

本発明においては、上記脂環式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、デカリン残基、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ことができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0069】

脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、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

10

20

30

40

50

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基が挙げられる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

また、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基は、更に置換基を有してもよく、このような置換基としては、例えば、炭素数1～4のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等)、ヒドロキシ基、オキソ基、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数2～5)、アルキルカルボニルオキシ基基(好ましくは炭素数2～5)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～5)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)等を挙げができる。

10

【0070】

また、樹脂(A)は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基(-C(CF₃)₂OH)が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよいし、膜質向上のためにアルキルアクリレートやアルキルメタクリレートのような疎水性の他の重合性モノマーが共重合されてもよい。

【0071】

一般式(II)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは5～60モル%、より好ましくは10～50モル%、特に好ましくは10～40モル%である。

20

一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは40～90モル%、より好ましくは45～80モル%、特に好ましくは50～75モル%である。

【0072】

一般式(IV)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは5～50モル%、より好ましくは10～40モル%、特に好ましくは15～30モル%である。

一般式(V)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは0～30モル%、より好ましくは0～20モル%、特に好ましくは0～10モル%である。

30

【0073】

水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基などアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは1～99モル%、より好ましくは3～95モル%、特に好ましくは5～90モル%である。

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、好ましくは3～95モル%、より好ましくは5～90モル%、特に好ましくは10～85モル%である。

【0074】

樹脂の合成は、欧州特許254853号、特開平2-258500号、3-223860号、4-251259号に記載されているような、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解しうる基の前駆体を反応させる方法、もしくは、酸で分解しうる基を有するモノマーを種々のモノマーと共に重合する方法など公知の合成法により合成することができる。

40

【0075】

樹脂(A1)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、5000以下が好ましく、より好ましくは1,000～5,000、更に好ましくは1,500～4,000であり、特に好ましくは、2,000～3,000である。

樹脂(A1)の分散度(M_w/M_n)は、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.05～2.0であり、更により好ましくは1.1～1.7である。

【0076】

また、樹脂(A1)は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

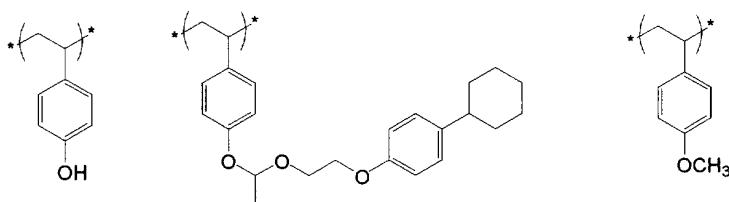
50

【0077】

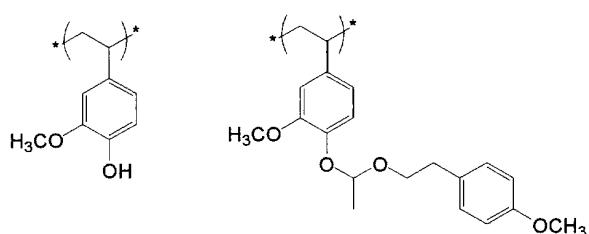
樹脂(A1)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0078】

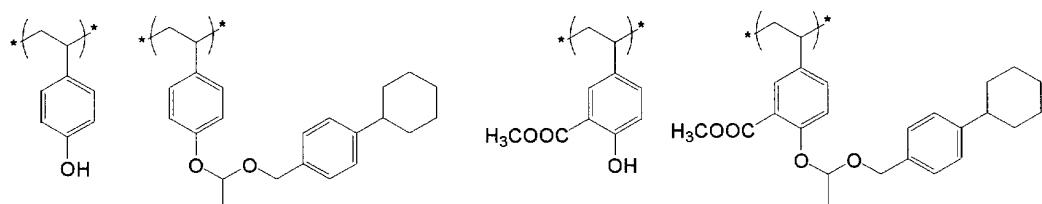
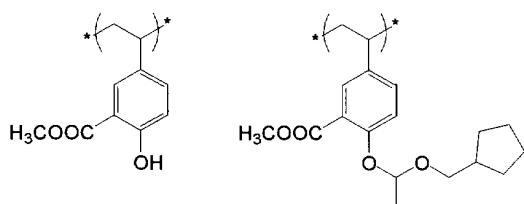
【化15】



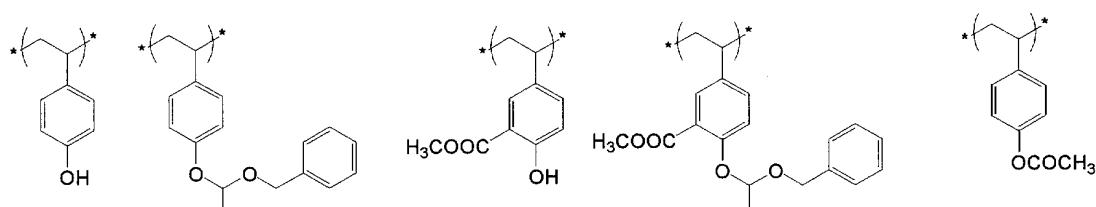
10



20



30



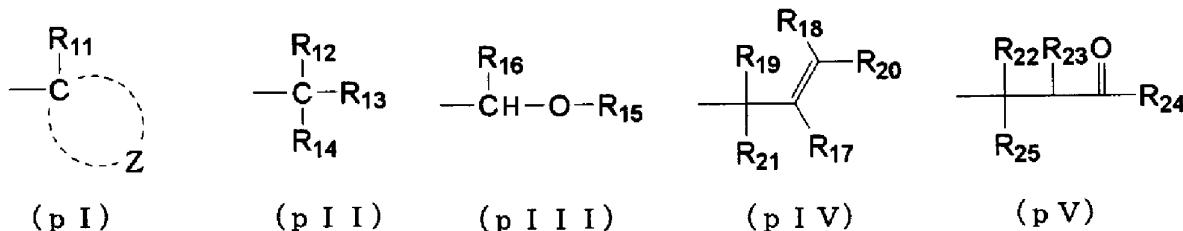
40

【0079】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(A2)（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式(pI)～一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(IIIA-B)で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を有する樹脂であることが好ましい。

【0080】

【化16】



【0081】

10

一般式 (p I) ~ (p V) 中、

R_{11} は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又は sec-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

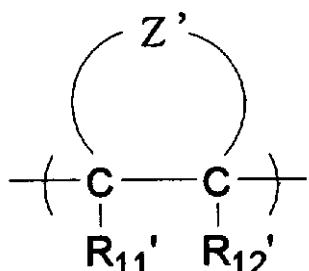
R_{12} ~ R_{16} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 R_{12} ~ R_{14} の内の少なくとも 1 つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかはシクロアルキル基を表す。

R_{17} ~ R_{21} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 R_{17} ~ R_{21} の内の少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{22} ~ R_{25} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 R_{22} ~ R_{25} の内の少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0082】

【化17】



(I I - A B)

【0083】

30

一般式 (I I - A B) 中、

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

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

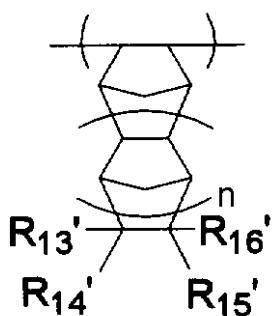
【0084】

40

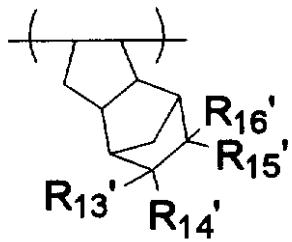
また、上記一般式 (I I - A B) は、下記一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) であることが更に好ましい。

【0085】

【化18】



(II-AB1)



(II-AB2)

10

【0086】

一般式(II-AB1)、(II-AB2)中、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、-COO_H、-COOR₅、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R_{17'}、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

20

ここで、 R_5 は、アルキル基、シクロアルキル基又はラクトン構造を有する基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NHSO₂-又は-NHSO₂NH-を表す。

A'は、単結合又は2価の連結基を表す。

R_{17}' は、-COOH、-COOR₅、-CN、水酸基、アルコキシ基、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆又はラクトン構造を有する基を表す。

20

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

nは、0又は1を表す。

【0087】

一般式(pI)～(pV)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、例えば、メチル基、エチル基、ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

30

【0088】

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

【0089】

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

40

【0090】

これらのアルキル基、シクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、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)が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカ

50

ルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【0091】

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

【0092】

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式 (p I) ~ (p V) で表される構造で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式 (p I) ~ (p V) で表される構造で置換された構造である。

