

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-169355

(P2009-169355A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/038 501	
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/004 501	
	G03F 7/004 503A	
	H01L 21/30 502R	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 66 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-10420 (P2008-10420)
 (22) 出願日 平成20年1月21日 (2008.1.21)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 星野 涉
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 吉留 正洋
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、遠紫外線光、特に波長が193nmのArFエキシマレーザを用いるマイクロフォトファブリケーションの性能向上技術の課題を解決することであり、より具体的には、微細なパターン形成においてもパターン倒れがなく、良好な解像性を示すネガ型レジスト組成物を提供することにある。

【解決手段】(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)分子内にビニル構造を2つ以上持つ化合物、(C)光カチオン重合開始剤、を含有することを特徴とする、ネガ型レジスト組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 分子内にビニル構造を 2 つ以上持つ化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【請求項 2】

前記(B) 分子内にビニル構造を 2 つ以上持つ化合物が、(B) 分子内にビニル構造を 3 つ以上持つ化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 3】

前記(A) アルカリ可溶性樹脂が、(a1) アルカリ可溶性基を持つ繰り返し単位、(a2) 脂環基を有する繰り返し単位、を含む樹脂であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のネガ型レジスト組成物。

10

【請求項 4】

前記(A) アルカリ可溶性樹脂がさらに、(a3) ビニル構造を有する繰り返し単位、を含む樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、該レジスト膜を露光する工程、該レジスト膜を現像する工程、とを含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、IC 等の半導体素子、液晶表示装置、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に用いられるフォトリソレジストに関するものである。特に波長が 200nm 以下の遠紫外線を光源とする投影露光装置で露光するために公的なネガ型フォトリソレジスト組成物及びそのレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、半導体素子は益々高密度、高集積化が進んでいる。そのため、さらなる微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArF など)を用いることが検討されるまでになってきている。

30

【0003】

一方、レジスト組成物には、現像液に難溶性若しくは不溶性の樹脂を用い、放射線の露光によって露光部を現像液に対し可溶化することでパターンを形成する「ポジ型」と、現像液に可溶性の樹脂を用い、放射線の露光によって露光部を現像液に対して難溶化若しくは不溶化することでパターンを形成する「ネガ型」がある。しかし現在主に実用化されているのはポジ型レジスト組成物である。

40

半導体素子等にはライン、トレンチ、ホール、など種々のパターン形成の要請がある。パターンが微細化するにつれてより高い解像性が求められるが、これを達成するには高い光学コントラストを与えるマスクを用いるのが望ましい。しかしこの高い光学コントラストを与えるマスクを用いる際、ラインパターンを形成する場合にはポジ型レジスト組成物が、トレンチパターンを形成する場合にはネガ型レジスト組成物が有利になる。従って種々のパターン形成の要請に応えるためにはポジ型だけではなく、ネガ型のレジスト組成物の開発が望まれている。

【0004】

露光源としてKrFエキシマレーザーの 248nm の光を用いる場合には、光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマ

50

ーを用いたネガ型レジスト組成物が提案されている。これらはKrFエキシマレーザーに用いる場合には適しているが、ArFエキシマレーザーに用いる場合、193nmの強い吸収のため感度が低下し解像性の劣化などの問題があり、ArFエキシマレーザーに用いるには適さない。

そこで、193nmでの光の吸収がより少なく、感度が良好でかつ高いドライエッチング耐性を合わせもつネガ型レジスト材料の開発が望まれており、ArFを用いた露光方法に好適で良好な感度及び解像性を与えるレジストの開発が急務となっている。

【0005】

そこでArF用レジストには193nmの吸収の少ない脂肪族基を有する(メタ)アクリル酸エステル系樹脂を用いたレジストや、耐エッチング性付与のため脂環式脂肪族基が導入されたレジストが提案されている。

例えば特許文献1～3には、脂肪族基を有する繰り返し単位とアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を共重合させた樹脂に尿素系の架橋剤を含有させたネガ型レジスト組成物が用いられている。しかしこれらのレジストでは解像度、感度、パターン形状、などが十分ではない。

また、特許文献4には、ビニルエーテル化合物を含有するネガ型レジストが用いられている。このレジスト組成物は、露光により発生した酸の作用により該ビニルエーテル化合物が、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ可溶性基(カルボキシル基)を保護することで、前記アルカリ可溶性樹脂の極性変化を起こさせて、アルカリ現像液に対して不溶化させている。

しかし、これらのレジスト組成物を用いた場合、解像度、感度、パターン形状、などが十分な性能を達成するに至っていない。

【特許文献1】特開2006-317803号公報

【特許文献2】特開2000-147769号公報

【特許文献3】特開2002-148805号公報

【特許文献4】特開平11-305436号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、遠紫外線光、特に波長が193nmのArFエキシマレーザーを用いるマイクロファブリケーションの性能向上技術の課題を解決することであり、より具体的には、高感度で、微細なパターン形成においてもパターン倒れがなく、良好な解像性を示すネガ型レジスト組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは化学増幅型レジストにおける後世材料を鋭意検討した結果、特定の材料を用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

すなわち、上記目的は次の構成によって達成される。

【0008】

〔1〕

(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)分子内にビニル構造を2つ以上持つ化合物、(C)光カチオン重合開始剤、を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

〔2〕

前記(B)分子内にビニル構造を2つ以上持つ化合物が、(B)分子内にビニル構造を3つ以上持つ化合物であることを特徴とする〔1〕に記載のネガ型レジスト組成物。

〔3〕

前記(A)アルカリ可溶性樹脂が、(a1)アルカリ可溶性基を持つ繰り返し単位、(a2)脂環基を有する繰り返し単位、を含む樹脂であることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕に記載のネガ型レジスト組成物。

〔4〕

10

20

30

40

50

前記（Ａ）アルカリ可溶性樹脂がさらに、（a 3）ビニル構造を有する繰り返し単位、を含む樹脂であることを特徴とする、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

〔５〕

〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、該レジスト膜を露光する工程、該レジスト膜を現像する工程、とを含むレジストパターン形成方法。

【発明の効果】

【０００９】

本発明により、高感度かつ高い解像力で微細パターンの形成が可能なネガ型レジスト組成物、該ネガ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法、を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

本発明におけるネガ型レジスト組成物は、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｂ）分子内にビニル構造を２つ以上持つ化合物、（Ｃ）光カチオン重合開始剤、とを含有してなる。

本発明におけるネガ型レジスト組成物は、レジストパターン形成時の露光により、（Ｃ）光カチオン重合開始剤から発生した酸の作用により、（Ｂ）分子内にビニル構造を２つ以上持つ化合物間で架橋反応が起こり、露光部で３次元構造が形成される。これによりアルカリ現像液に対して不溶化し、露光部、未露光部でアルカリ現像液に対して高いコントラストが発現する。また、本発明の別の態様においては（Ａ）アルカリ可溶性樹脂成分と（Ｂ）分子内にビニル構造を２つ以上持つ化合物との間でも架橋反応が起こり、露光部で更に複雑な３次元構造が形成される。

20

このような作用によって、露光部のみが選択的にアルカリ現像液に対して不溶化することで、微細なパターン形成が可能になる。

【００１１】

以下に本発明のネガ型レジスト組成物の各成分について詳細に説明する。

【００１２】

（Ａ）アルカリ可溶性樹脂

本発明のネガ型レジスト組成物は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有する樹脂（アルカリ可溶性樹脂）を含有する。

30

アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に対して溶解性を有する基（以下アルカリ可溶性基ともいう）を有する。

アルカリ可溶性樹脂は、一般的に、水酸基、カルボキシル基等のアルカリ可溶性基を有し、重合する部分構造を有するモノマーをラジカル重合などにより重合することで合成され、重合する部分構造を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有する。

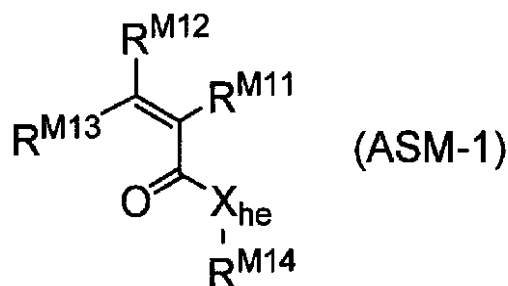
【００１３】

重合する部分構造を有するモノマーは、式（ＡＳＭ－１）又は（ＡＳＭ－２）で表されるモノマーから選択される少なくとも１種類であることが好ましい。

【００１４】

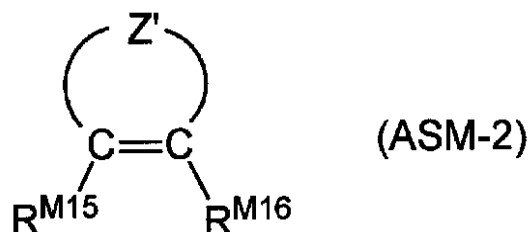
【化１】

40



【００１５】

【化 2】



【0016】

10

式 (ASM-1) 中、 R^{M11} 、 R^{M12} 及び R^{M13} は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、又は有機基を表す。

R^{M11} 、 R^{M12} 及び R^{M13} が表す有機基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、カルボキシ基又はエステル構造を含む基等を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。

R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（炭素数 1～6 が好ましい）、カルボキシ基（炭素数 1～6）シアノ基、置換基を有していても良いアルキル基、ハロゲン化アルキル基又は置換基を有していても良いアルコキシ基等が挙げられる。

R^{M11} としては水素原子、アルキル基（炭素数 1～6 が好ましい）、ヒドロキシ基で置換されたアルキル基、カルボキシ基又はハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

20

R^{M12} 及び R^{M13} としては、水素原子、アルキル基（炭素数 1～6 が好ましい）、カルボキシ基、エステル基又はハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

【0017】

式 (ASM-1) 中、 R^{M14} は、水素原子又は有機基を表す。 R^{M14} における有機基としては、 R^{M14} が有機基の場合、後述するように、アルカリ現像液に対して溶解性を持つ基、脂環基、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する基、ビニル構造を有する基、ラクトン含有単環又は多環式脂肪族基、等の構造であることが好ましい。

【0018】

30

一般式 (ASM-1) 中、 X_{he} は、酸素原子、硫黄原子、又は -NH- を表し、窒素原子に結合した水素原子は置換基により置換されていてもよい。

【0019】

一般式 (ASM-1) で表されるモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びこれらのエステル、アミド、酸無水物、などが挙げられる。

【0020】

式 (ASM-2) 中、 R^{M15} 及び R^{M16} は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、又は有機基を表す。

R^{M15} 及び R^{M16} が表す有機基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、エーテル構造を含む基、エステル構造を含む基、アミド構造を含む基、等を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。

40

R^{M15} 及び R^{M16} として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（炭素数 1～6 が好ましい）、カルボキシ基、シアノ基、置換基を有していても良いアルキル基、水素原子がハロゲン化アルキル基又は置換基を有していても良いアルコキシ基等が挙げられ、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基である。

【0021】

一般式 (ASM-2) 中、 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。脂環式構造はハロゲン原子または有機基により置換

50

されていてもよい。

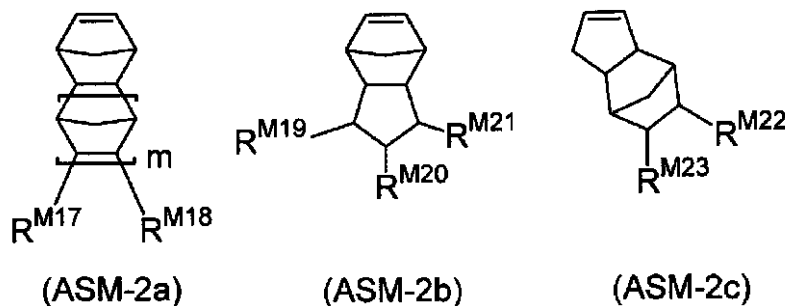
本発明においてさらに有していても良い置換基としては、アルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、単環式若しくは多環式シクロアルキル基（炭素数 3 ~ 20 が好ましい）、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホン基、アルキルアミド基、等を挙げることができる。

【0022】

一般式（ASM-2）で表されるモノマーは、下記一般式（ASM-2a）～（ASM-2c）のいずれかで表されるモノマーであることが好ましい。

【0023】

【化3】



【0024】

一般式（ASM-2a）中、mは0以上の整数を表し、0～2が好ましい。

【0025】

一般式（ASM-2a）～（ASM-2c）中、 R^{M17} 、 R^{M18} 、 R^{M19} 、 R^{M20} 、 R^{M21} 、 R^{M22} 、及び R^{M23} は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

R^{M17} 、 R^{M18} 、 R^{M19} 、 R^{M20} 、 R^{M21} 、 R^{M22} 、及び R^{M23} における有機基としては、置換基を有していてもよい、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、単環式若しくは多環式シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホン基、アルキルアミド基、などを挙げることができる。

また、 R^{M17} 、 R^{M18} の少なくとも一方、 R^{M19} 、 R^{M20} 、 R^{M21} のうち少なくとも1つ、 R^{M22} 、及び R^{M23} の少なくとも一方は、後述するように、アルカリ現像液に対して溶解性を持つ基、脂環基、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する基、ビニル構造を有する基、ラクトン含有単環又は多環式脂肪族基、等の構造であることが好ましい。

【0026】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂（A）は、（a1）アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位、（a2）脂環基を有する繰り返し単位、（a3）ビニル構造を有する繰り返し単位または（a4）ラクトン含有繰り返し単位を有することが好ましい。（a1）～（a4）を有する樹脂を形成するモノマーとしては、（ASM-1）又は（ASM-2）を用いることが好ましい。