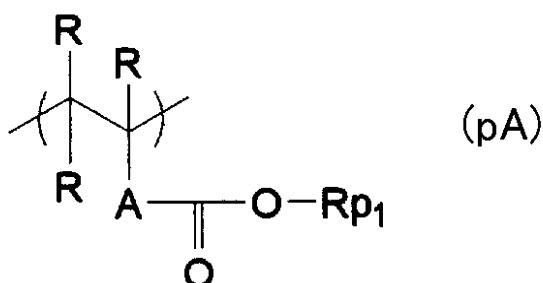
10

【0093】

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

【0094】

【化19】



20

【0095】

一般式 (p A) に於いて、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっていてもよい。

A は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

30

R p 1 は、上記一般式 (p I) ~ (p V) のいずれかの基を表す。

【0096】

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

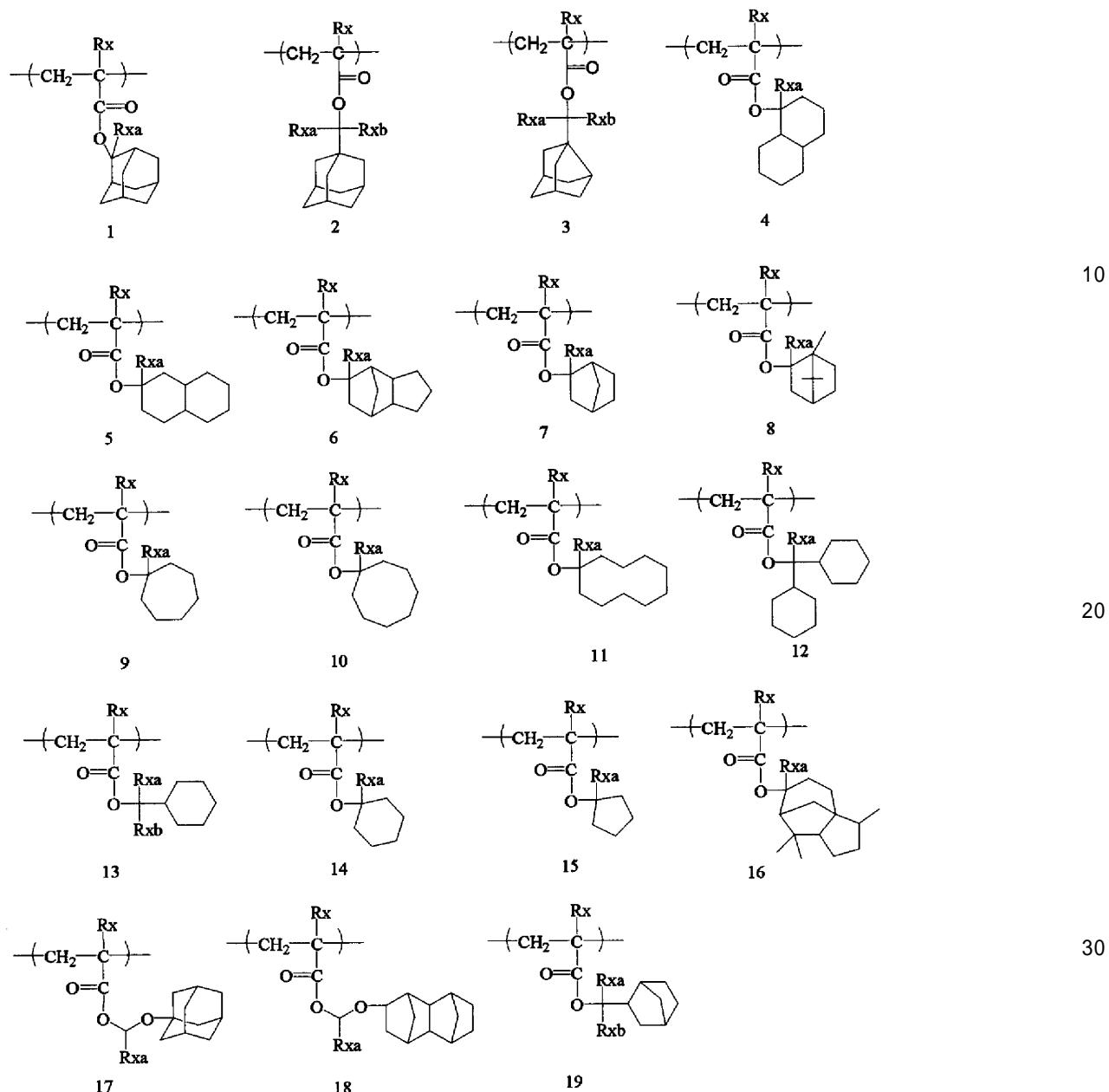
【0097】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位の具体例を示す。

【0098】

40

【化20】



【0099】

上記各構造式に於いて、Rxは、H、CH₃、CF₃又はCH₂OHを表し、Rx a及びRx bは、各々独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0100】

一般式(I I - A B)に於ける、R₁₁'、R₁₂'のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0101】

R₁₁'、R₁₂'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状又は分岐状の、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

【0102】

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

【0103】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式(p I) ~ (p V I)に於ける R_{12} ~ R_{25} のシクロアルキル基と同様のものが挙げられる。

【0104】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式(I I - A B 1)又は(I I - A B 2)中の R_{13}' ~ R_{16}' を挙げることができる。

【0105】

樹脂(A 2)においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(p I) ~ 一般式(p V)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(I I - A B)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に有することができる。10

【0106】

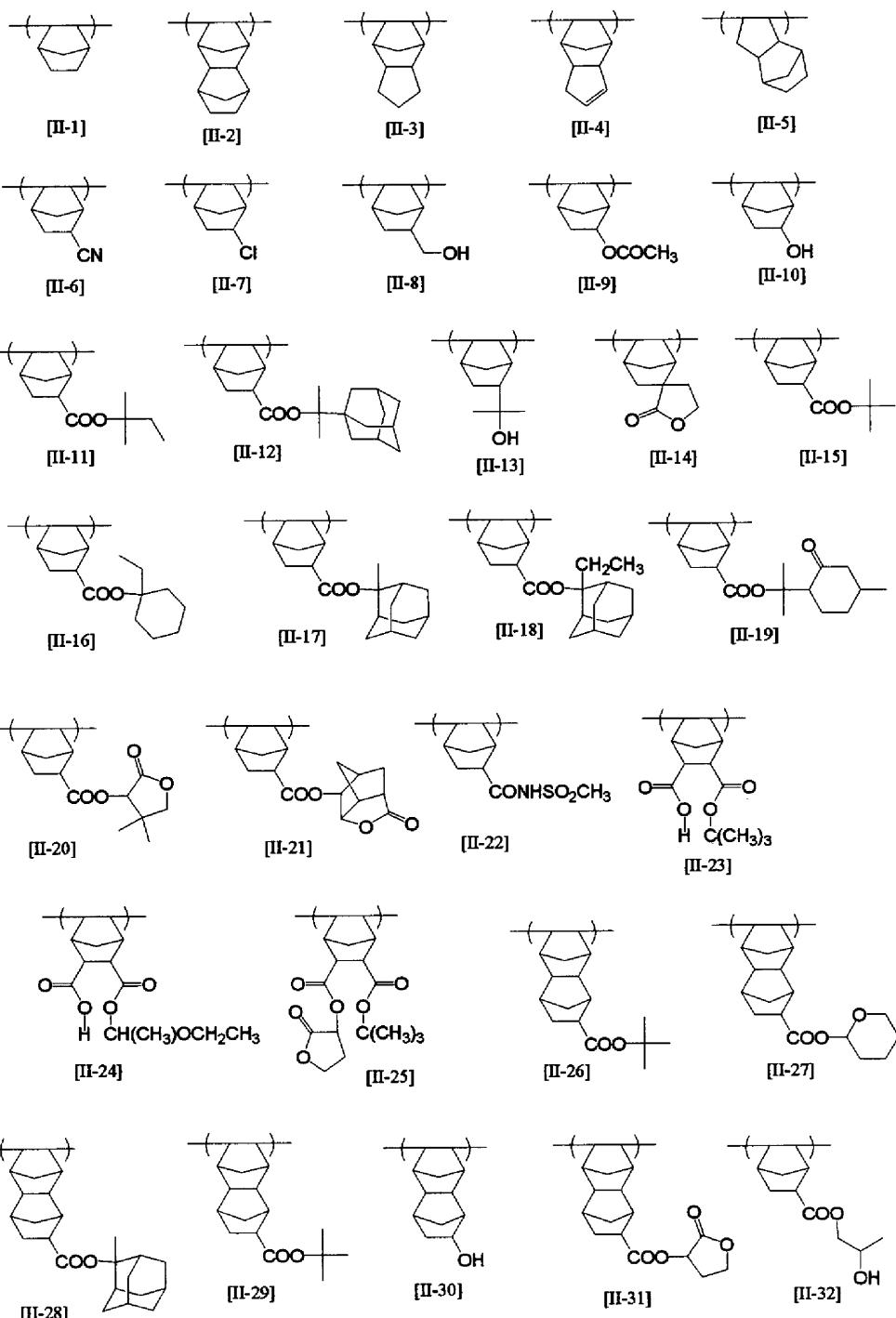
上記一般式(I I - A B 1)又は一般式(I I - A B 2)における R_{13}' ~ R_{16}' の各種置換基は、上記一般式(I I - A B)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなり得る。

【0107】

上記一般式(I I - A B 1)又は一般式(I I - A B 2)で表される繰り返し単位として、下記具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。

【0108】

【化21】



【0109】

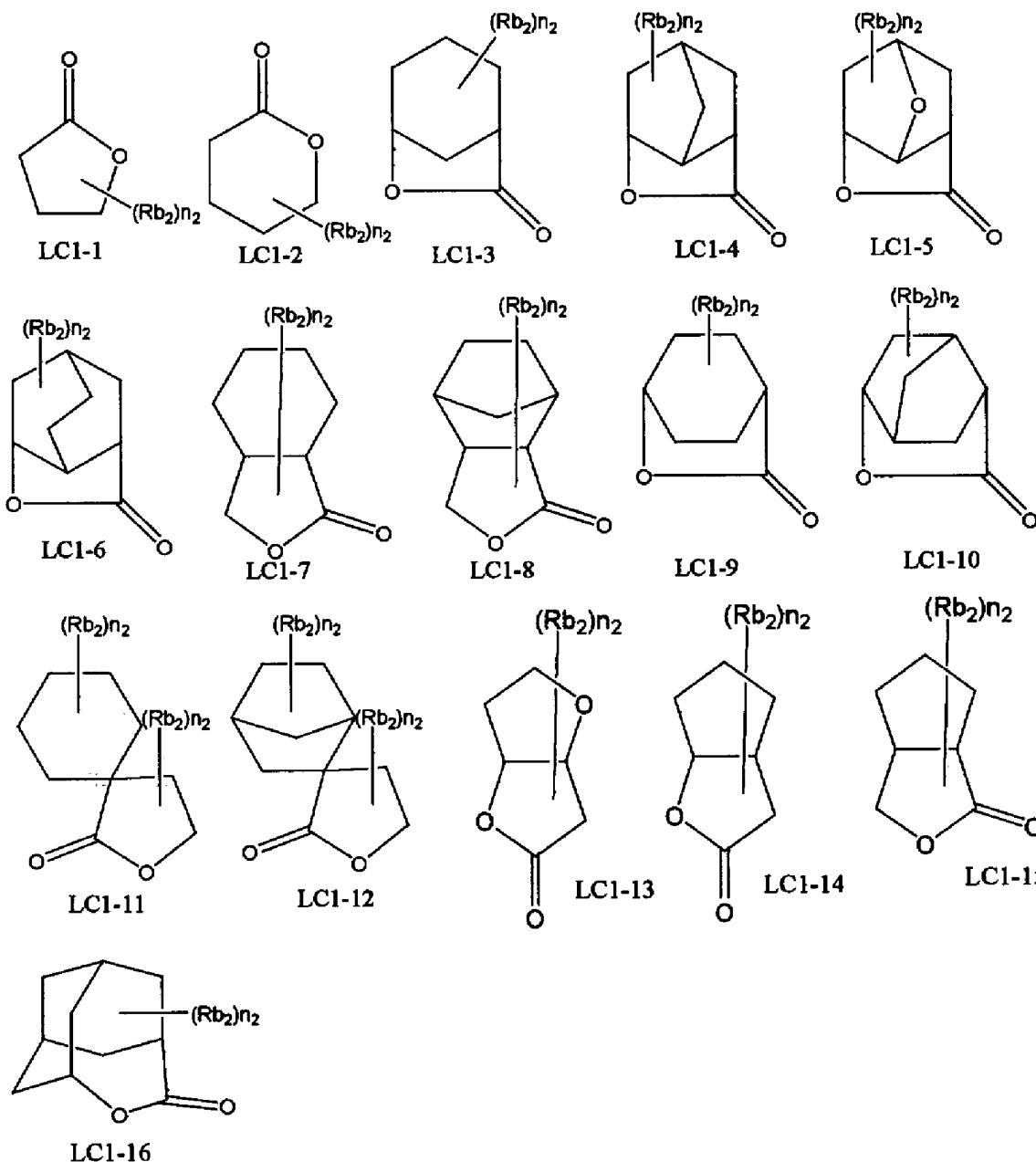
樹脂(A2)は、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1·BR>|6)、(LC1-13)、(LC1-14)であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

40

50

【0110】

【化22】



【0111】

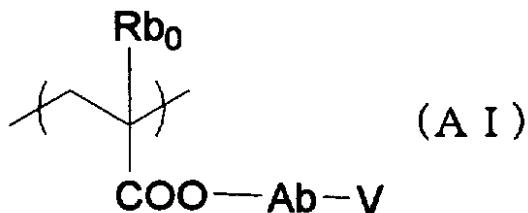
ラクトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していないてもよい。好みの置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。 n_2 が、2 以上の整数の時、複数存在する Rb_2 は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

【0112】

一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A B 1) 又は (II-A B 2) 中の R_{13}' ~ R_{16}' の内の少なくとも 1 つが一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を有するもの (例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0113】

【化23】



10

【0114】

一般式(A I)中、 Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Rb_0 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。 Rb_0 のアルキル基は、置換基を有していてもよい。 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、例えば、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0115】

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 は水素原子、メチル基が好ましい。

20

【0116】

Abは、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、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、単結合又は $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基である。

Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又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、シクロヘキシル残基、アダマンチル残基、ノルボルニル残基である。

【0117】

Vは、一般式(LC1-1)～(LC1-16)のうちのいずれかで示される基を表す。

30

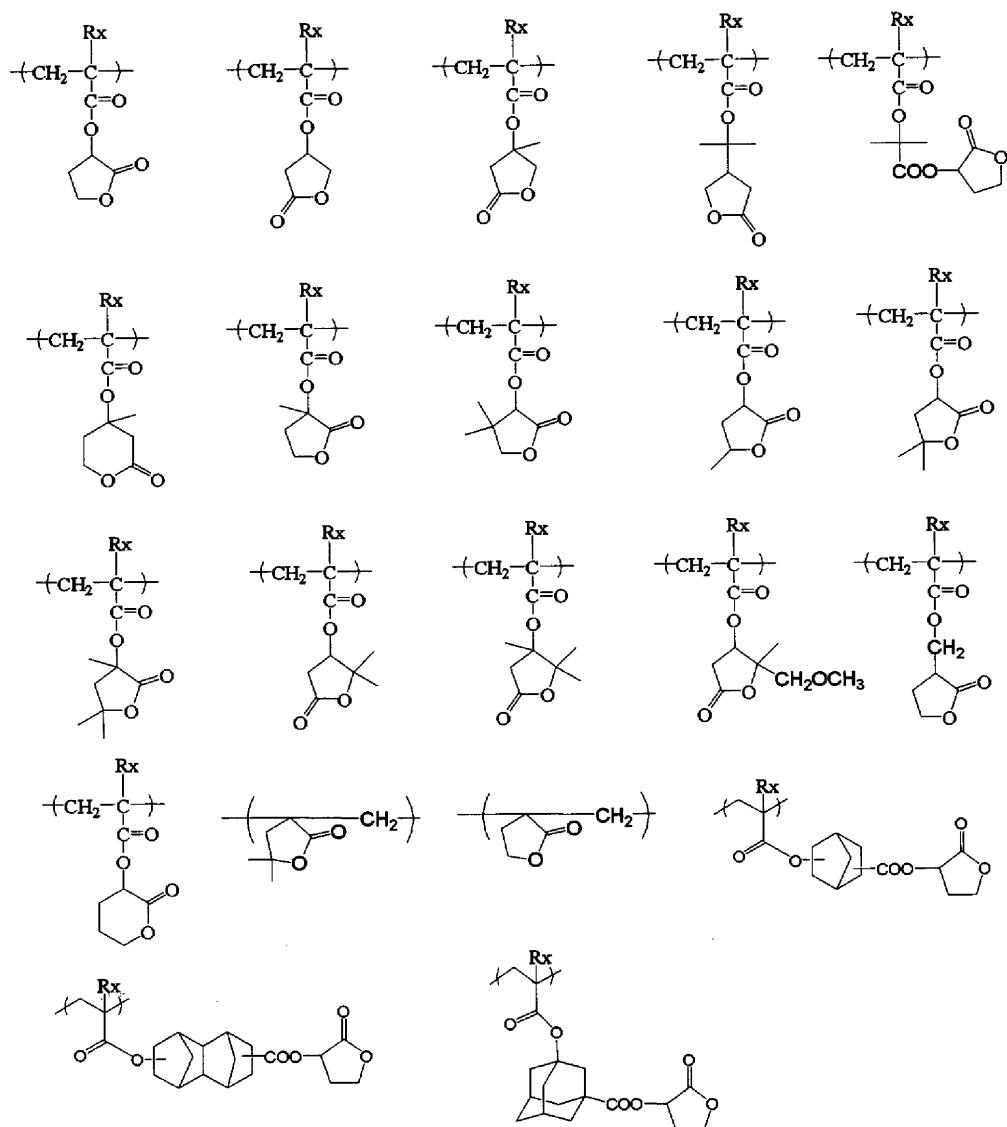
【0118】

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

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以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

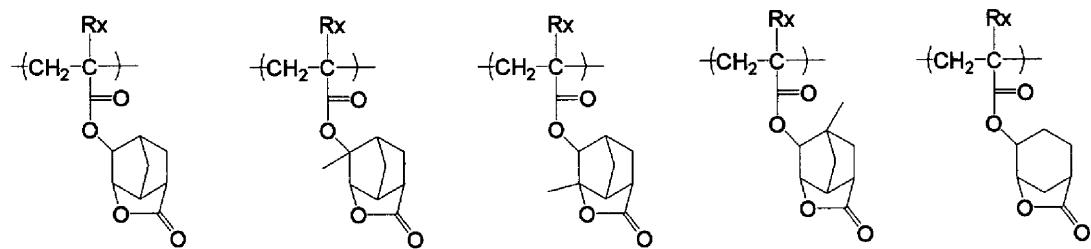
【0119】

【化24】

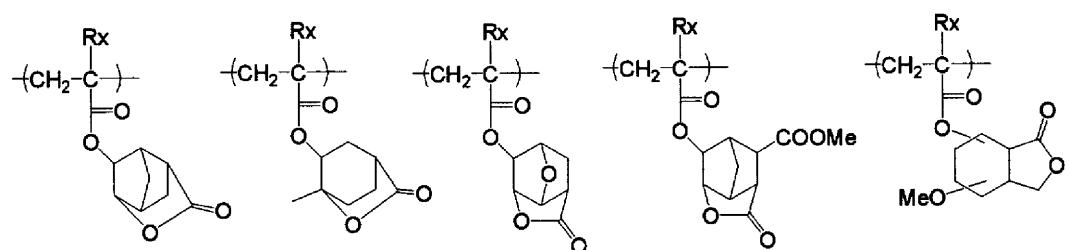
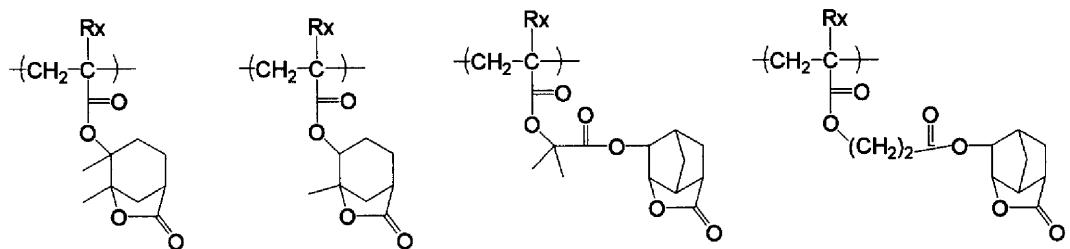
(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

【0120】

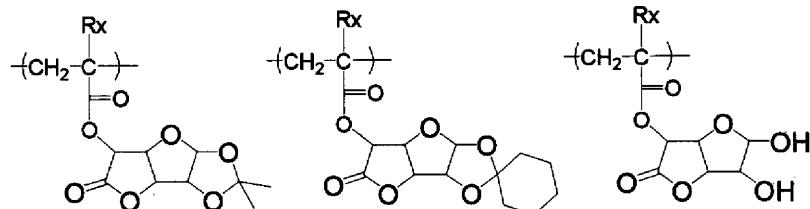
【化25】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10