【0027】

本発明に用いられる（A）アルカリ可溶性樹脂は、（a1）アルカリ現像液に対する溶解性を持つ基を含む繰り返し単位を有する。この繰り返し単位を有することで、該アルカリ可溶性樹脂がアルカリ可溶性樹脂に対して溶解する。なお、該アルカリ可溶性樹脂は、これを含有するレジスト組成物を用いて膜を形成した時に該レジスト膜がアルカリ現像液に対して溶解すればよく、必ずしもアルカリ可溶性樹脂が単独でアルカリ現像液に対して溶解性を持つものでなくても良い。この場合、例えばレジスト組成物中に含まれる他成分の性質や含有量によっては、該レジスト組成物を用いて形成した膜がアルカリ現像液に対して溶解する場合が多々あるからである。ただしこの場合も該（A）アルカリ可溶性樹脂は、（a1）アルカリ可溶性基を含む繰り返し単位を有することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

(a 1) アルカリ可溶性繰り返し単位

【 0 0 2 9 】

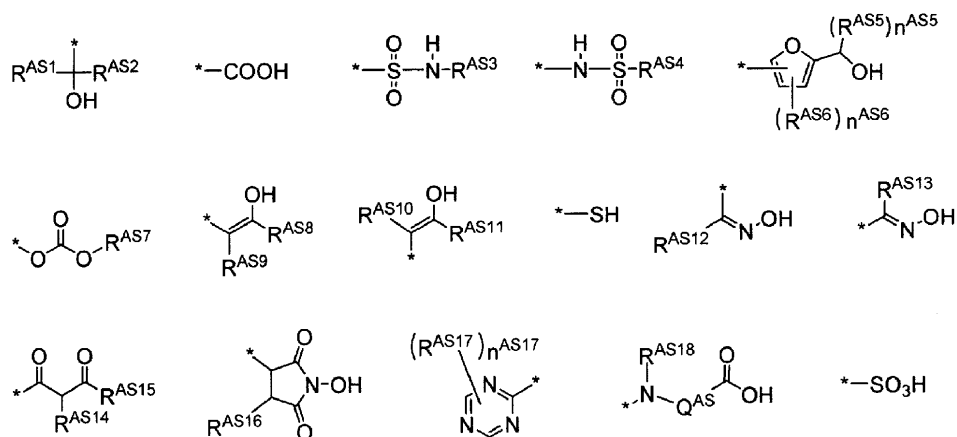
アルカリ現像液に対して溶解性を持つ基（アルカリ可溶性基）としては、多弗素置換アルコール構造を含む有機基、カルボン酸構造を含む有機基、スルホンアミド構造を含む有機基、フルフリルアルコール構造を含む有機基、カルバメート構造を含む有機基、互変異性アルコール構造を含む有機基、チオール構造を含む有機基、ケトンオキシム構造を含む有機基、ジカルボニルメチレン構造を含む有機基、N-ヒドロキシサクシニイミド構造を含む有機基、トリアジン骨格を持つ有機基、アミック酸構造を含む有機基、スルホン酸構造を含む有機基等が挙げられる。

10

下記にアルカリ可溶性基の具体例を示す。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】



20

【 0 0 3 1 】

上記アルカリ可溶性基の具体例において、*はアルカリ可溶性樹脂（A）の主鎖又は側鎖に結合する結合手を表す。

【 0 0 3 2 】

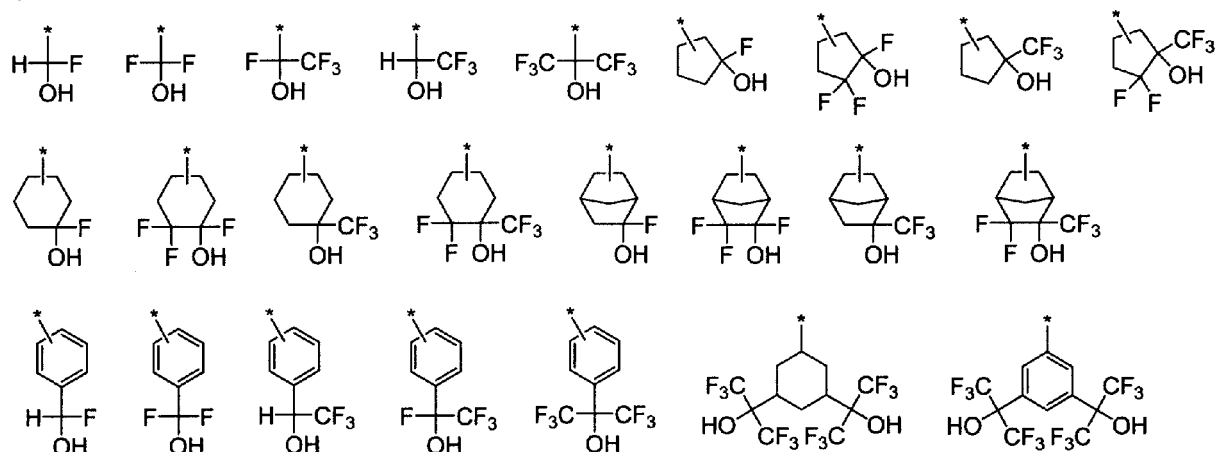
上記アルカリ可溶性基の具体例において、 R^{1a} 及び R^{1b} は水素原子、フッ素原子又はフッ素置換されたアルキル基を表し、 R^{1a} と R^{1b} とは同一でも異なっても良い。フッ素置換されたアルキル基はアルキル基の全ての水素原子がフッ素置換されていることが好ましい。また、 R^{1a} 及び R^{1b} は互いに結合して環を形成していてもよい。

30

多フッ素置換アルコール構造を含む有機基として、例えば下記に示す具体例を挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

【化 5】



10

【0034】

上記アルカリ可溶性基の具体例において、*はアルカリ可溶性樹脂（A）に結合する結合手を表す。

【0035】

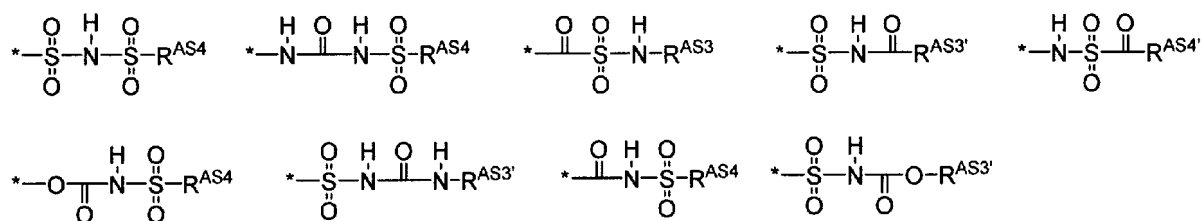
スルホンアミド構造を含む有機基において、スルホンアミド構造にはさらに、カルボニル基、アミド基、スルホン基、エステル基等が結合していてもよい。

20

スルホンアミド構造を含む有機基として、例えば下記に示す基を例示することができる。

【0036】

【化 6】



30

【0037】

前記アルカリ可溶性基の具体例において、 R^{AS3} 、 R^{AS4} は置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐状のアルキル基又は単環式若しくは多環式のアルキル基、アリル基を表す。置換基にはヒドロキシ基、エーテル構造やエステル構造、アミド構造、スルホン構造、スルホニル構造を含んでもよい。また R^{AS3} 、 R^{AS4} は中の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。これらの置換基はアルカリ可溶性の観点から、エーテルやエステル構造を含んでもよい直鎖若しくは分岐状のアルキル基が好ましく、さらに水素原子がフッ素原子で置換された基が好ましい。

40

R^{AS3} 、 R^{AS4} としては例えば、メチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-t-ブトキシカルボニルエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基、等を挙げることができる。

【0038】

上記スルホンアミド構造を含む有機基の例示において、*はアルカリ可溶性樹脂（A）に結合する結合手を表す。 R^{AS3} 及び R^{AS4} は前記 R^{AS3} 及び R^{AS4} と同一のものであり、 $R^{AS3'}$ 及び $R^{AS4'}$ は有機基を表す。

【0039】

50

R^{AS5} 、 R^{AS6} は、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、アルコキシ基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）アルキルカルボニル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、アルキルスルホン基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、アルキルアミド基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表し、 n^{ASW5} は 0 ~ 2 の整数を表し、 n^{AS6} は 0 ~ 5 の整数を、好ましくは n^{AS5} は 0 ~ 1、 n^{AS6} は 0 ~ 2 である。

【0040】

R^{AS7} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表す。

【0041】

R^{AS8} 、 R^{AS9} 、 R^{AS10} 、 R^{AS11} は水素原子、又は置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表す。

10

【0042】

R^{AS12} 、 R^{AS13} は水素原子、又は置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表す。

【0043】

R^{AS14} は水素原子、アルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表し、 R^{AS15} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、置換基を有していても良いアルコキシ基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表す。

【0044】

R^{AS16} は水素原子、又は置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表す。

20

【0045】

R^{AS17} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、アルキルアミノ基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、を表す。

【0046】

R^{AS18} は置換基を有していても良いアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）を表し、 Q^{AS} は単結合又はアルキレン基（炭素数 1 ~ 2 が好ましい）、を表す。

【0047】

必要のない箇所でした。削除します。

【0048】

30

これらアルカリ可溶性基のうち、アルカリ現像液に対する溶解性及び膨潤抑制の観点から多弗フッ素置換アルコール、カルボン酸、スルホンアミドが好ましい。

【0049】

これらのアルカリ可溶性基は、式 (ASM - 1) 又は (ASM - 2) に示した構造に直接結合していても良いし、連結基を介して式 (ASM - 1) 又は (ASM - 2) に示した構造に結合していてもよい。また、 $R^{AS1} \sim R^{AS18}$ は、連結基と結合して環を形成してもよい。

連結基としては、酸素原子、硫黄原子、直鎖若しくは分岐状の脂肪族構造及び / 又は単環若しくは多環式脂肪族構造を挙げることができる。

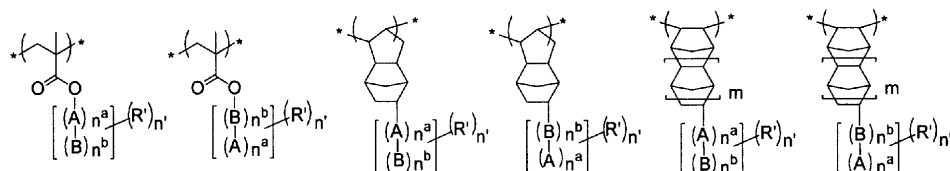
式 (ASS - 1) にこれらの構造を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【0050】

【化7】

式 (ASS - 1) :



【 0 0 5 1 】

式 (A S S - 1) 中、A は単結合又は、直鎖若しくは分岐状脂肪族基を、B は単結合、又は単環若しくは多環式脂肪族基を表す。R' はアルカリ可溶性基を表し、n' は 1 以上の整数、n^a 及び n^b は 0 以上の整数、m は 0 以上の整数を表す。n' は 1 ~ 2 が好ましく、n^a = 1 かつ n^b = 0、n^a = 0 かつ n^b = 1、又は n^a = n^b = 1 が好ましい。

【 0 0 5 2 】

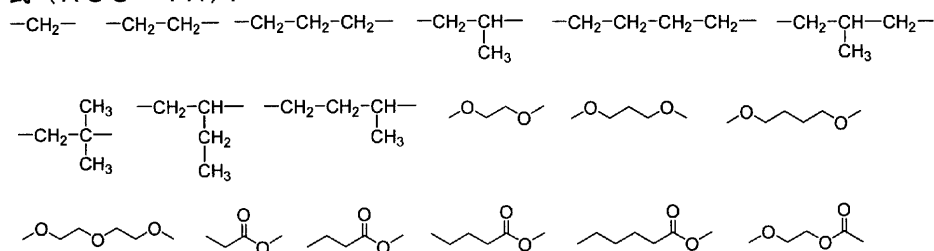
前記 A は単結合又は直鎖若しくは分岐状脂肪族基を表し、好ましくは A の総炭素数は 1 ~ 30 個、さらに好ましくは 1 ~ 10 個である。このような直鎖若しくは分岐状脂肪族基としては例えば、式 (A S S - 1 A) に例示した鎖状のアルキレン基が挙げられる。またこれらのアルキレン基から n^A 個の水素原子を除いた (2 + n^A) 官能の基及び置換基を持つ基も同様に A に含まれる (n^A は 0 以上の整数を表す)。

10

【 0 0 5 3 】

【 化 8 】

式 (A S S - 1 A) :



20

【 0 0 5 4 】

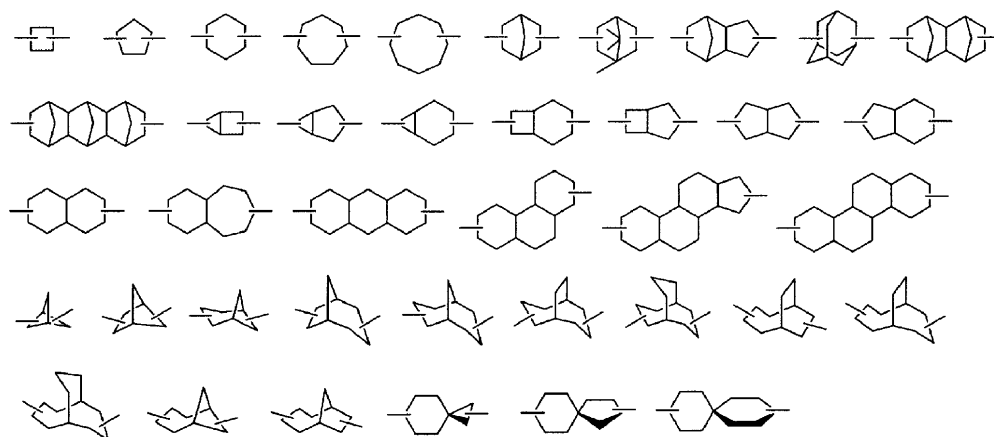
式 (A S S - 1) 中、B は単結合又は単環若しくは多環式脂肪族基を表し、B の総炭素数は好ましくは炭素数 5 ~ 30 個、さらに好ましくは 6 ~ 25 個である。このような単環若しくは多環式脂肪族基としては式 (A S S - 1 B) に例示した脂環式のアルキレン基が挙げられる。またこれらアルキレン基から 1_B 個の水素原子を除いた (2 + 1_B) 官能の基、及び置換基を持つ基も同様に B に含まれる。耐エッチング性の観点から多環式脂肪族基がより好ましい。

30

【 0 0 5 5 】

【 化 9 】

式 (A S S - 1 B) :



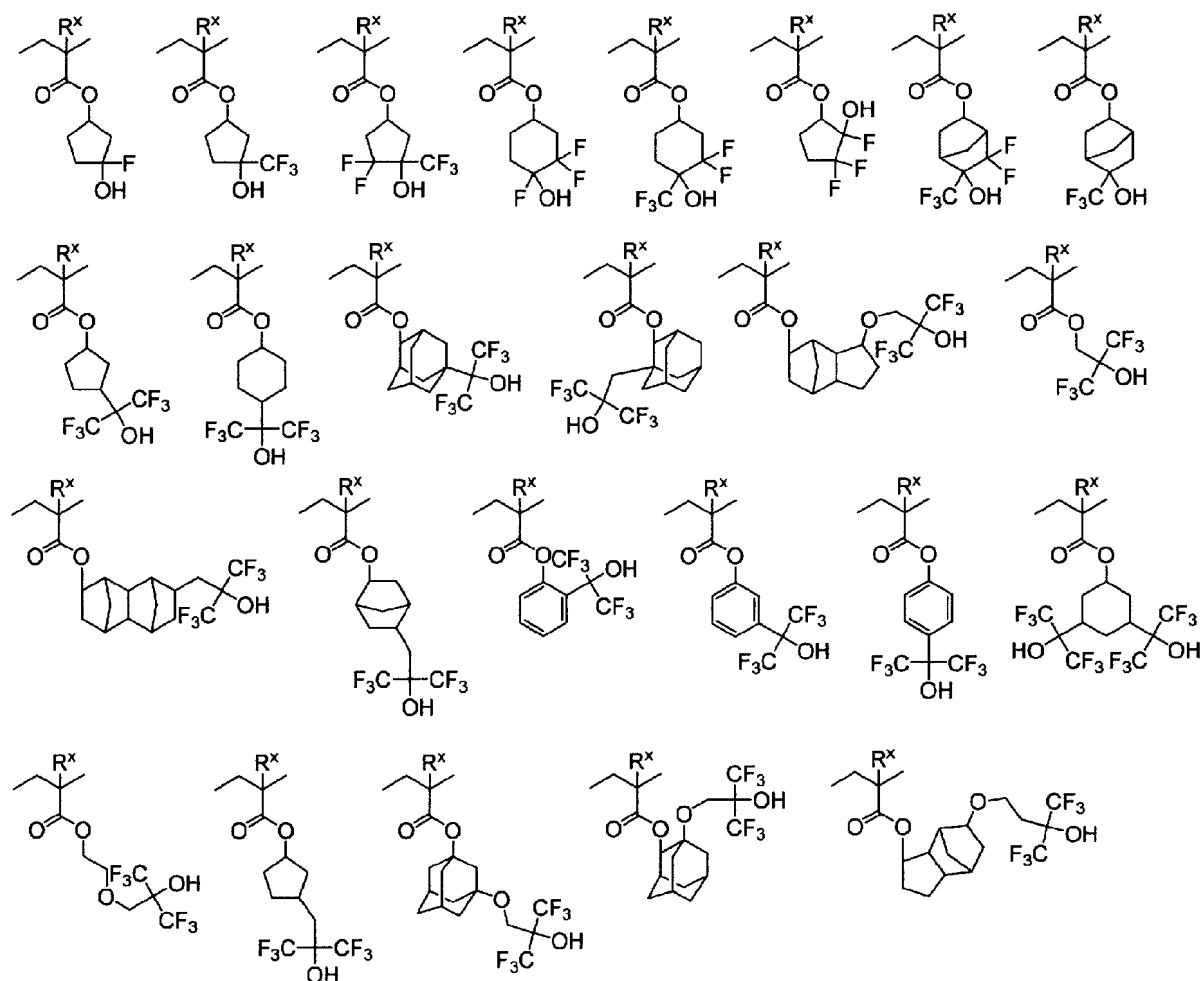
40

【 0 0 5 6 】

以下にアルカリ可溶性基を持つ繰り返し単位を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 7 】

【化 1 0】



10

20

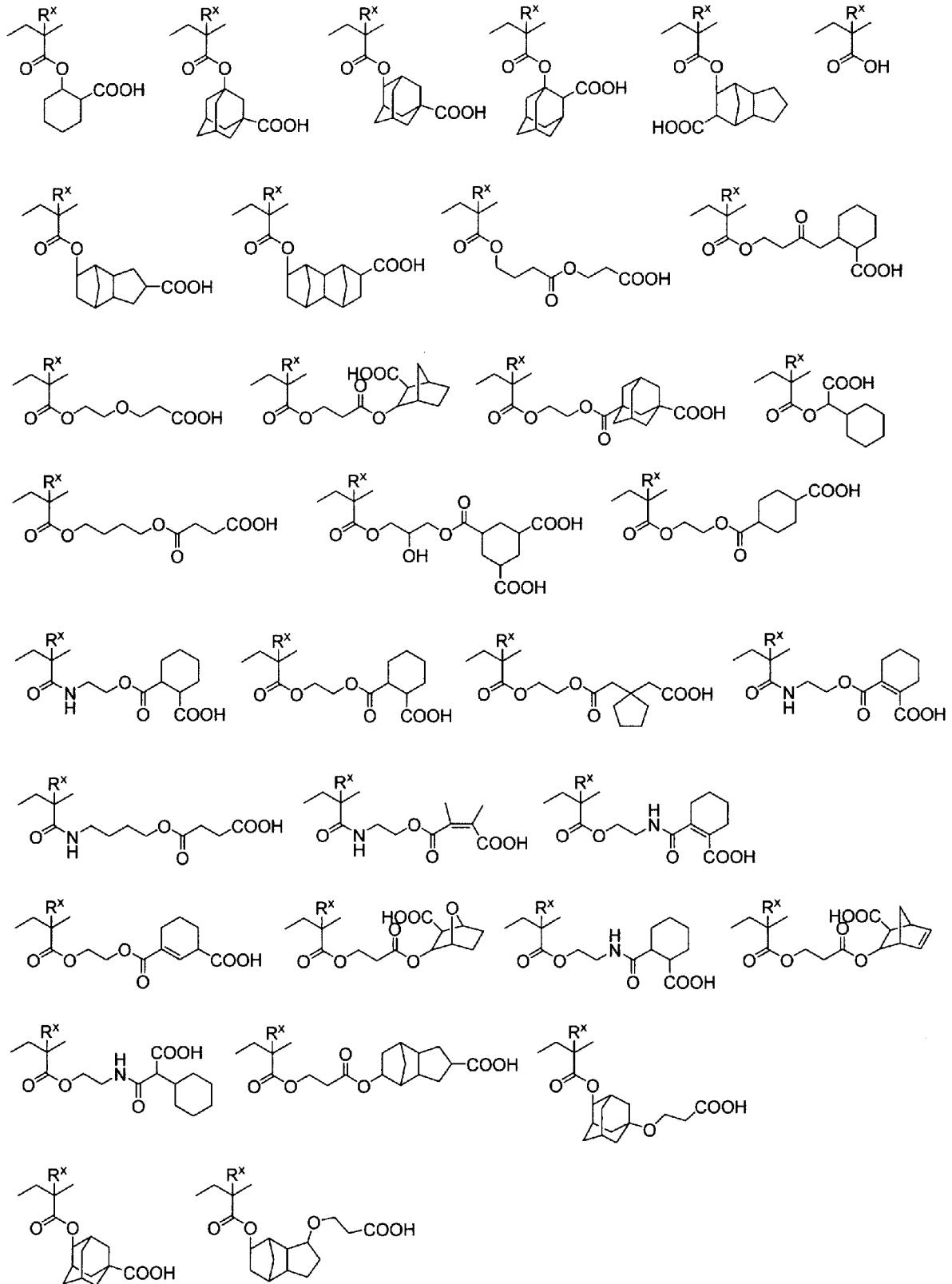
【 0 0 5 8】

式中 R^x は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

30

【 0 0 5 9】

【化 1 1】

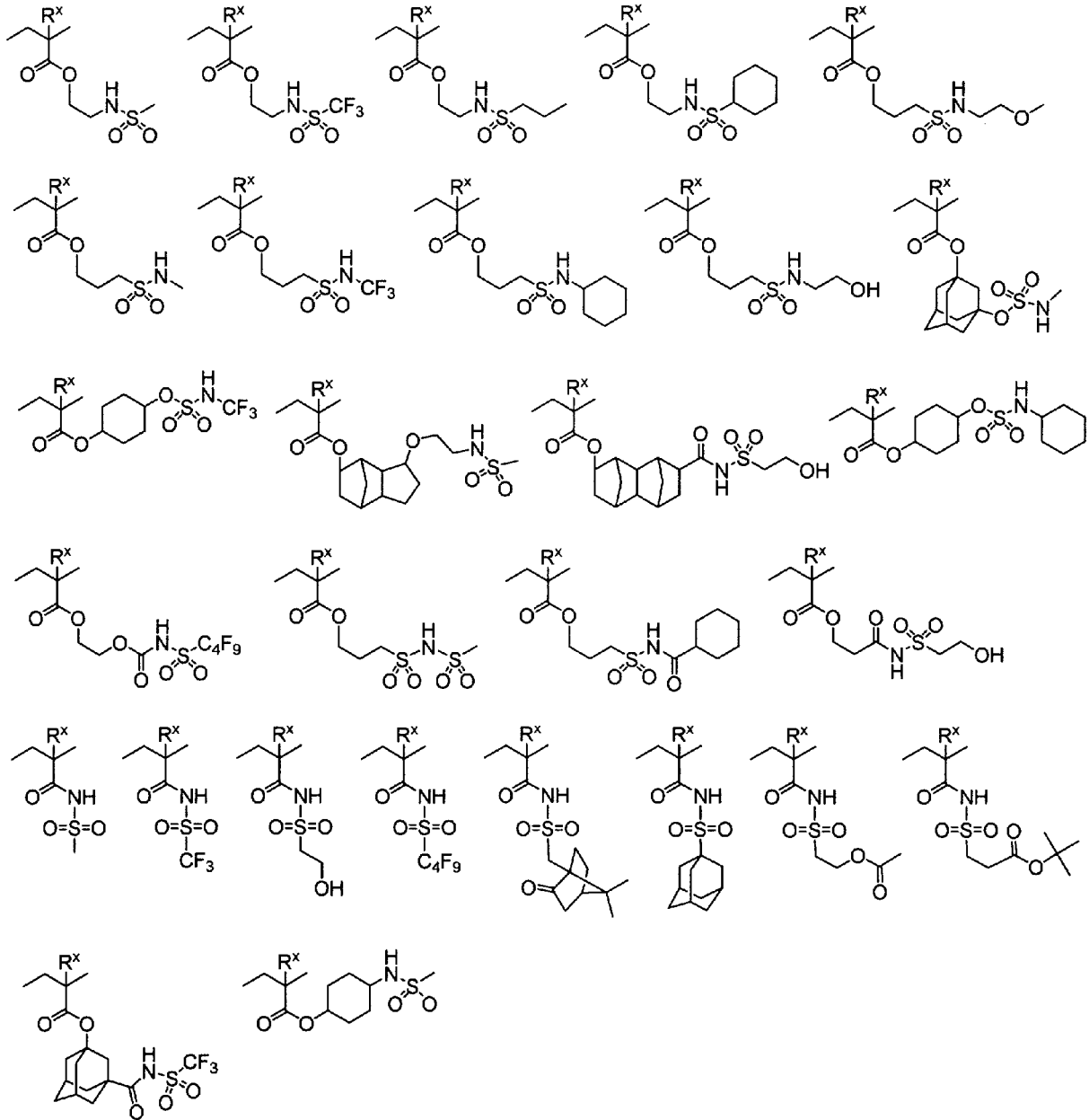


【 0 0 6 0】

式中 R^x は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

【 0 0 6 1】

【化 1 2】

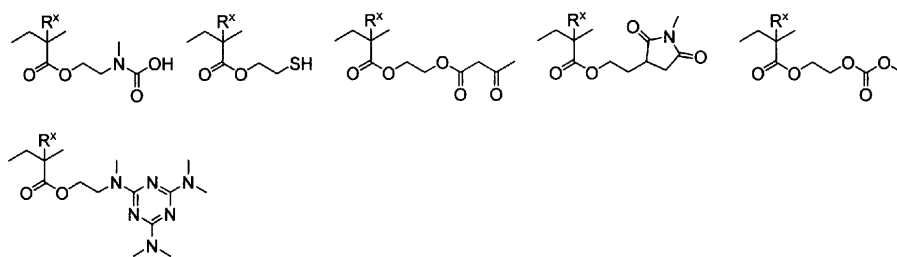


【 0 0 6 2】

式中 R^x は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

【 0 0 6 3】

【化 1 3】



【 0 0 6 4】

式中 R^x は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を

10

20

30

40

50

表す。

【 0 0 6 5 】

(a 2) 脂環基を有する繰り返し単位

【 0 0 6 6 】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂 (A) は、(a 2) 脂環基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。本繰り返し単位を用いることで、レジスト膜の溶解速度を調節したり、エッチング耐性を高めることができる。

脂環基とは、置換又は非置換の直鎖、分岐、単環式又は多環式脂肪族基を有する基を表す。但し該脂環基は、アルカリ現像液に対して溶解性を持つ基ではなく、炭素原子と水素原子からなる基であることが好ましく、エッチング耐性の観点などから多環式脂肪族基が好ましい。