20

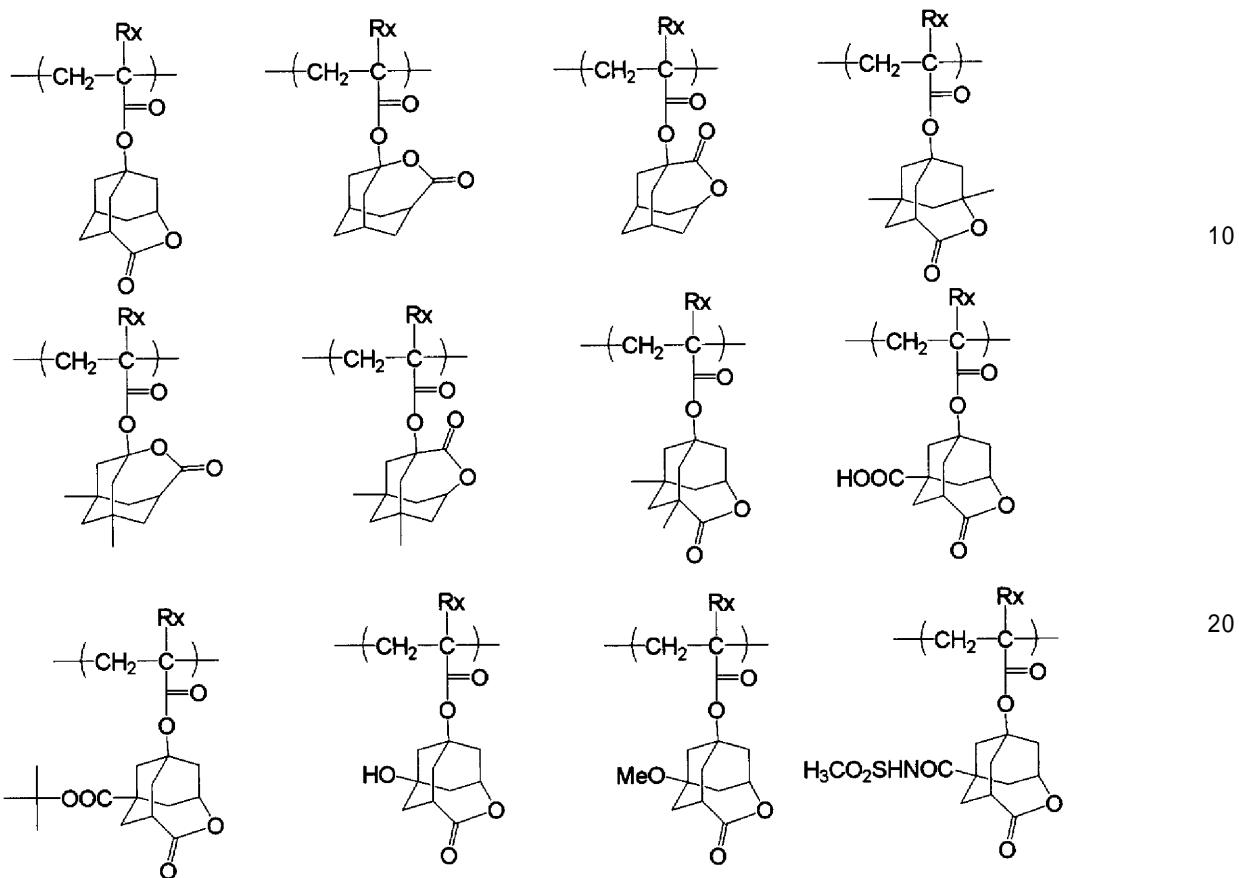


30

【0121】

【化 2 6】

(式中R x はH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



【 0 1 2 2 】

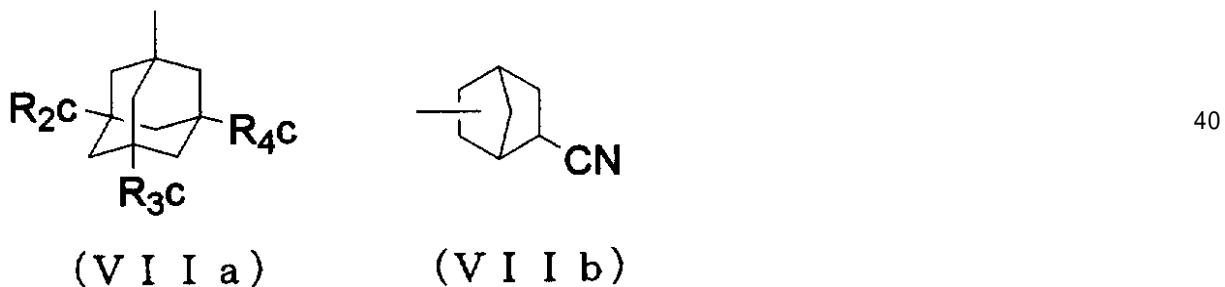
樹脂（A2）は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

ここで、極性基としての水酸基は、アルコール性水酸基を形成する。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、例えば、下記一般式（VIIa）又は（VIIb）で表される構造を挙げることができる。

【 0 1 2 3 】

【化 2 7】



【 0 1 2 4 】

一般式 (VIIa) 中、 $R_2C \sim R_4C$ 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り、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。

[0 1 2 5]

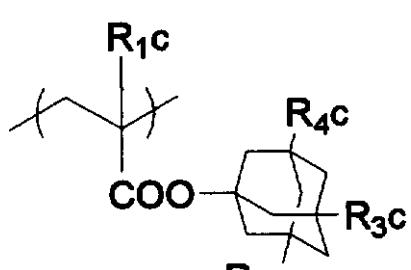
一般式 (VIIa) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【 0 1 2 6 】

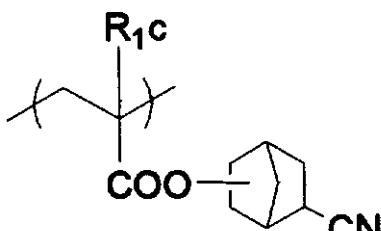
一般式 (VIIa) 又は (VIIb) で表される基を有する繰り返し単位としては、前記一般式 (II - A B 1) 又は (II - A B 2) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ の内の少なくとも 1 つが、上記一般式 (VIIa) 又は (VIIb) で表される基を有するもの (例えば - CO OR₅ の R_5 が、一般式 (VIIa) 又は (VIIb) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AIIa) 又は (AIIb) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 1 2 7 】

【化 2 8】



(A I I a)



(A I I b)

[0 1 2 8]

一般式 (A I I a)、(A I I b) 中、R₁cは、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

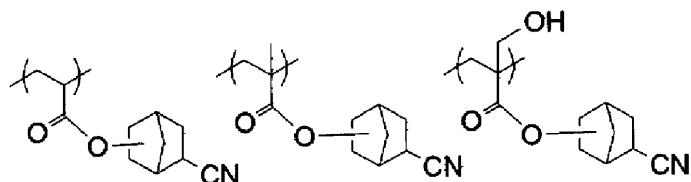
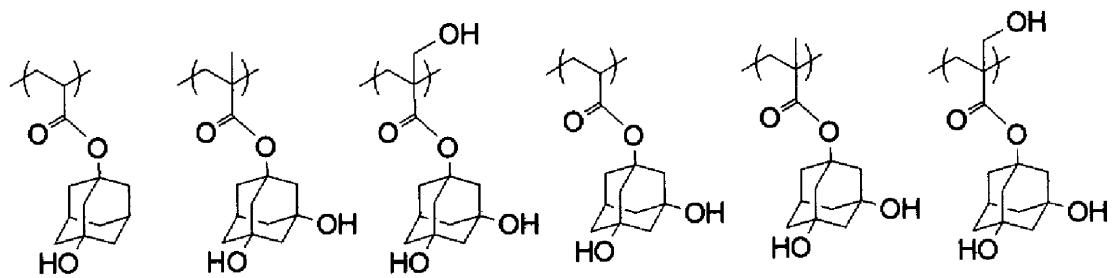
$R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (VIIa) に於ける $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0 1 2 9]

一般式 (A I I a) 又は (A I I b) で表される極性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。

[0 1 3 0]

【化 2 9】

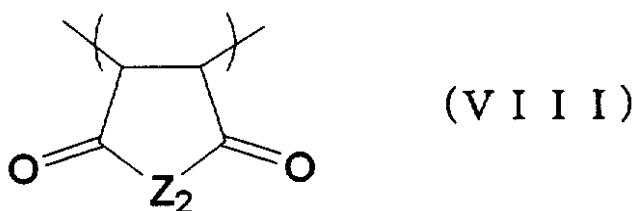


【 0 1 3 1 】

樹脂 (A2) は、下記一般式 (VII) で表される繰り返し単位を有してもよい。

【 0 1 3 2 】

【化30】



10

【0133】

一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、-O- 又は -N(R_{41})- を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は-OSO₂- R_{42} を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）等で置換されていてもよい。

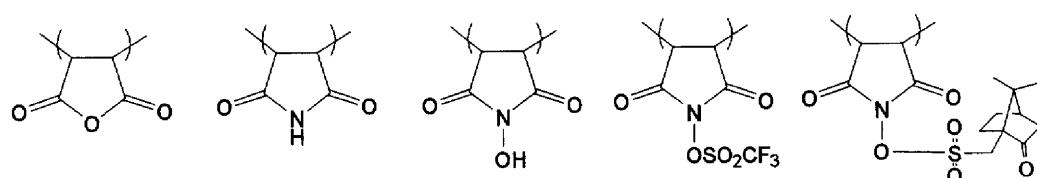
【0134】

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

【0135】

【化31】

20



【0136】

樹脂 (A2) は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。これを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。カルボキシル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カルボキシル基が結合している繰り返し単位、或いは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位のいずれも好ましく、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。最も好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

30

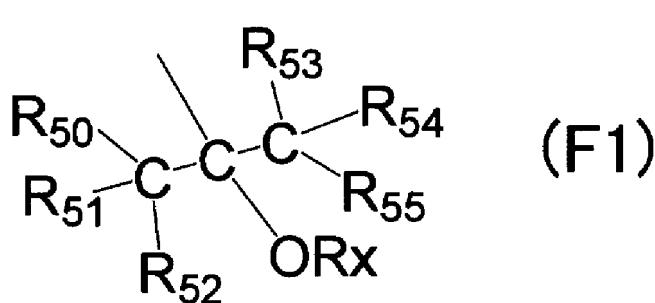
【0137】

樹脂 (A2) は、下記一般式 (F1) で表される基を 1 ~ 3 個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

【0138】

【化32】

40



【0139】

50

一般式 (F 1) 中、R₅₀ ~ R₅₅ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₀ ~ R₅₅ の内、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を表す。

R_x は、水素原子または有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）を表す。

【0140】

R₅₀ ~ R₅₅ のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

R₅₀ ~ R₅₅ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

10

【0141】

R_x が表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1 - アルコキシエチル基が好ましい。

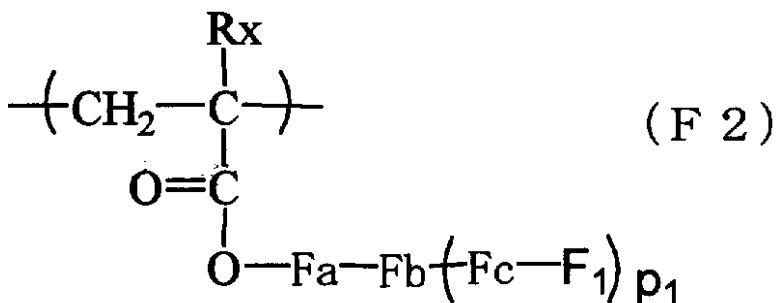
【0142】

一般式 (F 1) で表される基を有する繰り返し単位として、好ましくは、下記一般式 (F 2) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0143】

【化 3 3】

20



30

【0144】

一般式 (F 2) 中、R_x は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。R_x 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。

F_a は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合である。

F_b は、単環または多環の環状炭化水素基を表す。

F_c は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合又はメチレン基である。

F₁ は、一般式 (F 1) で表される基を表す。

p₁ は、1 ~ 3 を表す。

40

【0145】

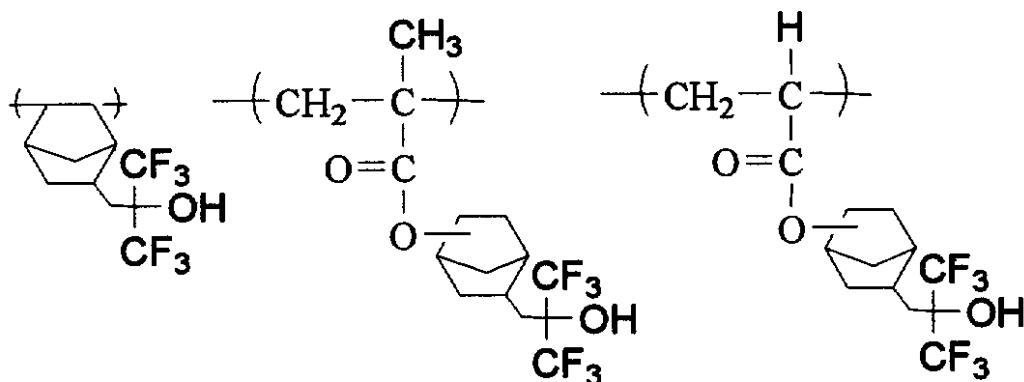
F_b に於ける環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基が好ましい。

【0146】

以下、一般式 (F 1) の構造を有する繰り返し単位の具体例を示す。

【0147】

【化34】



10

【0148】

樹脂(A2)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッキ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。

【0149】

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ができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0150】

これにより、樹脂(A2)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) ドライエッキング耐性、

等の微調整が可能となる。

30

【0151】

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。

【0152】

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に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。

【0153】

樹脂(A2)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キ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。

40

【0154】

樹脂(A2)の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの(側鎖型)。好ましくは(pI)~(pV)の構造を有する(メタ)アクリレートによる繰り返し単位を有するもの。