【 0 0 6 7 】

直鎖又は分岐状脂肪族基としては、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル等、などであり、単環式脂肪族基としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等であり、多環式アルキル基としては、ノルボルニル、イソボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロドデカニル、ヘキサシクロヘプタデカニル、アダマンチル、ジアマンチル、スピロデカニル、スピロウンデカニルなどが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

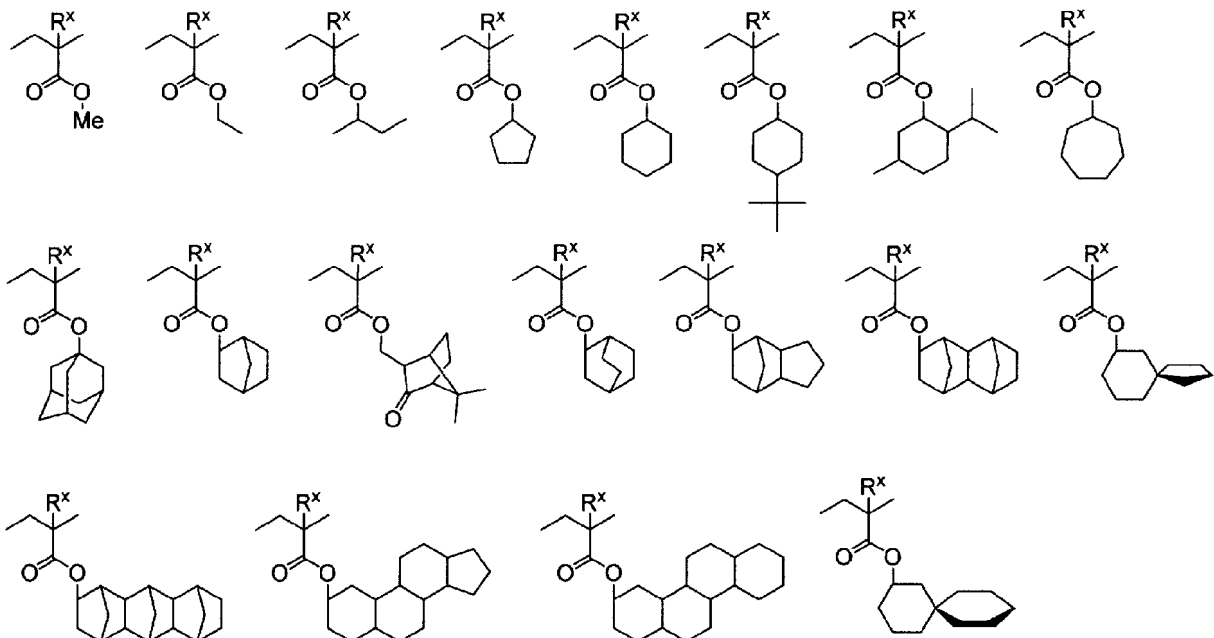
また該脂環基は、置換されていてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホン基、シアノ基、ヒドロキシ基、等種々の置換基が挙げられる。これらの置換基は、レジスト膜のエッチング耐性や親疎水性等の性能を上げるためにふさわしいものを選択して用いることができる。

【 0 0 6 9 】

以下脂環基を有する繰り返し単位を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 0 】

【 化 1 4 】



10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

式中 R^x は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

【 0 0 7 2 】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、さらに極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する基を持つ繰り返し単位を有していても良い。これにより基板密着性、現像液親和性の向上などが期待できる。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としては、単環又は多環式の構造が考えられるが、エッチング耐性の観点から多環式の構造が好ましい。

【 0 0 7 3 】

脂環炭化水素構造として具体的には、単環式構造としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、多環式今造としては、ノルボルニル、イソボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロドデカニル、ヘキサシクロヘプタデカニル、アダマンチル、ジアマンチル、スピロデカニル、スピロウンデカニルなどが挙げられる。これらのうち、アダマンチル、ジアマンチル、ノルボルニル構造が好ましい。

10

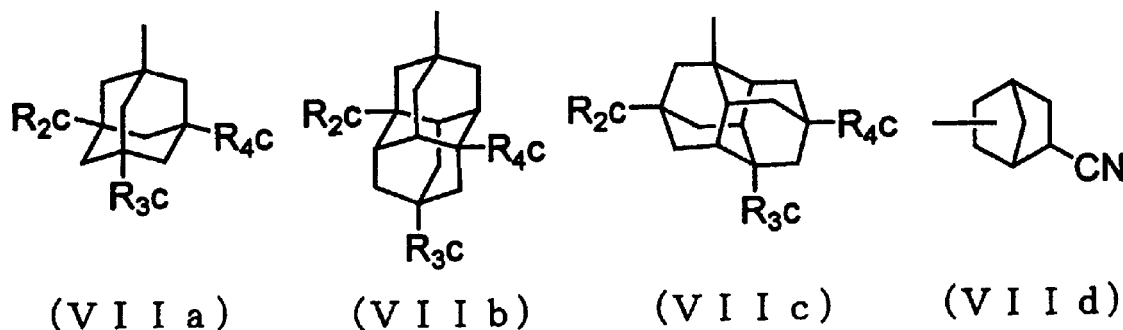
【 0 0 7 4 】

極性基としては、種々の極性基が挙げられるが、中でも水酸基、シアノ基が好ましい。該極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する基としては、下式 (VII a) ~ (VII d) で表される基が好ましい。

20

【 0 0 7 5 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 7 6 】

一般式 (VII a) ~ (VII c) 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る。一般式 (VII a) に於いて、更に好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の2つが水酸基で、残りが水素原子である。

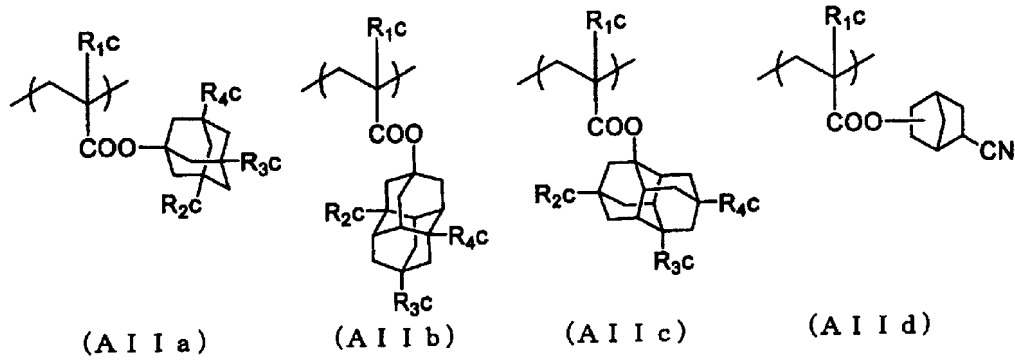
【 0 0 7 7 】

一般式 (VII a) ~ (VII d) 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 - AB 1) 又は (II - AB 2) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ の内の少なくとも1つが、一般式 (VII a) ~ (VII d) で表される基を有するもの (例えば、 $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (VII a) ~ (VII d) で表される基を表す)、又は下記一般式 (A II a) ~ (A II d) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

40

【 0 0 7 8 】

【化 1 6】



10

【0079】

一般式 (AIIa) ~ (AII d) 中、

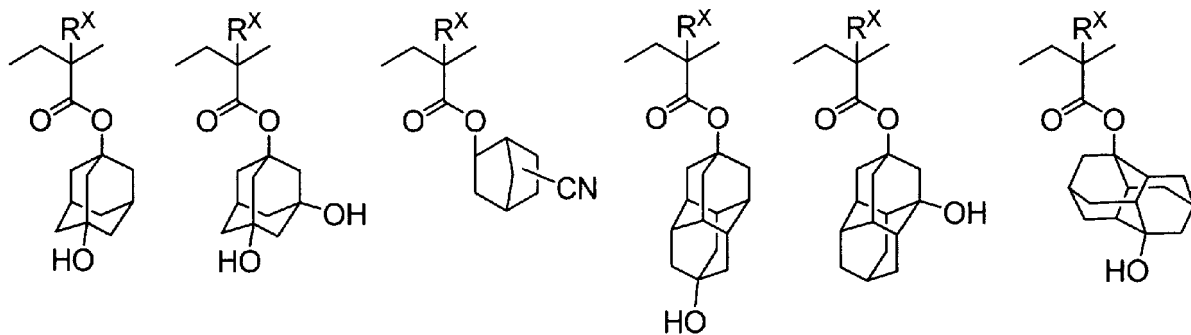
R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

【0080】

一般式 (AIIa) ~ (AII d) で表される繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明は、これらに限定されない。

【0081】

【化 1 7】



20

【0082】

式中 R^X は水素原子、メチル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

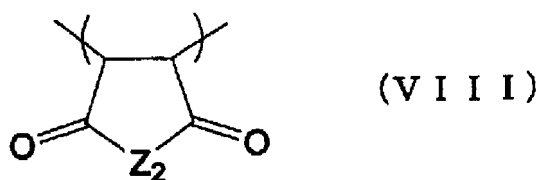
30

【0083】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式 (VII I) で表される繰り返し単位を有してもよい。

【0084】

【化 1 8】



40

【0085】

一般式 (VII I) に於いて、

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 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。

【0086】

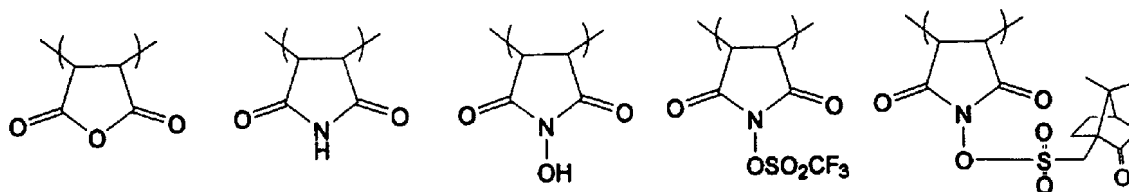
一般式 (VII I) で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本

50

発明はこれらに限定されない。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 9 】



【 0 0 8 8 】

10

(a 3) ビニル構造を有する繰り返し単位

【 0 0 8 9 】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、さらに (a 3) ビニル構造を持つ繰り返し単位を含んでもよい。この場合、該アルカリ可溶性樹脂がビニル構造を持つ繰り返し単位を含むことで、該ビニル構造と、後述するカチオン重合性モノマーとがカチオン重合反応を起こし、露光部が樹脂成分を巻き込んでの 3 次元構造を形成することで、アルカリ現像液に対しての高い溶解コントラストを得ることが期待される。

ここでいうビニル構造とは、ビニル基又はビニル基の水素原子を有機基で置換した構造を表す。

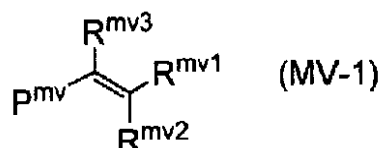
【 0 0 9 0 】

20

前記 (a 3) ビニル構造を持つ繰り返し単位中に含まれるビニル構造は下記一般式 (M V - 1) で表される。

【 0 0 9 1 】

【 化 2 0 】



30

【 0 0 9 2 】

一般式 (M V - 1) 中、 $R^{mv1} \sim R^{mv3}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、又は有機基を表す。

$R^{mv1} \sim R^{mv3}$ における有機基としては、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

$R^{mv1} \sim R^{mv3}$ における好ましい有機基としては、水素原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、*s* - ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、等が挙げられる。 $R^{mv1} \sim R^{mv3}$ は、前記好ましい有機基により置換されていてもよい。

40

【 0 0 9 4 】

式 (M V - 1) 中、 P^{mv} は、単結合または連結基を表し、連結基としてはメチレン連結基、カルボニルオキシ基、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{mv0})-$ の組み合わせからなることが好ましい。 P^{mv} が連結する有機基はポリマー主鎖に連結している側鎖を構成する基であり、具体的には例えば、前記一般式 (I V) 又は (V) で表される構造が挙げられる。 R^{mv0} は水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R^{mv0} における有機基としては、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基が挙げられる。

50

【 0 0 9 5 】

P^{mv} の好ましい態様としては、メチレン基、エーテル基、メチレンカルボニルオキシ基、アミノ基、等が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

また、 R^{mv1} 、 R^{mv2} 、 R^{mv3} 、 P^{mv} は、各々が互いに結合して環構造を形成していても良い。具体的には、 R^{mv1} と R^{mv2} 、 R^{mv3} と P^{mv} 、 R^{mv1} と R^{mv3} 、 R^{mv2} と P^{mv} 、とが互いに結合して環構造を形成した態様が挙げられる。また、これら環構造は、その骨格が炭素原子のみでできていても、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