(2) 一般式(II-A B)で表される繰り返し単位を有するもの(主鎖型)。但し、(2)においては、例えば、更に以下のものが挙げられる。

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

50

【0155】

樹脂(A2)中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0156】

樹脂(A2)中、一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中25~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

【0157】

樹脂(A2)中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。 10

【0158】

樹脂(A2)中、ラクトン基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~70モル%が好ましく、より好ましくは20~60モル%、更に好ましくは25~60モル%である。

樹脂(A2)中、極性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の含有量は、全繰り返し構造単位中1~40モル%が好ましく、より好ましくは5~30モル%、更に好ましくは5~20モル%である。 20

【0159】

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

【0160】

樹脂(A2)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、繰り返し単位のすべてがアクリレート、メタクリレート/アクリレート混合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。 30

【0161】

より好ましくは一般式(pI)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を25~50%、上記ラクトン構造を有する繰り返し単位を25~50%、上記極性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を5~30%有する3元共重合ポリマー、または更に、カルボキシル基、あるいは一般式(F1)で表される構造を有する繰り返し単位を5~20%有する4元共重合ポリマーである。

【0162】

樹脂(A2)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、シクロヘキサンの本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感光性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。 40 50

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

反応温度は、通常100～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

10

【0163】

樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）は、溶解コントラスト、未露光部の膜減り防止、樹脂自体のアルカリに対する溶解速度などの観点から、それぞれ1,500～3,500の範囲であり、好ましくは2,000～3,000の範囲である。分散度（M_w/M_n）は、1.5以下であることが好ましく、より好ましくは1.4以下、特に好ましくは、1.3以下である。

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

【0164】

本発明のポリマーは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれの方法を用いても重合することが出来るが、共重合反応制御の観点からラジカル重合法が好ましい。また分子量、分子量分布制御の観点からリビングラジカル重合法を用いることが更にこのましく、具体的にはニトロキシド化合物、原子移動重合法系、RAFT剤から選ばれる化合物とラジカル重合開始剤（アゾ系、過酸化物系）とを併用する方法が挙げられる。モノマーと重合開始剤との比率、重合温度、重合時間等を制御することにより本発明の低分子量樹脂を得ることができる。酸分解性保護基の導入は、酸分解性保護基をもつモノマーを共重合する方法、フェノール性水酸基等のアルカリ可溶性水酸基もしくはカルボキシル基を持つ樹脂に対して保護基を導入する方法のいずれでも可能である。

20

【0165】

本発明のポジ型感光性組成物において、本発明に係わる（A）成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.9質量%が好ましく、より好ましくは50～99質量%、更により好ましくは80～96質量%である。

30

【0166】

〔2〕活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（B）

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）として、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を含有し、好ましくは更に活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物を含有する。

【0167】

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

40

【0168】

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

【0169】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、

50

獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

〔 0 1 7 0 〕

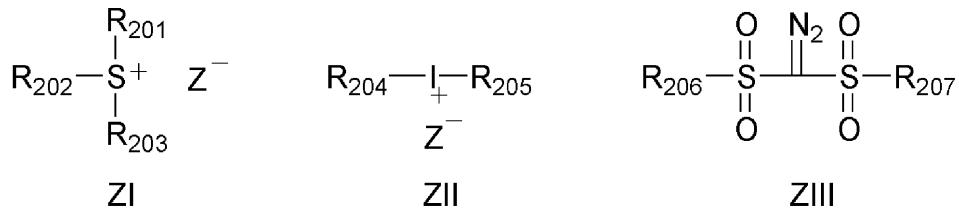
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【 0 1 7 1 】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の内で好ましい化合物として、下記一般式 (Z I)、(Z I I)、(Z I I I) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 7 2 】

【化 3 5】



【 0 1 7 3 】

上記一般式 (Z I) において、

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

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

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

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【 0 1 7 4 】

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

【 0 1 7 5 】

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

【 0 1 7 6 】

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

【 0 1 7 7 】

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

【 0 1 7 8 】

脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、

ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

【0179】

芳香族スルホ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。

【0180】

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

【0181】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

【0182】

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

【0183】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0184】

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

【0185】

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ができる。

【0186】

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

【0187】

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

【0188】

Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の1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

10

20

30

40

50

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

【0189】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、後述する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)における対応する基を挙げることができる。

10

【0190】

尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物の R_{201} ~ R_{203} の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の R_{201} ~ R_{203} の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0191】

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

【0192】

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

20

【0193】

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

【0194】

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

30

【0195】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基(ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基(フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基(チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げることができる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

40

【0196】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1~15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3~15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0197】

50

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

【0198】

10

次に、化合物 (Z I - 2) について説明する。

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

【0199】

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

【0200】

20

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

【0201】

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

【0202】

30

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

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

【0203】

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

【0204】

40

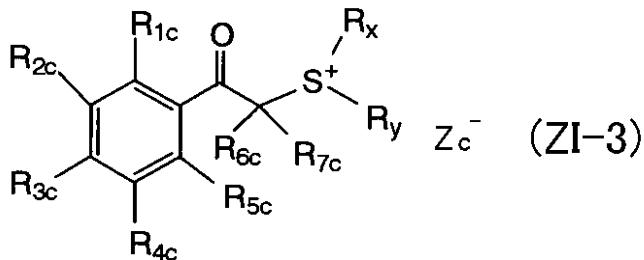
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0205】

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

【0206】

【化36】



【0207】

10

一般式 (ZI-3) に於いて、

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

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

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

【0208】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

20

【0209】

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

【0210】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

30

【0211】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基 (例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基) を挙げることができる。

【0212】

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

40

【0213】

R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ おけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができ、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【0214】

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

【0215】

50

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる。

【0216】

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

【0217】

一般式 (ZII)、(ZIII) 中、

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

【0218】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、インドール残基 (インドールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基 (ベンゾフランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基 (ベンゾチオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基) 等を挙げることができる。

【0219】

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

【0220】

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

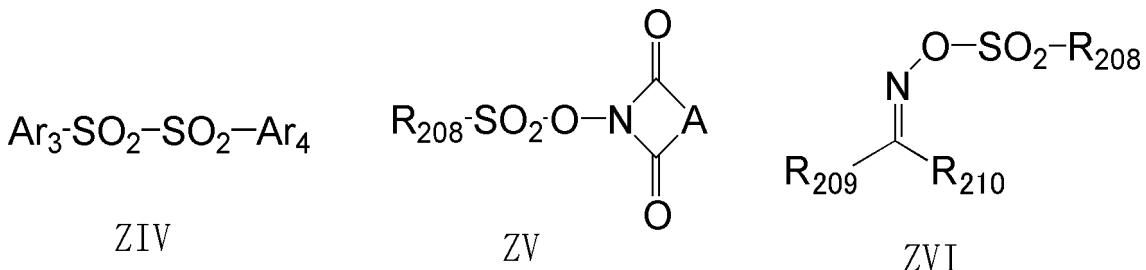
【0221】

Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (ZI) 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。

【0222】

使用することができる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、更に、下記一般式 (ZIV)、(ZV)、(ZVI) で表される化合物を挙げることができる。

【化37】



【0223】

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

10

20

30

40

50

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。

【0224】

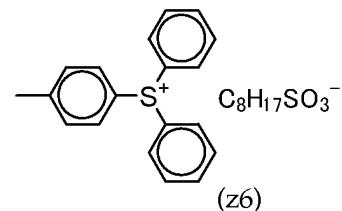
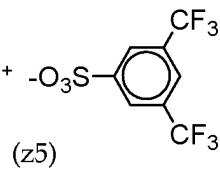
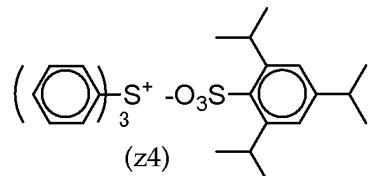
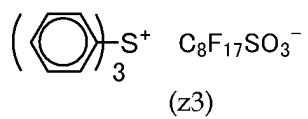
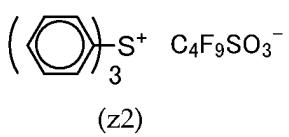
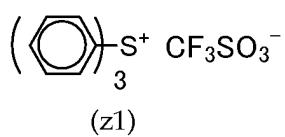
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の内でより好ましくは、一般式(ZI)~($ZIII$)で表される化合物である。

また、活性光線又は放射線の放射により酸を発生する化合物として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは1価のパフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸又はフッ素置換イミド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸の pK_a が $pK_a = -1$ 以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。10

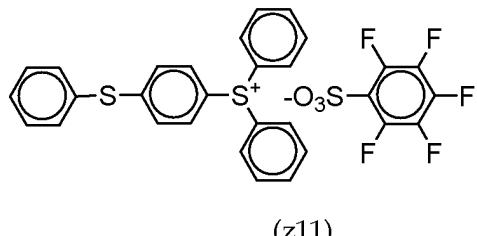
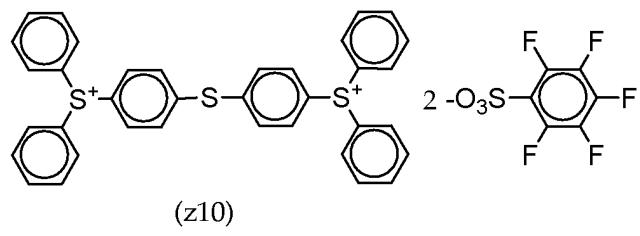
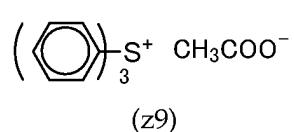
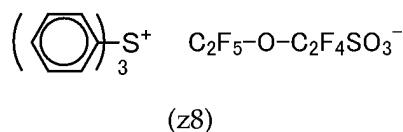
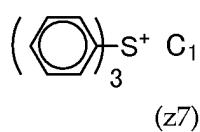
【0225】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

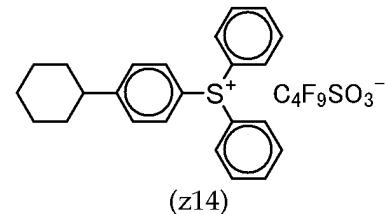
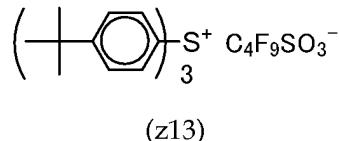
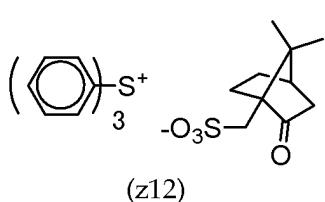
【化38】