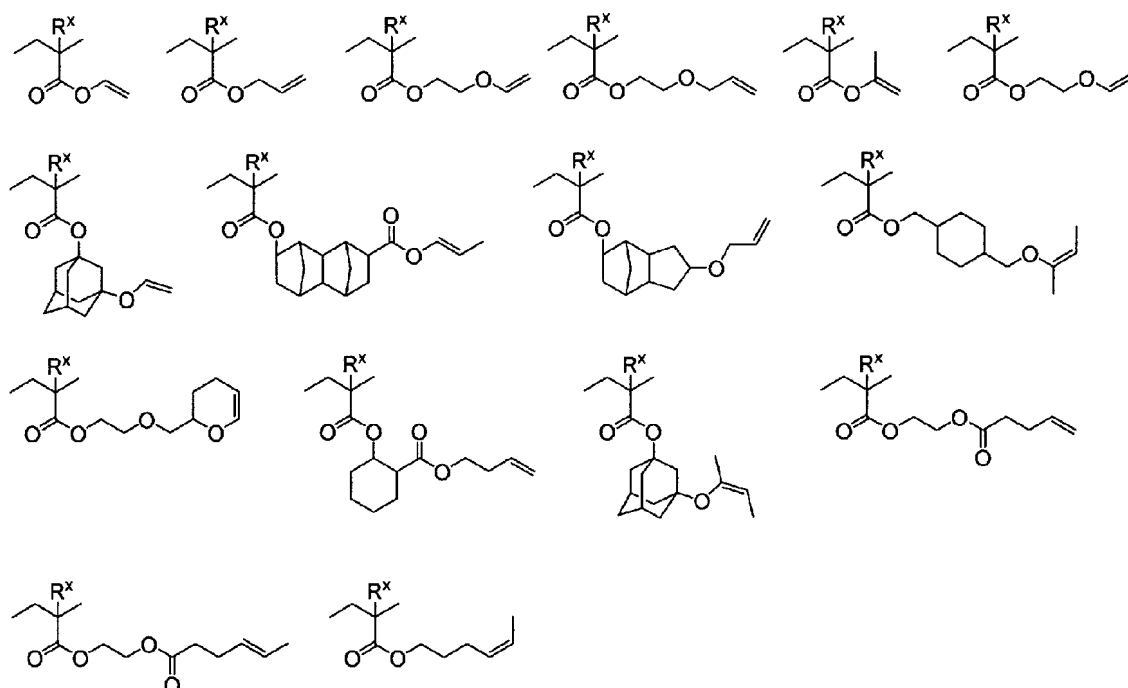
【 0 0 9 7 】

以下にビニル構造を持つ繰り返し単位を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

【 0 0 9 8 】

【 化 2 1 】



20

30

【 0 0 9 9 】

R^x は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基をあらわす。

【 0 1 0 0 】

(a 4)ラクトン含有繰り返し単位

【 0 1 0 1 】

本発明に用いられる(A)アルカリ可溶性樹脂成分は、ラクトン含有単環式又は多環式脂肪族基を含有する基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

40

これらのラクトン含有構造は、アルカリ現像液により開環しカルボン酸を発生する。この発生したカルボン酸によってアルカリ現像液への溶解性を高める機能を持つ。このとき露光部は架橋により3次元網目構造を形成していると考えられ、未露光部に比べて現像液の浸透が小さくなる。ラクトン構造自体も開環後のカルボキシル基と比べると疎水的であり、露光部におけるアルカリ現像液との親和性は未露光部に比べて小さくなる。以上のような作用によりラクトン構造を有することで未露光部と露光部の溶解コントラストがさらに向上したり、露光部の膨潤が抑止されたりして、解像力の向上が期待される。

【 0 1 0 2 】

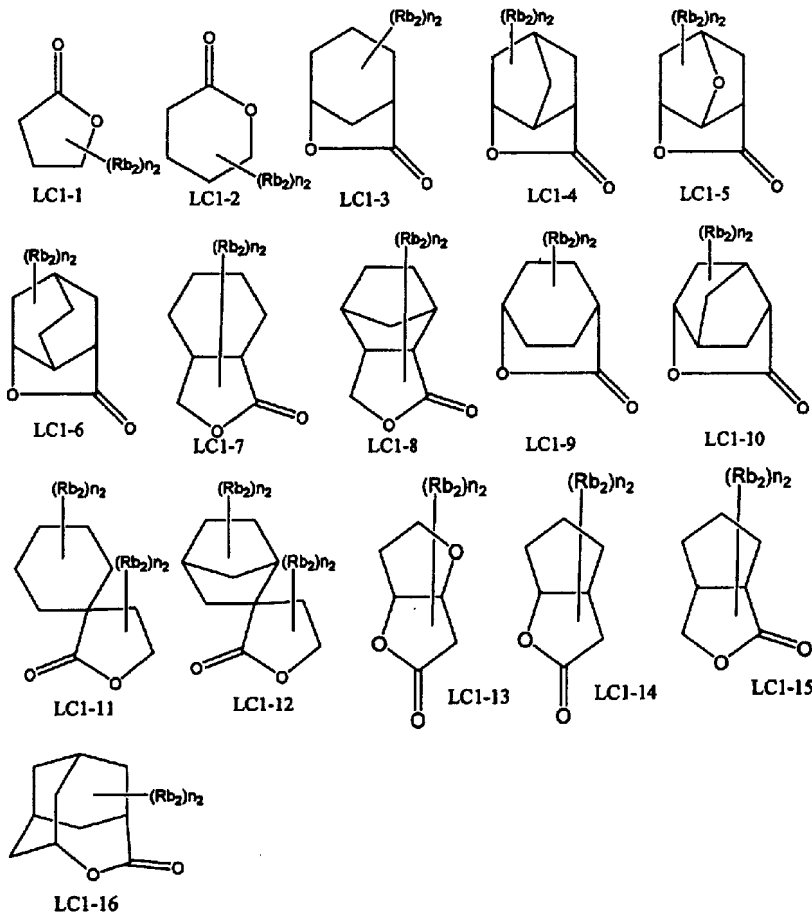
ラクトン構造としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環のラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造

50

、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-16）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）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）であり、特に好ましくは（LC1-4）である。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。

【0103】

【化22】



【0104】

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

【0105】

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、下記一般式（AI）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0106】

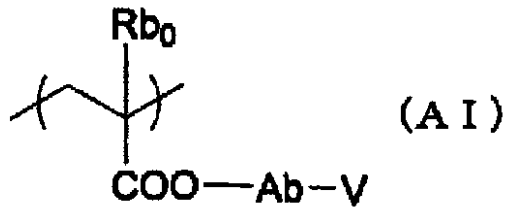
10

20

30

40

【化 2 3】



【0107】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は、水素原子又はメチル基が好ましい。

10

A_b は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される 2 価の連結基である。 Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基である。

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

20

【0108】

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 (ee) が 90 以上のものが好ましく、より好ましくは 95 以上である。

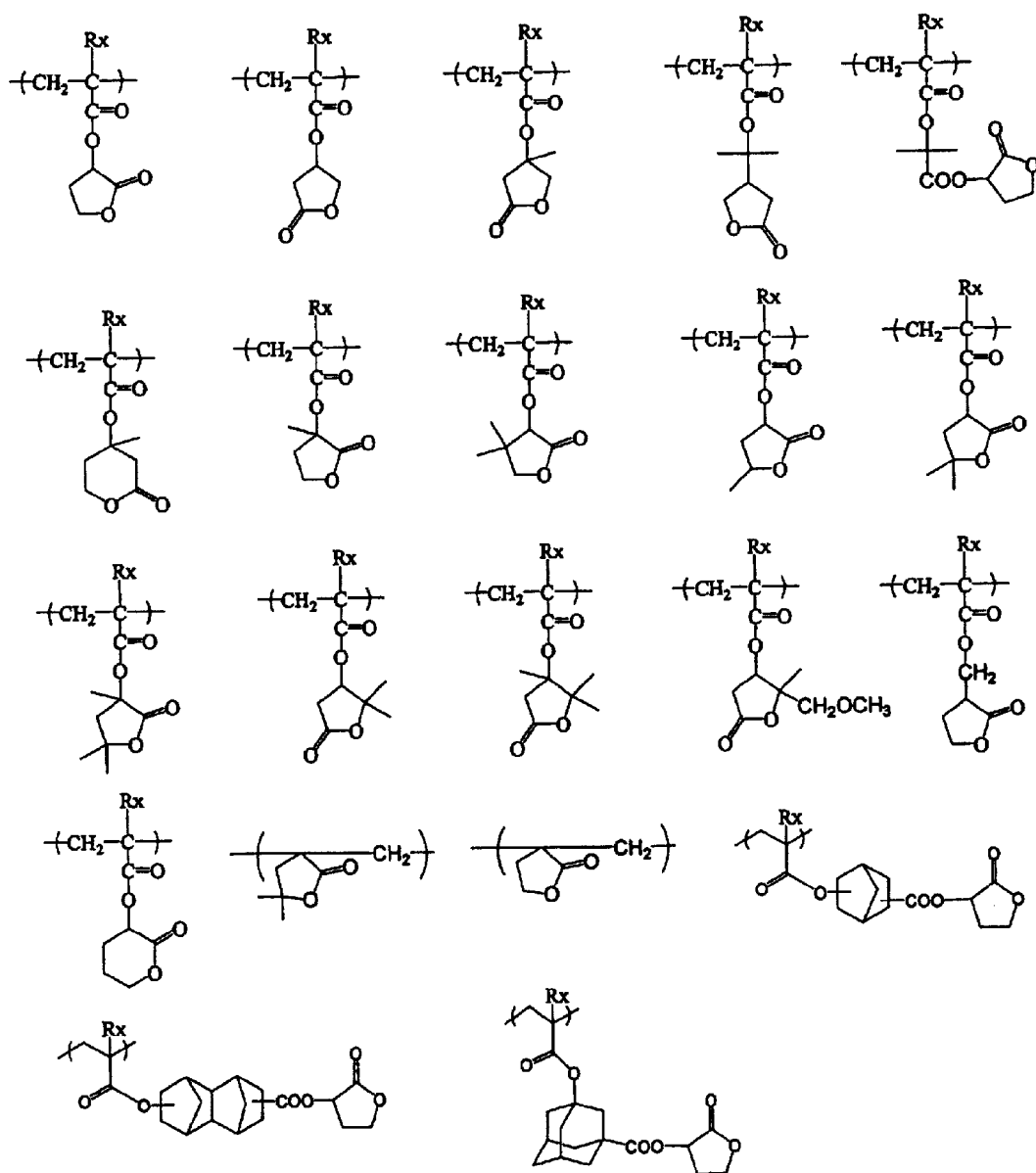
【0109】

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

【0110】

30

【化 2 4】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

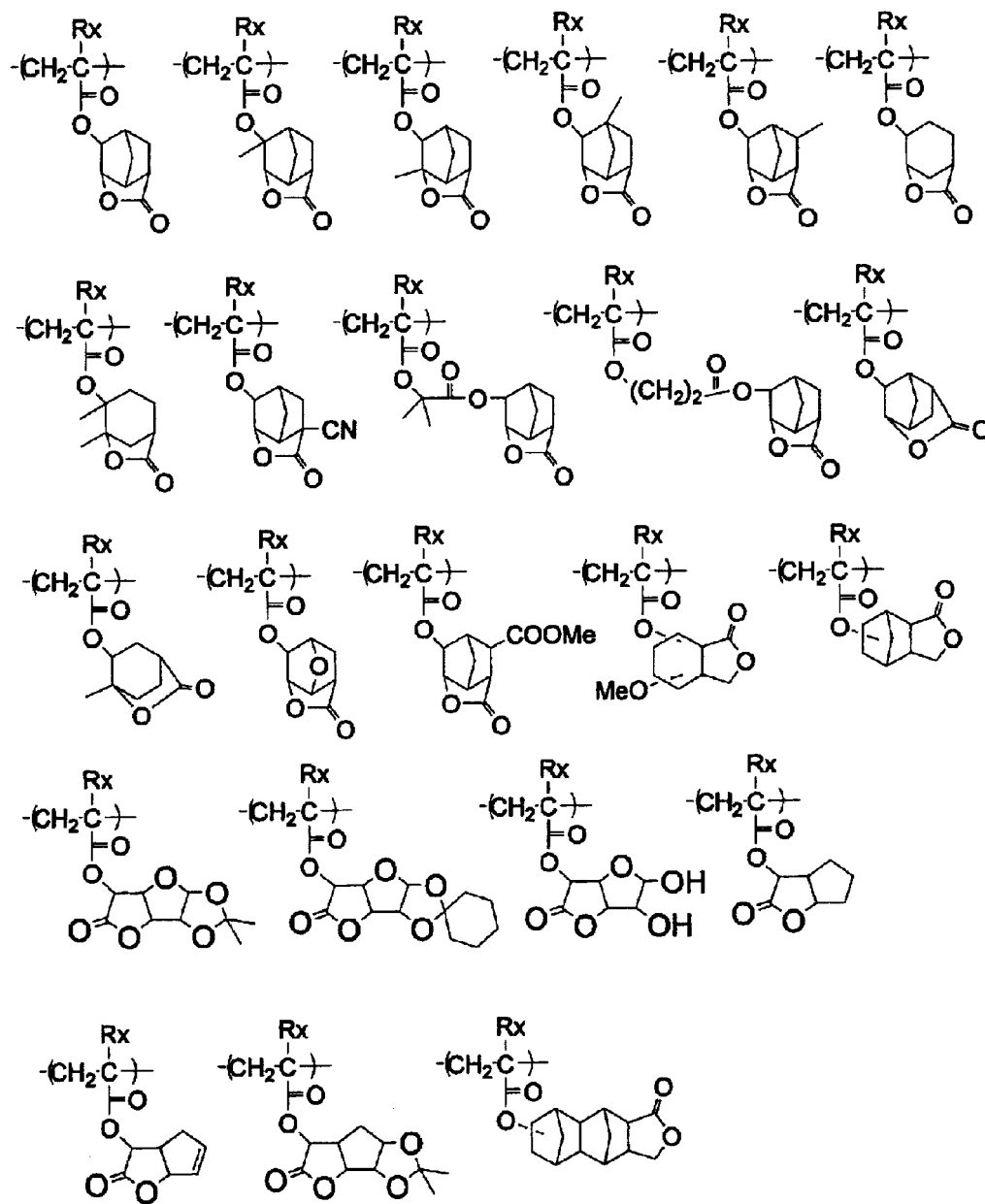
10

20

30

【 0 1 1 1 】

【化 2 5】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

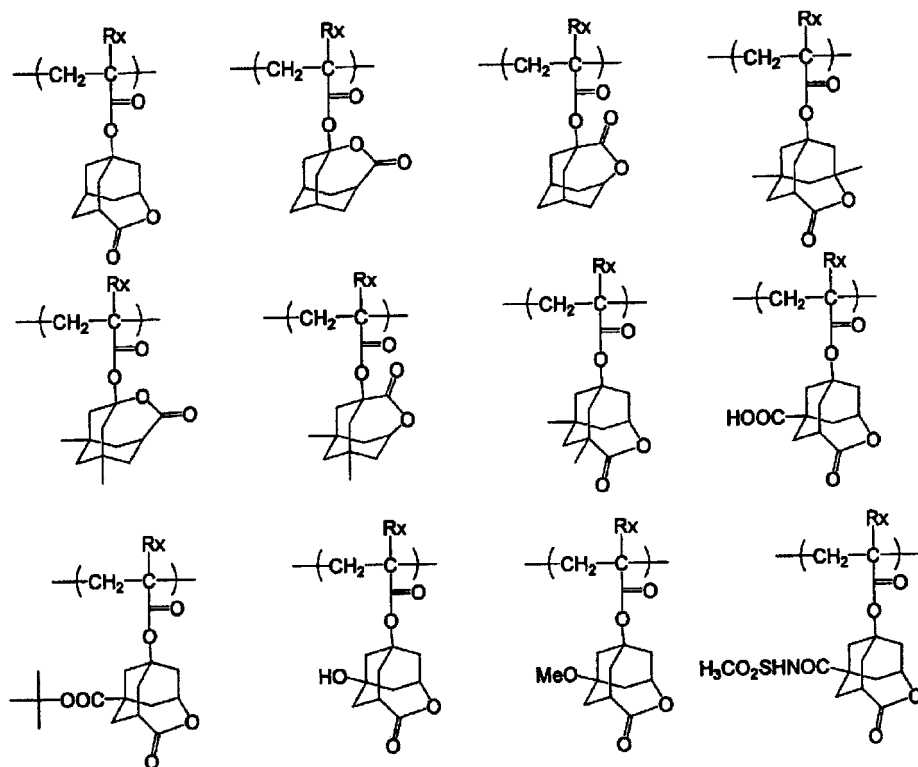
10

20

30

【 0 1 1 2 】

【化 2 6】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

20

【0113】

上記繰り返し単位の各成分の組成比は、用いる繰り返し単位によって異なるが、(a1) アルカリ可溶性基を持つ繰り返し単位が一般的に5～50モル%、好ましくは8～35モル%、さらに好ましくは12～30モル%であり、(a2) 脂環基を持つ繰り返し単位が一般的に15～90モル%、好ましくは25～80モル%、さらに好ましくは30～60モル%であり、(a3) ビニル構造を有する繰り返し単位が一般的に3～30モル%、好ましくは5～25モル%、さらに好ましくは7～20モル%である。

30

さらに(a4) ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、該繰り返し単位の組成比は一般的に1～50モル%、好ましくは5～45モル%、さらに好ましくは10～40モル%である。

【0114】

アルカリ可溶性樹脂成分に用いられる樹脂は前記繰り返し単位の共重合体からなり、重量平均分子量(Mw)は通常は1000～100000、好ましくは1000～20000、さらに好ましくは1000～10000である。また重量平均分子量を数平均分子量で除した値(分散度(Mw/Mn))は、1～3、好ましくは1～2.5、さらに好ましくは1～2.0である。

40

【0115】

本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物

50

を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト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。

【0116】

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、アゾビスジメチルパレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは60～100である。

【0117】

(B) ビニル構造を2つ以上持つ化合物（カチオン重合性モノマー）

本発明のネガ型レジスト組成物は、(B) ビニル構造を2つ以上持つ化合物（以下、カチオン重合性モノマーともいう）を含有する。ビニル構造とは

本発明に用いる(B) ビニル構造を2つ以上持つ化合物は、後述する光カチオン重合開始剤から発生した酸の作用によりカチオン重合反応を起こし、該カチオン重合性モノマー間で架橋反応を起こし、露光部に3次元架橋構造が形成され则认为られる。この作用により、露光部がアルカリ現像液に不溶化し、パターン形成が可能となる。このように架橋系を用いることで、極性変換に比べて露光部・未露光部間の高い溶解コントラストを得ることができ、良好な解像性が達成される。

また、(A) アルカリ可溶性樹脂が、(a3) ビニル構造を有する繰り返し単位、を有する態様の場合、該(B) ビニル構造を2つ以上持つ化合物と、(A) アルカリ可溶性樹脂中の(a3) ビニル構造を有する繰り返し単位中のビニル構造との間でカチオン重合反応を起こし、さらに強固な3次元架橋構造が形成され则认为られる。

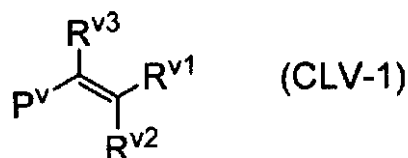
さらに、(A) アルカリ可溶性樹脂中の(a1) アルカリ可溶性基がカルボキシル基などの特定の基である場合、該(B) ビニル構造を2つ以上持つ化合物と、(A) アルカリ可溶性樹脂中の(a1) アルカリ可溶性基との間で反応を起こすことも考えられる。

【0118】

前記(B) ビニル構造を2つ以上持つ化合物は、分子中にビニル構造を2つ以上持つ化合物である。ビニル構造は下記一般式(CLV-1)で表される。

【0119】

【化27】



【0120】

一般式(CLV-1)中、 $R^{v1} \sim R^{v3}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は有機基を、表す。

$R^{v1} \sim R^{v3}$ における有機基としては、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基、が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

一般式 (CLV-1) 中、 P^V は、メチレン連結基、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{V0})$ の組み合わせからなる構造を表す。 R^{V0} は水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R^{V0} における有機基としては、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

また、 R^{V1} 、 R^{V2} 、 R^{V3} 、 P^V は、各々が互いに結合して環構造を形成していても良い。具体的には、 R^{V1} と R^{V2} 、 R^{V3} と P^V 、 R^{V1} と R^{V3} 、 R^{V2} と P^V 、とが互いに結合して環構造を形成した態様が挙げられる。

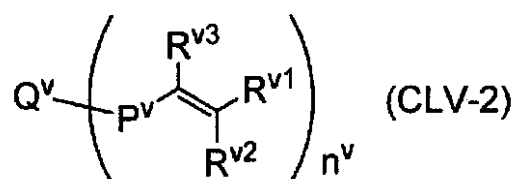
10

【 0 1 2 3 】

前記 (B) ビニル構造を 2 つ以上持つ化合物として、好ましくは下記一般式 (CLV-2) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

【 化 2 8 】



20

【 0 1 2 5 】

式 (CLV-2) 中 $R^{V1} \sim R^{V3}$ 、及び P^V は、上記一般式 (CLV-1) 中と同義である。 Q^V は単結合若しくは n^V 価の有機基を表し、 n^V は 2 以上の整数を表す。

【 0 1 2 6 】

n^V 価の有機基としては、鎖状若しくは環状の脂肪族基、又は芳香族基が挙げられ、鎖状脂肪族基は、飽和脂肪族基であっても不飽和脂肪族基であってもよい。該 n^V 価の有機基の好ましい態様としては、鎖状若しくは環状の脂肪族基、又は芳香族基から n^V 個の水素原子を除いた n^V 価の構造が挙げられる。

30

【 0 1 2 7 】

一般式 (CLV-2) 中 $R^{V1} \sim R^{V3}$ は、上記一般式 (CLV-1) 中と同義である。 $R^{V1} \sim R^{V3}$ の好ましい態様としては、水素原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、等が挙げられる。 $R^{V1} \sim R^{V3}$ は、前記好ましい態様の任意の組み合わせであってよい。

【 0 1 2 8 】

一般式 (CLV-2) 中 P^V は、上記一般式 (CLV-1) 中と同義である。 P^V の好ましい態様としては、メチレン基、エーテル基、メチレンカルボニルオキシ基、アミノ基、等が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

また、 R^{V1} 、 R^{V2} 、 R^{V3} 、 P^V は、各々が互いに結合して環構造を形成していても良い。これらの環構造は、単環式であっても多環式であっても良い。また、これら環構造は、その骨格が炭素原子のみでできていても、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

40

【 0 1 3 0 】

一般式 (CLV-2) 中 n^V は、2 以上の整数を表す。 n^V の好ましい範囲としては、2 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 8、さらに好ましくは 3 ~ 6 である。 n^V が 2 以上であることで、該 (B) ビニル構造を 2 つ以上持つ化合物は、カチオン重合性モノマーとしての機能を持ち、露光部がより複雑にからまった架橋構造を形成し、アルカリ現像液に対する高い溶解コントラストを発現するとともに、膨潤が抑止され、高い解像性を達成するものと考えられる。

50

【 0 1 3 1 】

上記一般式（ＣＬＶ－２）は、同一のビニル構造を持つカチオン重合性モノマーであるが、該カチオン重合性モノマーは同一分子中に異なるビニル構造を複数持っていていても良い。

【 0 1 3 2 】

本発明において、該カチオン重合性モノマーは１種類を用いても良いし、異なるものを複数種混合して用いてもよい。異なる官能基数、異なるビニル構造のカチオン重合性モノマーを用いることで、感度とその他性能のバランスをとることも可能である。

【 0 1 3 3 】

該カチオン重合性モノマーは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体、及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態であってもよい。モノマー及びそれらの共重合体としては、多価カルボン酸のエステル類、アミド類や、多価アルコールのエステル類並びにエーテル類が挙げられる。

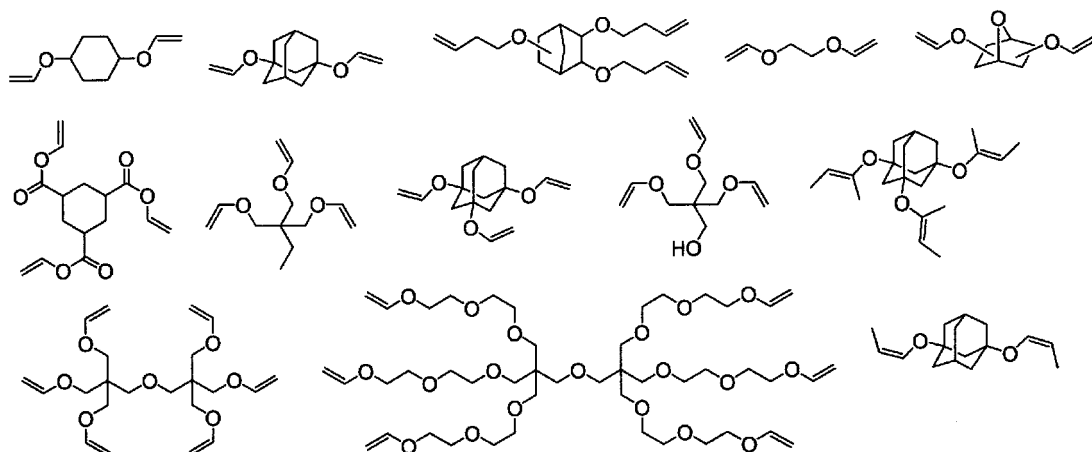
本発明におけるカチオン重合性モノマーの分子量は、通常３，０００以下であり、好ましくは１，５００～８０、更に好ましくは１，０００～１００である。

【 0 1 3 4 】

以下に本発明に用いられるカチオン重合性モノマーを例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 5 】

【 化 2 9 】



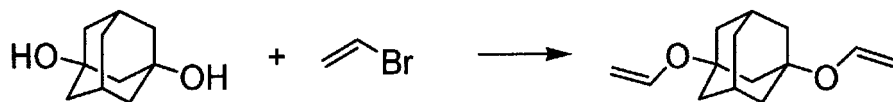
【 0 1 3 6 】

本発明におけるカチオン重合性モノマー成分の含有量は、レジスト組成物の固形分に対して、通常０．５～６０質量％、好ましくは１～５０質量％、さらに好ましくは５～４０質量％である。

本発明に用いられるカチオン重合性モノマーは、例えば下記のように対応するアルコールとビニルプロマイドなどを用いて合成することができる。

【 0 1 3 7 】

【 化 3 0 】



【 0 1 3 8 】

(Ｃ) 光カチオン重合開始剤

本発明のネガ型レジスト組成物には、活性光線又は放射線の照射により架橋反応（カチオン重合反応）を進行させる化合物（以下光カチオン重合開始剤ともいう）を含有する。

光カチオン重合開始剤としては、一般的に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。

【 0 1 3 9 】

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。

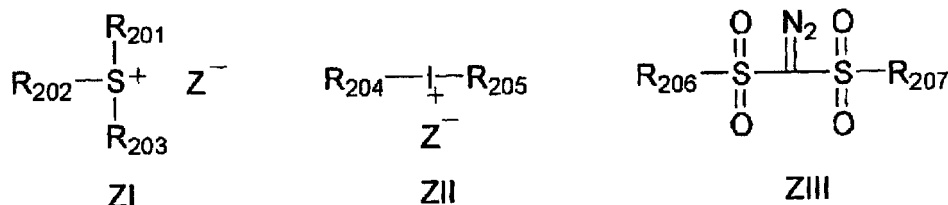
【 0 1 4 0 】

光重合開始剤の中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。

10

【 0 1 4 1 】

【 化 3 1 】



20

【 0 1 4 2 】

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。

【 0 1 4 3 】

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

30

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【 0 1 4 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。

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。

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。

40

【 0 1 4 5 】

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、アラキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【 0 1 4 6 】

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、

50

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。

【0147】

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。

【0148】

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

【0149】

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。

【0150】

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。

【0151】

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。

【0152】

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ることができる。

【0153】

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

【0154】

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

アリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【0155】

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ることができる。

【0156】

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

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基としては、例えば、後述する化合物(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。

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R₂₀₁～R₂₀₃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R₂₀₁～R₂₀₃の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0157】

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。

【0158】

化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0159】

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁～R₂₀₃の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁～R₂₀₃の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

【0160】

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。

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もよい。

【0161】

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。

【0162】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ 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 R₂₀₁ ~ R₂₀₃ のうちのいずれか 1 つに置換していてもよいし、3 つ全てに置換していてもよい。また、R₂₀₁ ~ R₂₀₃ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の p - 位に置換していることが好ましい。