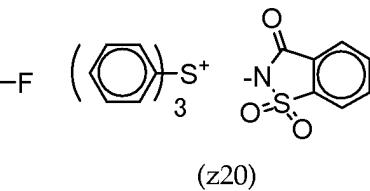
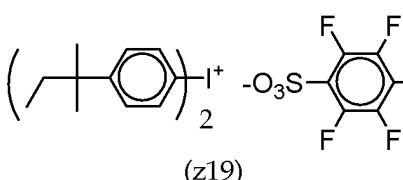
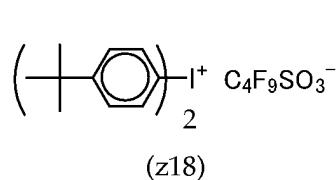
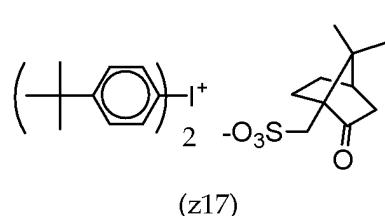
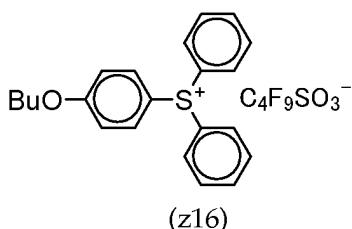
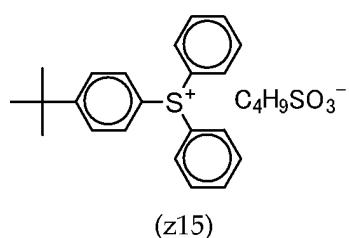
10



20

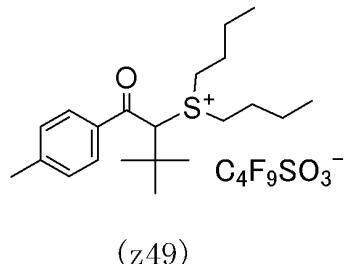
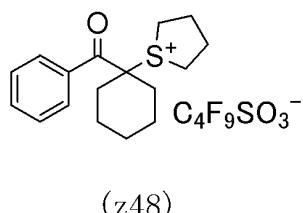
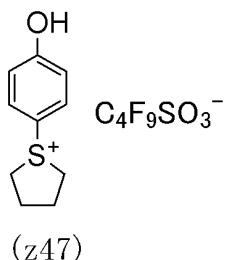
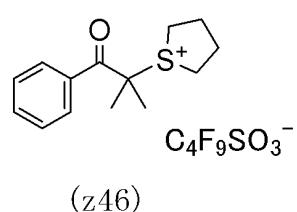
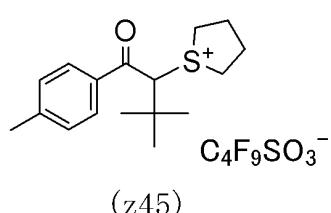
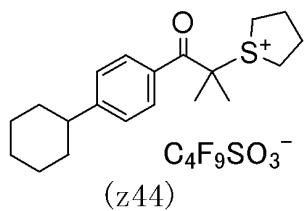


30

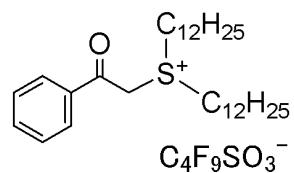
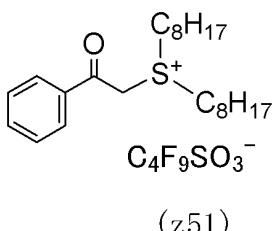
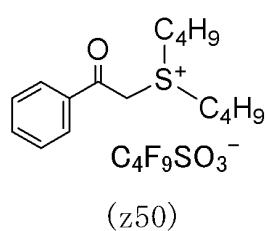


40

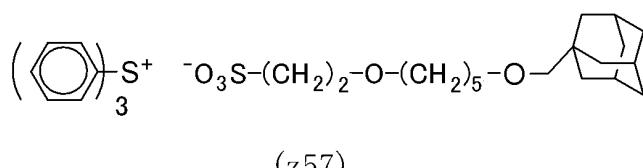
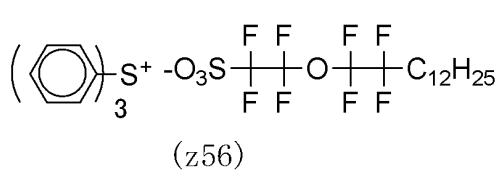
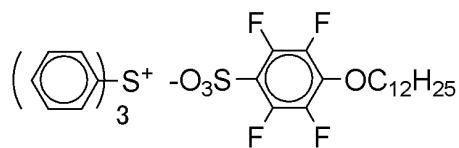
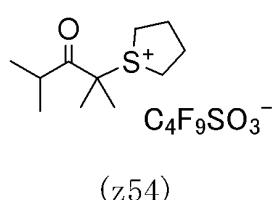
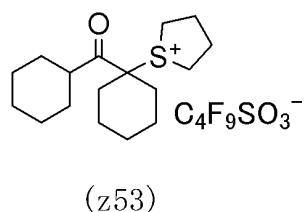
【化40】



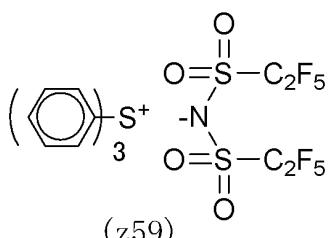
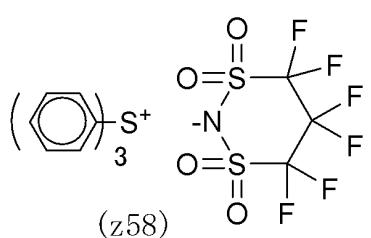
10



20



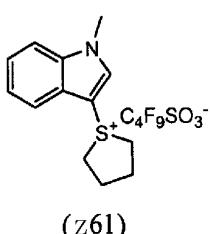
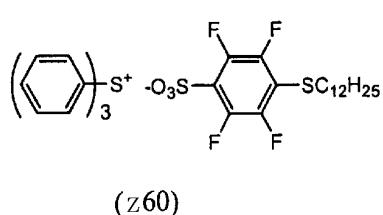
30



40

【0227】

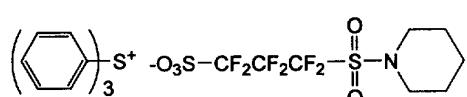
【化41】



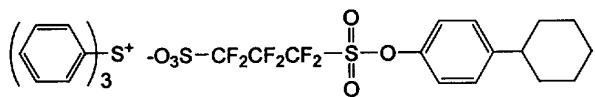
50

【0228】

【化42】



(z62)

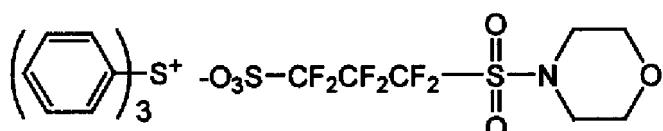


(z63)

【0229】

【化43】

10

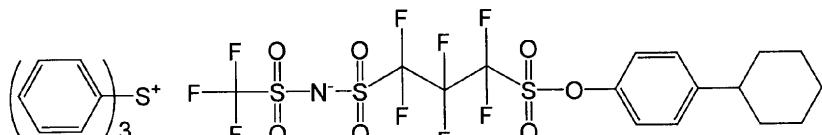


(z64)

【0230】

【化44】

20

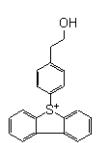


(z65)

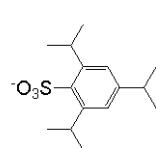
【0231】

【化45】

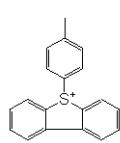
30



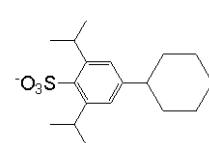
(z66)



(z67)



(z68)



(z69)

【0232】

酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。2種以上を組み合わせて使用する際には、水素原子を除く全原子数が2以上異なる2種の有機酸を発生する化合物を組み合わせることが好ましい。

40

酸発生剤の組成物中の含量は、レジスト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。

【0233】

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、「(D)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう。

(D)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300

50

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

【 0 2 3 4 】

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

10

【 0 2 3 5 】

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、一般的に3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

【 0 2 3 6 】

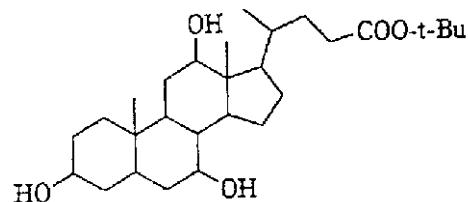
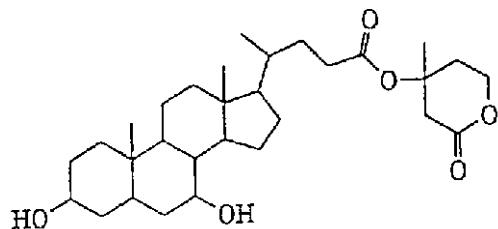
溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

【 0 2 3 7 】

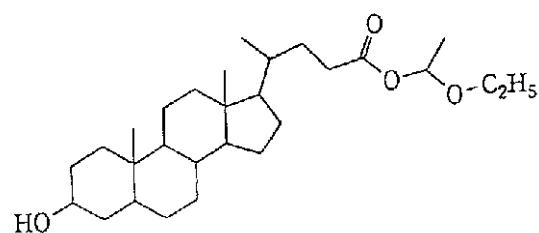
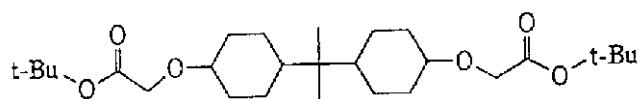
以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 2 3 8 】

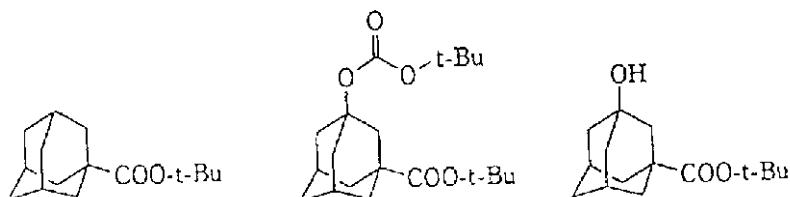
【化46】



10



20



30

【0239】

塩基性化合物

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

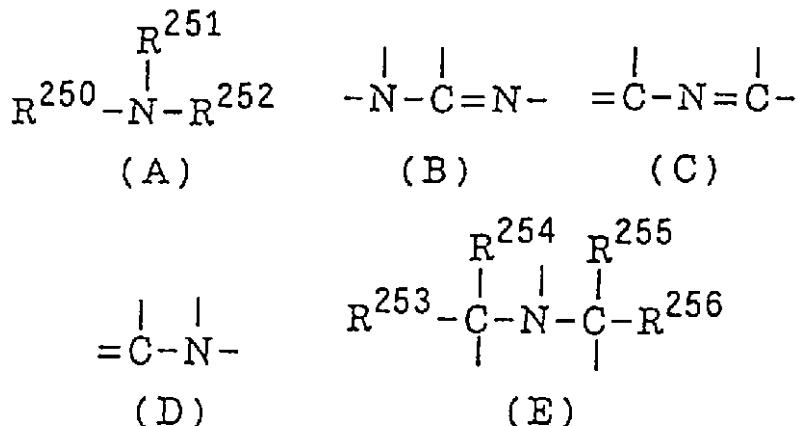
【0240】

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

【0241】

40

【化47】



10

【0242】

ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、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（好ましくは炭素数6～20）であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

これらは置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基又は炭素数3～20のアミノシクロアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基又は炭素数3～20のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0243】

式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～6）を示す。

【0244】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジンを挙げることができ、置換基を有していてもよい。更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、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。

【0245】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーキロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、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

30

40

50

アニリン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

【0246】

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から選ばれる少なくとも1種類の含窒素化合物を挙げることができる。

【0247】

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、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アミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1~20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、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(好ましくは炭素数6~12)が窒素原子に結合していてもよい。

また、アミン化合物は、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オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-もしくは-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0248】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、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アンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1~20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、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(好ましくは炭素数6~12)が窒素原子に結合していてもよい。

アンモニウム塩化合物は、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オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-もしくは-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、プロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1~20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1~20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1~6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、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、i-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1~6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0249】

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とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。

【0250】

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。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オキシエチレン基(-CH₂CH₂-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-もしくは-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0251】

スルホン酸エステル基を有するアミン化合物、スルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物に於ける、スルホン酸エステル基としては、アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキル基スルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルのいずれであっても良く、アルキルスルホン酸エステルの場合にアルキル基は炭素数1～20、シクロアルキルスルホン酸エステルの場合にシクロアルキル基は炭素数3～20、アリールスルホン酸エステルの場合にアリール基は炭素数6～12が好ましい。アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルは置換基を有してもよく、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

【0252】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。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オキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-もしくは-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0253】

フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

【0254】

これらの塩基性化合物は、単独あるいは2種以上で用いられる。但し(B)成分の使用量が0.05質量%以上の場合、塩基性物質は用いても用いなくてもよい。塩基性化合物を用いる場合、その使用量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001～1.0質量%、好ましくは0.01～5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で1.0質量%以下が好ましい。

【0255】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

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

10

20

30

40

50

【0256】

本発明の感光性組成物がフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤とを含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

【0257】

これらのフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

10

【0258】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

20

【0259】

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

【0260】

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

30

40

【0261】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、C₆F₁₃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、C₆F₁₃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)との共重合体、C₈F₁₇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、C₈F₁₇基を

50

有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

【0262】

フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の使用量は、感光性組成物の全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0263】

溶剤

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。該レジスト組成物は冷蔵、室温等で保存され、保存期間内で性能変化がないことが必要であるが、感度変動する問題を抱えていた。これに対して、固形分濃度を2.5から4.5%に調整することで感度変動を著しく抑制できることを見出した。これは全く予見できない効果であった。固形分濃度はさらに好ましくは3.0から4.0%である。

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

本発明においては、プロピレングリコールモノメチルエーテルまた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用いることが好ましく、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを併用することが好ましい。併用溶剤する際の比率(質量比)は、好ましくは10/90~95/5、より好ましくは20/80~80/20である。

【0264】

(Ia)ケトン系溶剤

本発明において使用される溶剤として、少なくとも1つのケトン構造を有する溶剤も好ましい。

ケトン構造を有する溶剤としては、鎖状ケトン溶剤、環状ケトン溶剤が挙げられ、合計炭素数5~8の化合物が塗布性が良好で好ましい。

鎖状ケトン溶剤としては、例えば、2-ヘプタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられ、好ましくは2-ヘプタノンである。

環状ケトン溶剤としては、例えば、シクロペントノン、3-メチル-2-シクロペントノン、シクロヘキサン、2-メチルシクロヘキサン、2,6-ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、イソホロン等挙げられ、好ましくはシクロヘキサン、シクロヘプタノンである。

【0265】

溶剤はケトン構造を有する溶剤単独、もしくは他の溶剤との混合溶剤として用いることが好ましい。混合する溶剤(併用溶剤)としてはプロピ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、乳酸アルキル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、アルコキシプロピオン酸アルキル、ラクトン化合物等を挙げることができる。

プロピ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アセテート等を挙げることができる。

乳酸アルキルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

プロピ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等を挙げることができる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

【0266】

好ましい併用溶剤としては、プロピ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、乳酸アルキル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを挙げることができる。より好ましい併用溶剤としては、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挙げることができる。

10

【0267】

ケトン系溶剤と併用溶剤とを混合することにより、基板密着性、現像性、D.O.F.等が改善される。

ケトン系溶剤と上記併用溶剤の比率(質量比)は、好ましくは10/90~95/5、より好ましくは20/80~80/20、更に好ましくは30/70~70/30である。

【0268】

また、膜厚均一性や現像欠陥性能を高める観点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の沸点200℃以上の高沸点溶剤を混合してもよい。

20

これら高沸点溶剤の添加量は、全溶剤中の通常0.1~1.5質量%であり、好ましくは0.5~1.0質量%であり、更に好ましくは1~5質量%である。

【0269】

本発明の感光性組成物は、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30~100nmで使用されることが好ましい。

感光性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ます。

【0270】

その他の添加剤

30

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

【0271】

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

【0272】

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

40

【0273】

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4-12293号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

【0274】

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

50

【0275】

本発明においては、上記フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪族エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル類等のノニオン系界面活性剤を挙げることができる。

【0276】

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

【0277】

10

パターン形成方法

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

【0278】

例えば、感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、感光性膜を形成する。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。

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

活性光線又は放射線の照射時に感光性膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体を満たして露光（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。

20

【0279】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト下層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0280】

レジストの下層として用いられる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。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

30

【0281】

また、有機反射防止膜として、ブ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、シブレー社製の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

【0282】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、ITO基板、石英／酸化クロム被覆基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、レジスト膜を形成し、次にX線、電子線、EUV光などの活性光線又は放射線を照射し、加熱、現像、リソフ、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0283】

レジスト組成物を塗布する際はスピンドルコートにより行うことが好ましい。スピンドルコート

50

の回転数は、適宜選択できるが、好ましくは800～2500 rpm、更に好ましくは1000～2000 rpm、特に好ましくは1200～1600 rpmである。

【0284】

現像において使用するアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコ-ルアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液（通常0.1～20質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

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10～15である。

【実施例1】

【0285】

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

【0286】

合成例1：樹脂例R B - 19の合成

p-アセトキシスチレン、(4'-ヒドロキシフェニル)メタクリレートを60/40の割合（モル比率）で仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固体分濃度20質量%の溶液100mLを調製した。この溶液に、メルカプトプロピオン酸メチル3mol%、および和光純薬工業（株）製重合開始剤V-65を4mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したテトラヒドロフラン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン3Lに晶析、析出した白色粉体をろ過により集めた。

C¹³NMRから求めたポリマーの組成比は58/42であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は2200、分散度（Mw/Mn）は1.30であった。

得られた樹脂を真空乾燥した後、脱水THF（テトラヒドロフラン）100mLに溶解させた。そこへシクロヘキシリビニルエーテル10mLを添加、攪拌したところへ、p-トルエンスルホン酸100mgを添加し、3時間反応させた。反応液にトリエチルアミン1mLを添加し中和した後、酢酸エチル200mLを添加、さらに蒸留水500mLを加えて分液、洗浄を3回繰り返した。酢酸エチル層をヘキサン再沈して目的の樹脂R B - 19（組成モル比（43/15/32/10）、重量平均分子量2500、分散度1.30を得た。そのガラス転移温度をDSCにて測定したところ110℃を示した。

また、そのほかの樹脂についても、同様の方法で合成した。

尚、R B - 19*はp-アセトキシスチレン、(4'-ヒドロキシフェニル)メタクリレートを85/15の割合（モル比率）で仕込み、重合開始剤V-65の1回目の添加量を3.6mol%に変更したこと以外はR B - 19と同様にして調製し、重量平均分子量は4600、分散度は1.65だった。

またR B - 19**はp-アセトキシスチレン、(4'-ヒドロキシフェニル)メタクリレートを45/55の割合（モル比率）で仕込み、重合開始剤V-65の1回目の添加量を3.6mol%に変更したこと以外はR B - 19と同様にして調製し、重量平均分子量は4400、分散度は1.65だった。

またR B - 19***はp-アセトキシスチレン、(4'-ヒドロキシフェニル)メタ

10

20

30

40

50

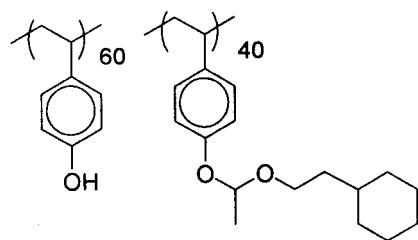
クリレートを45/55の割合(モル比率)で仕込み、重合開始剤V-65の1回目の添加量を8.0mol%に変更したこと以外はRB-19と同様にして調製し、重量平均分子量は1400、分散度は2.3だった。

【0287】

以下に実施例に用いた樹脂(A)の構造および、分子量、分散度を示す。

【0288】

【化 4 8】

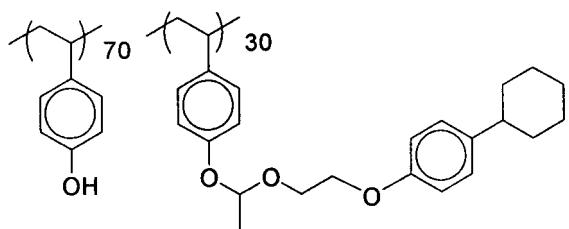


(RB - 1)

Mw
Mw/Mn

3500
1.4

10

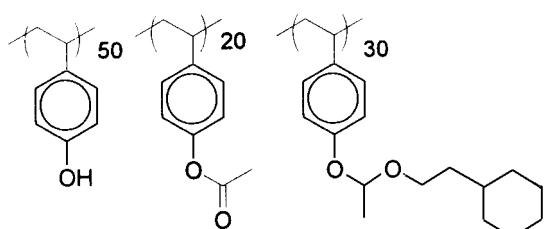


(RB - 2)

M_w
M_w/M_n

1500
1.4

20

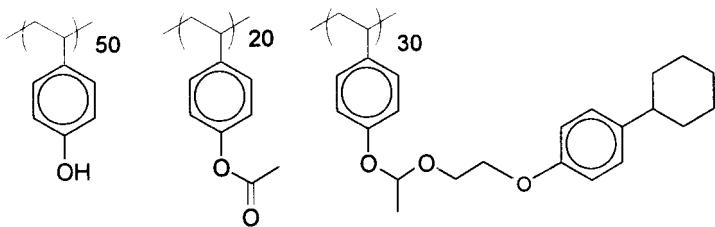


(RB - 3)

Mw
Mw/Mn

2000
1.4

30



(RB - 4)