10

【0163】

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 R₂₀₁ ~ R₂₀₃ 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。

【0164】

20

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ 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。

【0165】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ 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。

【0166】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2 - オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

30

【0167】

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。

【0168】

40

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。

【0169】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ 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。

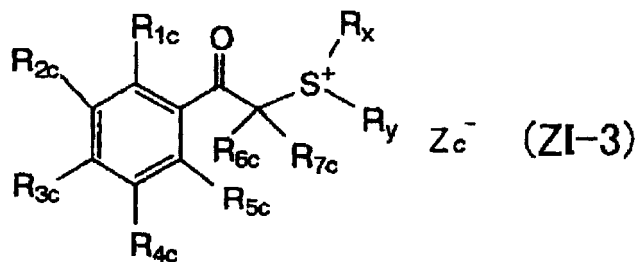
【0170】

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。

【0171】

50

【化 3 2】



【 0 1 7 2 】

10

一般式 (Z I - 3) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ア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。

【 0 1 7 3 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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

【 0 1 7 4 】

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

【 0 1 7 5 】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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

【 0 1 7 6 】

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

【 0 1 7 7 】

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

【 0 1 7 8 】

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。

【 0 1 7 9 】

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。

【 0 1 8 0 】

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。

【0181】

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。

【0182】

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。

【0183】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0184】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0185】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0186】

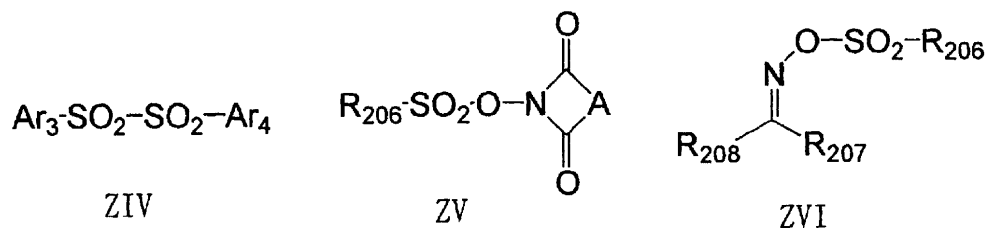
Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (ZI) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0187】

光カチオン重合開始剤として、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。

【0188】

【化 33】



【0189】

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。

R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} 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。

【 0 1 9 0 】

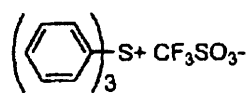
光カチオン重合開始剤の内より好ましくは、一般式 (Z I) ~ (Z I I I) で表される化合物である。

また、光カチオン重合開始剤として、スルホン酸基又はイミド基を 1 つ有する酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは 1 価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、または 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、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な光カチオン重合開始剤は、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。

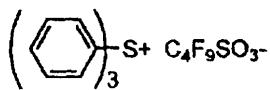
光カチオン重合開始剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【 0 1 9 1 】

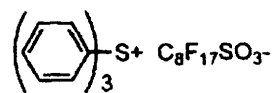
【化 3 4】



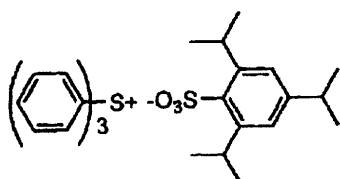
(z1)



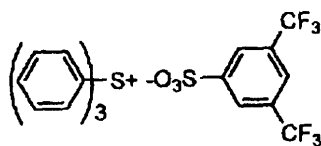
(z2)



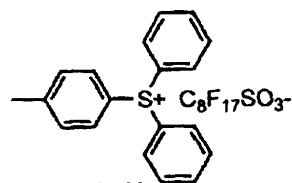
(z3)



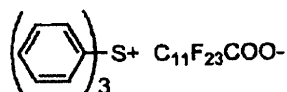
(z4)



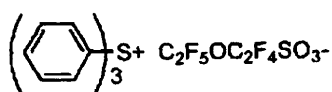
(z5)



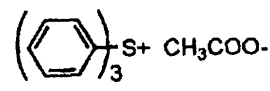
(z6)



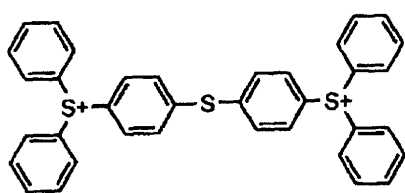
(z7)



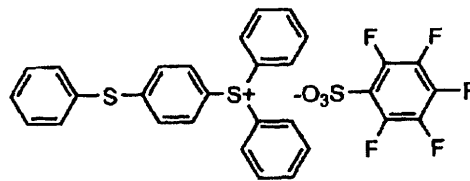
(z8)



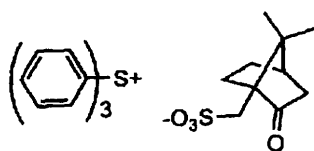
(z9)



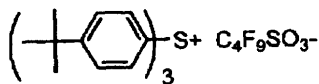
(z10)



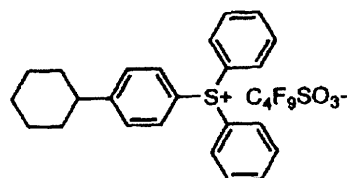
(z11)



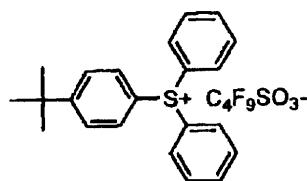
(z12)



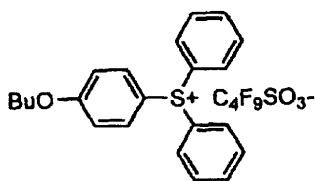
(z13)



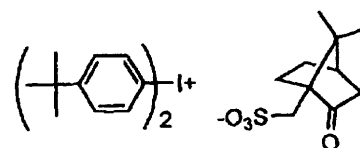
(z14)



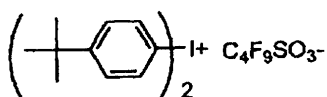
(z15)



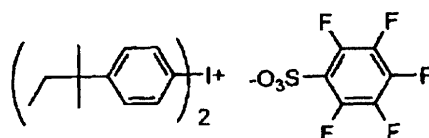
(z16)



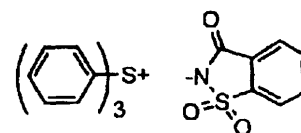
(z17)



(z18)



(z19)



(z20)

10

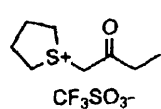
20

30

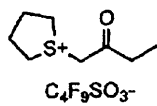
40

【 0 1 9 2 】

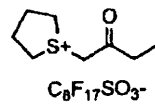
【化 3 5】



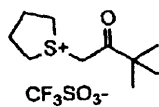
(z21)



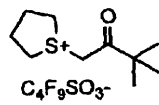
(z22)



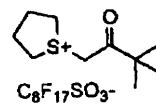
(z23)



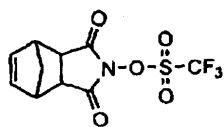
(z24)



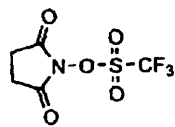
(z25)



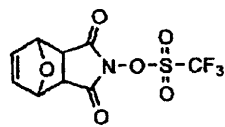
(z26)



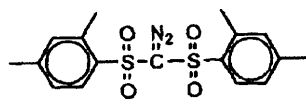
(z27)



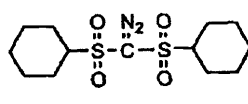
(z28)



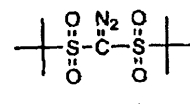
(z29)



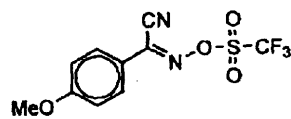
(z30)



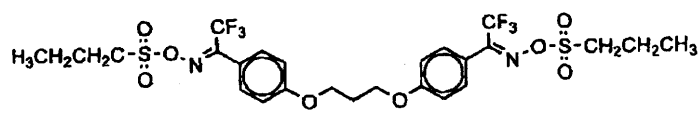
(z31)



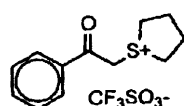
(z32)



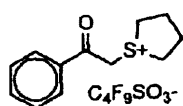
(z33)



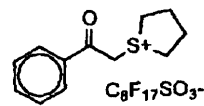
(z34)



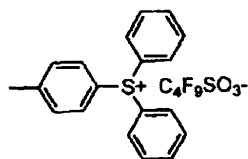
(z35)



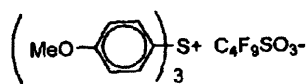
(z36)



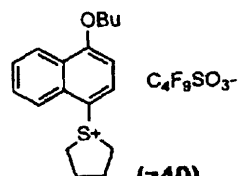
(z37)



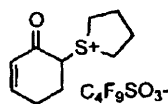
(z38)



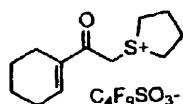
(z39)



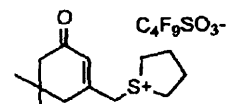
(z40)



(z41)



(z42)



(z43)

10

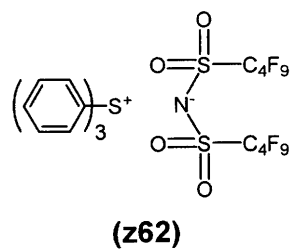
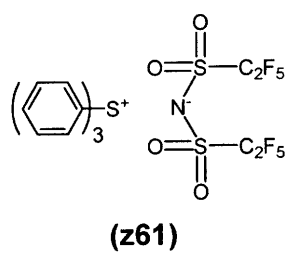
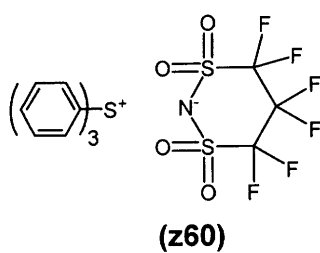
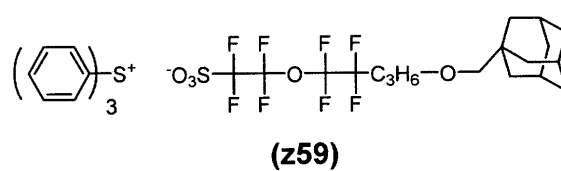
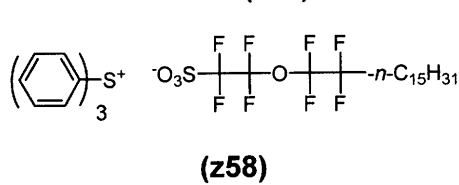
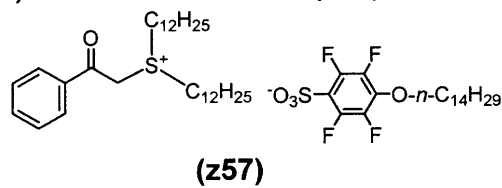
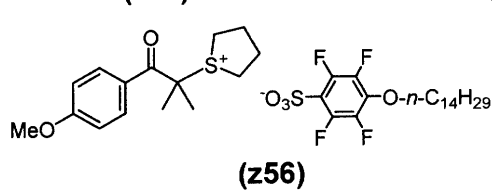
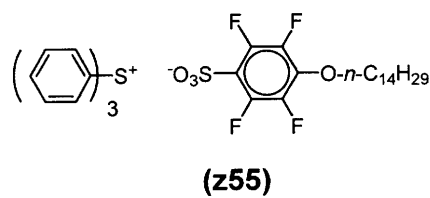
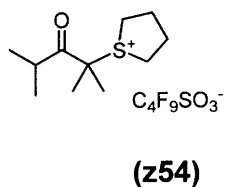
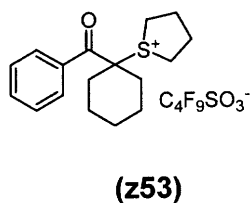
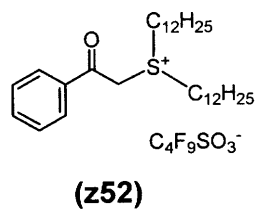
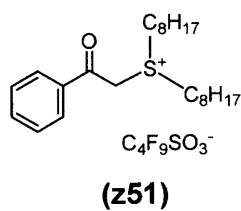
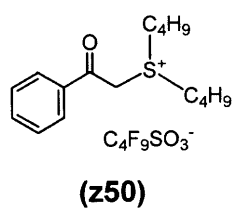
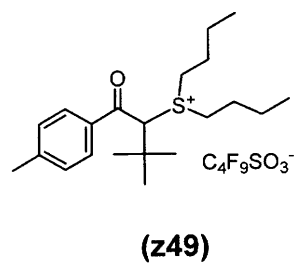
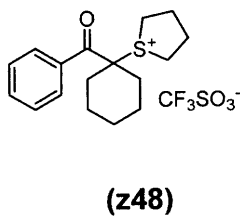
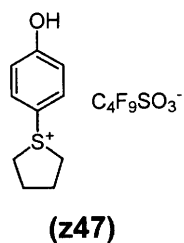
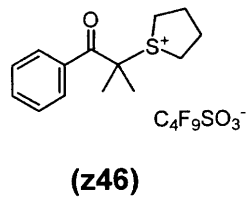
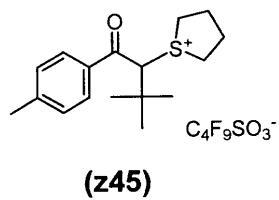
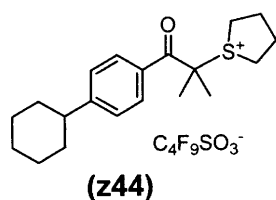
20