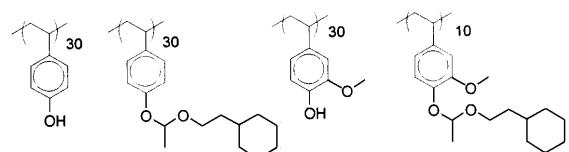
M_w
M_w/M_n

3000
1.4

40

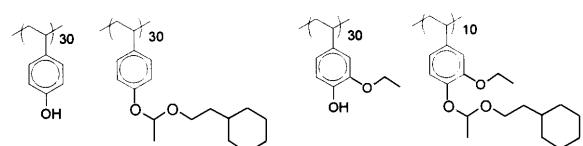
【 0 2 8 9 】

【化49】



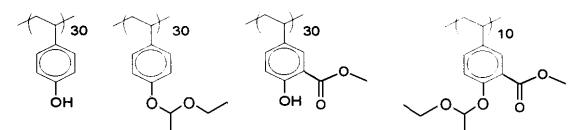
(RB - 5) Mw 3000
 Mw/Mn 1.4

10

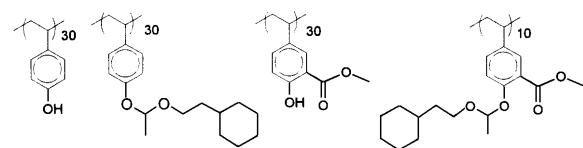


(RB - 6) Mw 1500
 Mw/Mn 1.4

20



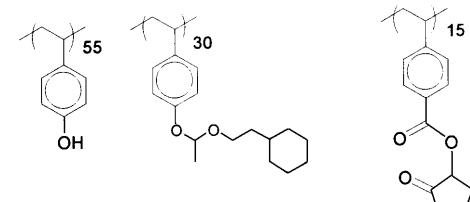
(RB - 7) Mw 2500
 Mw/Mn 1.4



30

(RB - 8) Mw 2500
 Mw/Mn 1.4

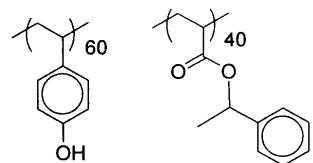
40



(RB - 9) Mw 3000
 Mw/Mn 1.4

【0290】

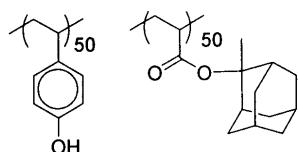
【化 5 0】



(RB - 10)

Mw
Mw/Mn2000
1.4

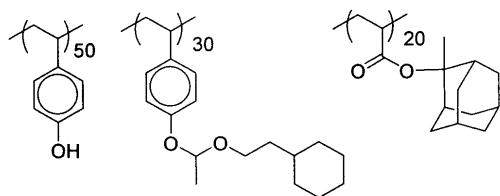
10



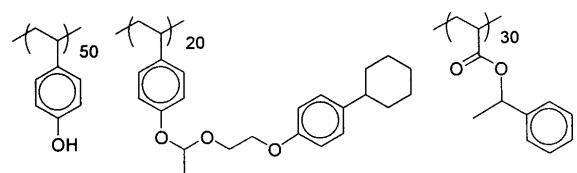
(RB - 11)

Mw
Mw/Mn1500
1.4

20

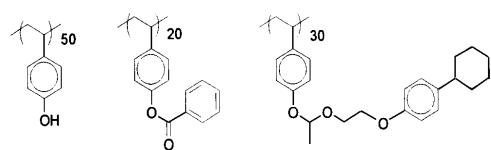


(RB - 12)

Mw
Mw/Mn3000
1.4

30

(RB - 13)

Mw
Mw/Mn2500
1.4

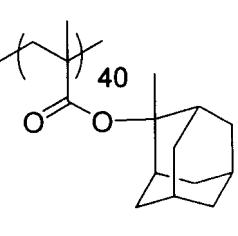
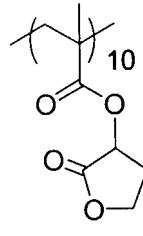
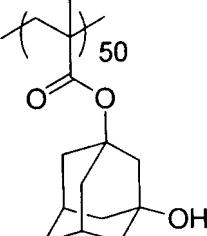
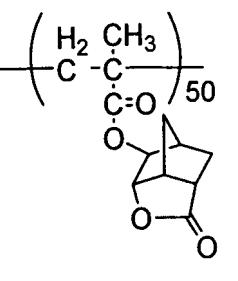
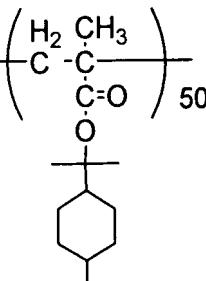
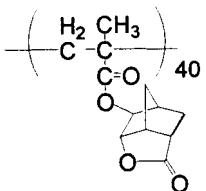
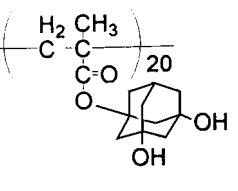
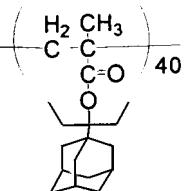
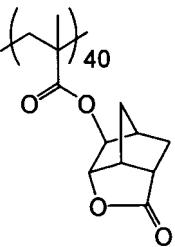
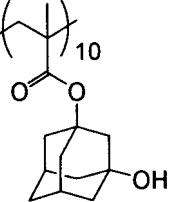
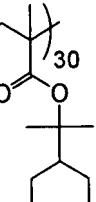
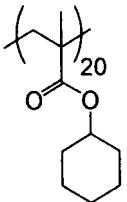
40

(RB - 14)

Mw
Mw/Mn1500
1.4

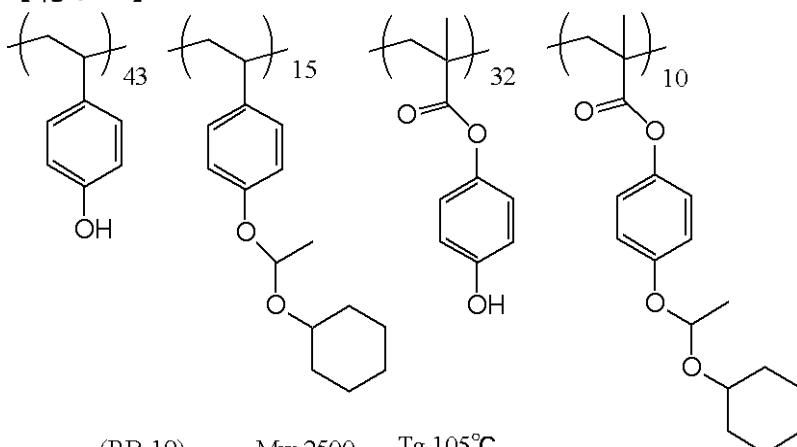
【 0 2 9 1 】

【化 5 1】

  			10
(RB - 15)	Mw Mw/Mn	2500 1.4	
 			20
(RB - 16)	Mw Mw/Mn	2500 1.4	
  			30
(RB - 17)	Mw Mw/Mn	2500 1.4	
   			40
(RB - 18)	Mw Mw/Mn	2500 1.4	

【 0 2 9 2 】

【化52】



10

【0293】

実施例及び比較例

下記表1に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの質量比80:20の混合溶剤に溶解させ、これを0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して表1に示す固体分濃度のポジ型レジスト溶液を調製し、下記のとおり評価を行った。尚、表に記載の組成物中の各成分の含有量は、レジスト組成物全固体分中、樹脂90.5質量部、酸発生剤8.0質量部、塩基性化合物1.5質量部である。さらに、表1に記載した成分とは別に、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルを、全固体分に対し0.1質量%添加した。

20

【0294】

<レジスト評価>

調製直後のポジ型レジスト溶液及び調製してから4で3ヶ月間保存後のポジ型レジスト溶液を、スピンドルを用いて回転速度1250rpmで、ヘキサメチルジシラザン処理を施した12インチシリコン基板上に均一に塗布し、120で60秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、60nmのレジスト膜を形成させた。

30

【0295】

〔感度〕

得られたレジスト膜にUV(波長13nm)を用いて、露光量を0~35mJ/cm²の範囲で1mJ/cm²づつ変えながら面露光を行い、さらに110で、90秒間ベークした。その後2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、溶解速度曲線を得た。その溶解速度曲線において、現像時間60秒でレジスト膜が完全に溶解する最小露光量をE_{th}感度とした。

また、レジスト組成物を4にて3ヶ月保存した後に同様の評価を行った。

【0296】

溶解コントラスト

レジスト塗布膜に1mJ/cm²ステップで最大35mJ/cm²のオープンフレーム露光を実施し、各露光量において、レジスト膜が完全に溶解するまでの時間を測定し、未露光部の溶解速度と露光部の最大溶解速度との比を溶解コントラストとした。

40

評価結果を表1に示す。

【0297】

【表1】

表1

	樹脂	酸 発生剤	塩基性 化合物	固形分 濃度 (質量%)	溶解 コントラスト	Eth 感度 (調製直後) (mJ/cm ²)	Eth 感度 (4°Cで 3ヶ月保存) (mJ/cm ²)
実施例 1	RB-19	z5	D-1	3.0	3.5×10^2	16.9	17.1
実施例 2	RB-1	z6	D-2	3.0	5.1×10^2	17.1	17.4
実施例 3	RB-2	z19	D-2	2.5	4.8×10^2	16.2	16.4
実施例 4	RB-4	z37	D-1	4.0	2.9×10^2	16.1	16.2
実施例 5	RB-6	z50	D-3	4.5	4.6×10^2	16.6	17.0
実施例 6	RB-6	z66	D-3	3.5	4.7×10^2	15.7	15.9
実施例 7	RB-9	z12	D-2	3.5	9.6×10^2	18.0	18.1
実施例 9	RB-13	z5	D-2	3.0	6.3×10^2	16.8	17.0
実施例 10	RB-1	z68	D-2	4.0	5.3×10^2	17.0	17.1
実施例 11	RB-1	z57	D-3	2.5	5.4×10^2	16.6	16.6
実施例 12	RB-1	z40	D-3	3.0	5.2×10^2	16.8	16.9
比較例 1	RB-19*	z5	D-1	3.0	1.6×10^2	19.1	22.4
比較例 2	RB-19**	z5	D-1	3.0	1.2×10^2	20.3	25.6
比較例 3	RB-19	z5	D-1	5.0	3.3×10^2	17.3	19.4
比較例 4	RB-19	z5	D-1	2.0	3.3×10^2	17.1	19.3
比較例 5	RB-19***	z5	D-1	3.0	1.3×10^2	15.0	18.1
比較例 6	RB-18	z5	D-1	3.0	5.5×10^3	14.8	17.2

【0298】

D - 1 : トリ - n - ヘキシリルアミン

D - 2 : 2 , 4 , 6 - トリフェニルイミダゾール

D - 3 : テトラ - (n - ブチル) アンモニウムヒドロキシド

【0299】

表1の結果から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、経時安定性に優れていることがわかる。また、この実施例により、EB,X線でも同様の効果を得られることが分かる。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-275282(JP,A)
特開平05-232704(JP,A)
特開2001-027809(JP,A)
特開平08-286367(JP,A)
特開平09-090639(JP,A)
特開平06-301210(JP,A)
特開2006-227608(JP,A)
特開2009-037057(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/004-7/06; 7/075-7/115;
7/16-7/18