30

40

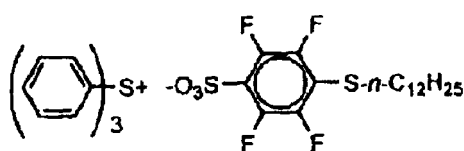
【 0 1 9 3 】

【化 3 6】

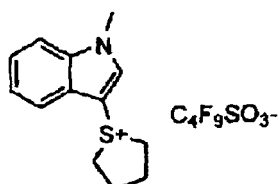


【 0 1 9 4 】

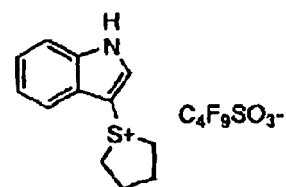
【化 3 7】



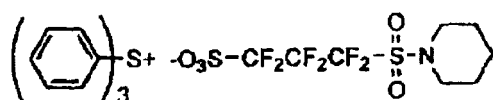
(z63)



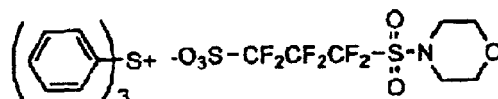
(z64)



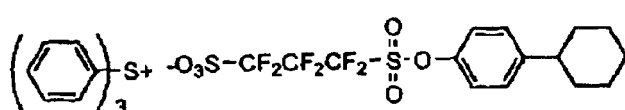
(z65)



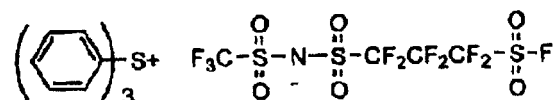
(z66)



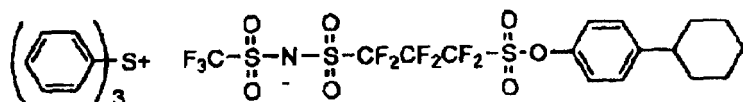
(z67)



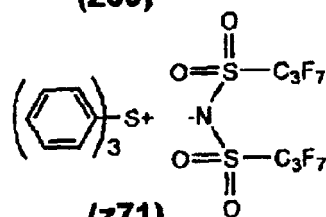
(z68)



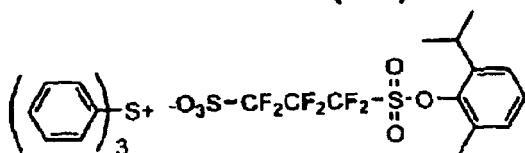
(z69)



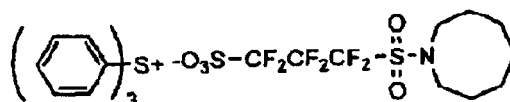
(z70)



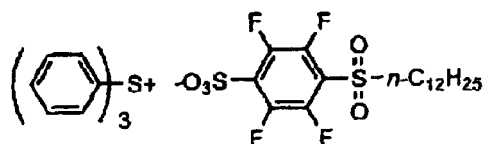
(z71)



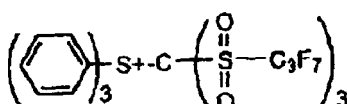
(z72)



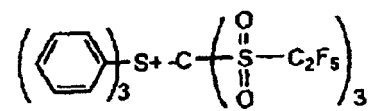
(z73)



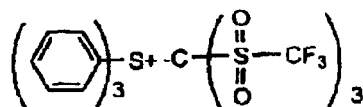
(z74)



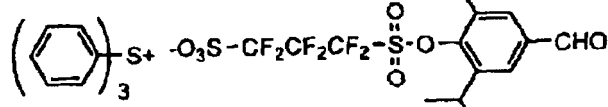
(z75)



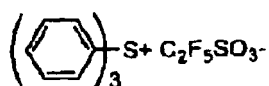
(z76)



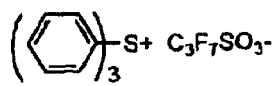
(z77)



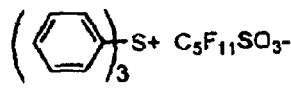
(z78)



(z79)



(z80)



(z81)

10

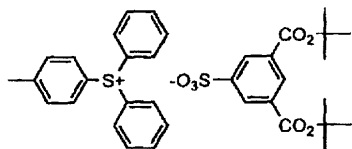
20

30

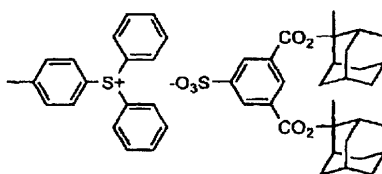
40

【 0 1 9 5 】

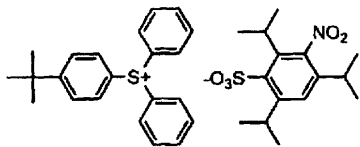
【化 3 8】



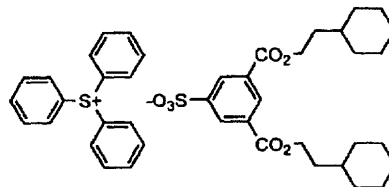
(z82)



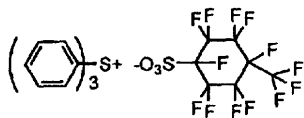
(z83)



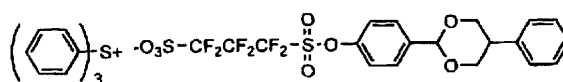
(z84)



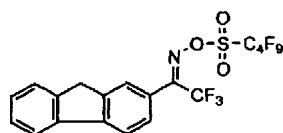
(z85)



(z86)



(z87)



(z88)

【 0 1 9 6】

光カチオン重合開始剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

光カチオン重合開始剤のネガ型レジスト組成物中の含量は、ネガ型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。

【 0 1 9 7】

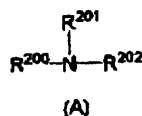
(D) 塩基性化合物

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。

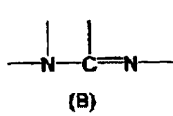
塩基性化合物としては、好ましくは、下記式(A)～(E)で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

【 0 1 9 8】

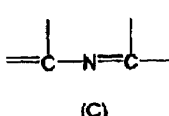
【化 3 9】



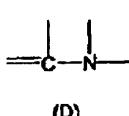
(A)



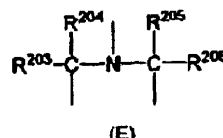
(B)



(C)



(D)



(E)

【 0 1 9 9】

一般式(A)～(E)中、

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

10

20

30

40

50

よい。

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

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

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

【0200】

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

10

【0201】

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

20

30

【0202】

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。

40

【0203】

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

50

ン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【 0 2 0 4 】

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 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 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、ブロマイド、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れる。

【 0 2 0 5 】

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、アラール基、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。

【 0 2 0 6 】

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 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【 0 2 0 7 】

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いてもよく、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。

【0208】

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 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

10

【0209】

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。

20

これらの塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上で用いられる。

【0210】

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

【0211】

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

30

【0212】

(E) 疎水性ポリマー

活性光線又は放射線の照射時にレジスト膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体 (液浸媒体) を満たして露光 (液浸露光) を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

【0213】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源が ArF エキシマレーザー (波長 ; 193 nm) である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

40

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

【0214】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤 (液体) を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチ

50

ルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0215】

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

10

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

【0216】

本発明のネガ型レジスト組成物からなるレジスト膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じてさらに疎水性樹脂（HP）を添加することができる。これにより、レジスト膜表層に疎水性樹脂（HP）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、レジスト膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追従性を向上させることができる。疎水性樹脂（HP）としては、表面の後退接触角が添加することにより向上する樹脂であれば何でもよいが、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることが好ましい。レジスト膜の後退接触角は60°～90°が好ましく、更に好ましくは70°以上である。添加量は、レジスト膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、ネガ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。疎水性樹脂（HP）は前述のように界面に遍在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

20

【0217】

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

30

【0218】

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

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

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

40

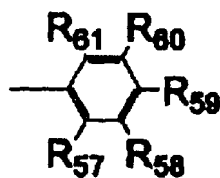
フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

【0219】

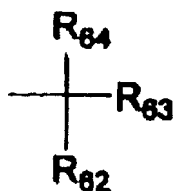
フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F2）～（F4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0220】

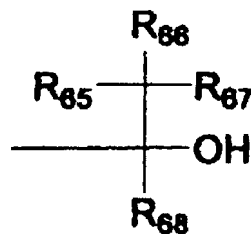
【化 4 0】



(F2)



(F3)



(F4)

10

【 0 2 2 1】

一般式 (F2) ~ (F4) 中、

$R_{57} \sim R_{68}$ 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、 $R_{57} \sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ および $R_{65} \sim R_{68}$ 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（好ましくは炭素数 1 ~ 4）を表す。 $R_{57} \sim R_{61}$ 及び $R_{65} \sim R_{67}$ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 R_{62} 、 R_{63} 及び R_{68} は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

20

【 0 2 2 2】

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

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

30

一般式 (F4) で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

【 0 2 2 3】

以下、フッ素原子を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

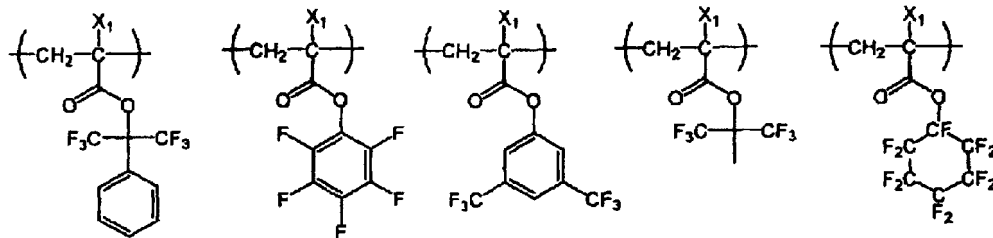
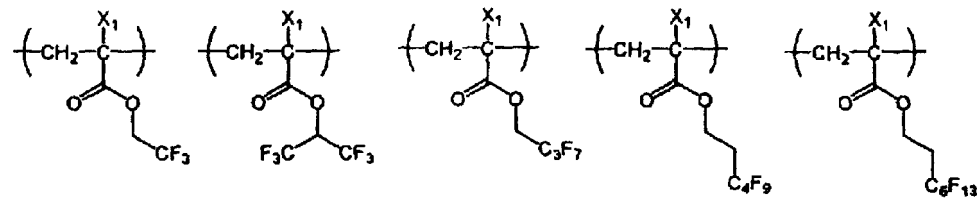
40

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

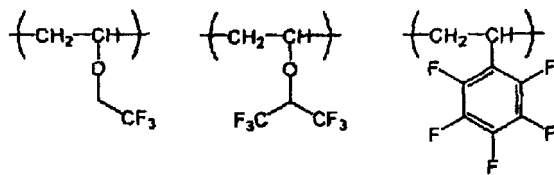
X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【 0 2 2 4】

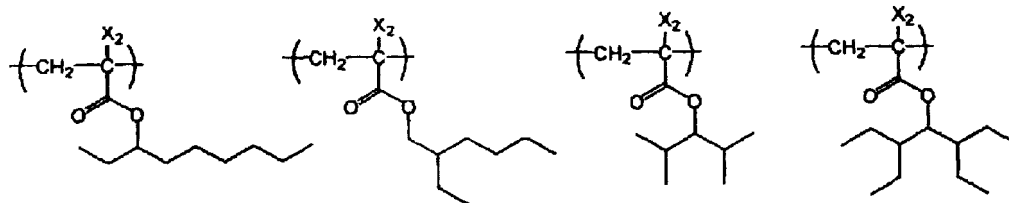
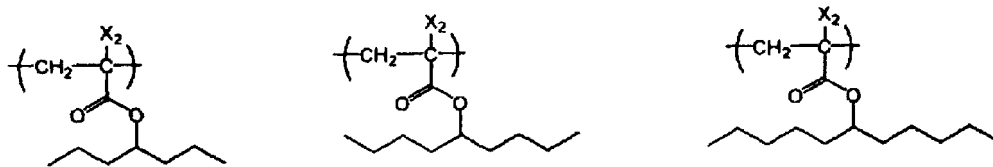
【化 4 1】



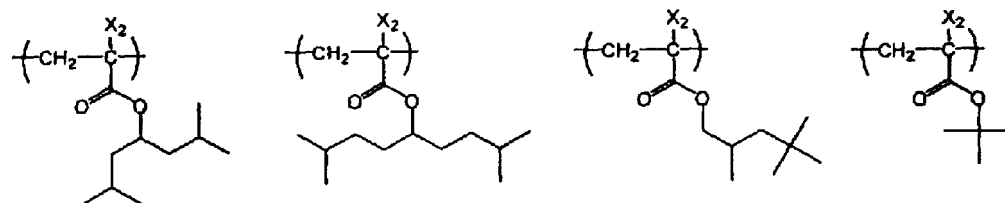
10



20



30



【 0 2 2 5】

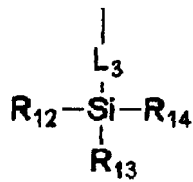
疎水性樹脂（HP）は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

40

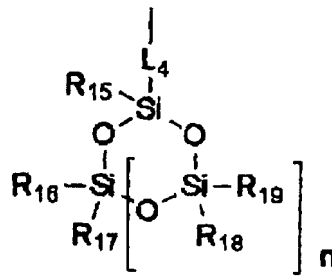
アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式（CS-1）～（CS-3）で表される基などが挙げられる。

【 0 2 2 6】

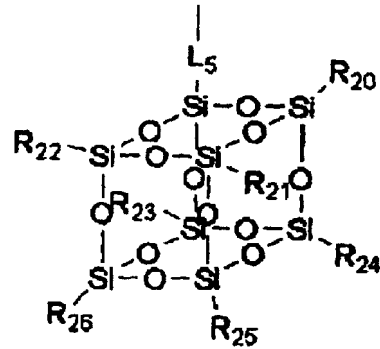
【化 4 2】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

【0227】

一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）またはシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）を表す。

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基、フェニル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレ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挙げられる。

20

n は 1 ~ 5 の整数を表す。

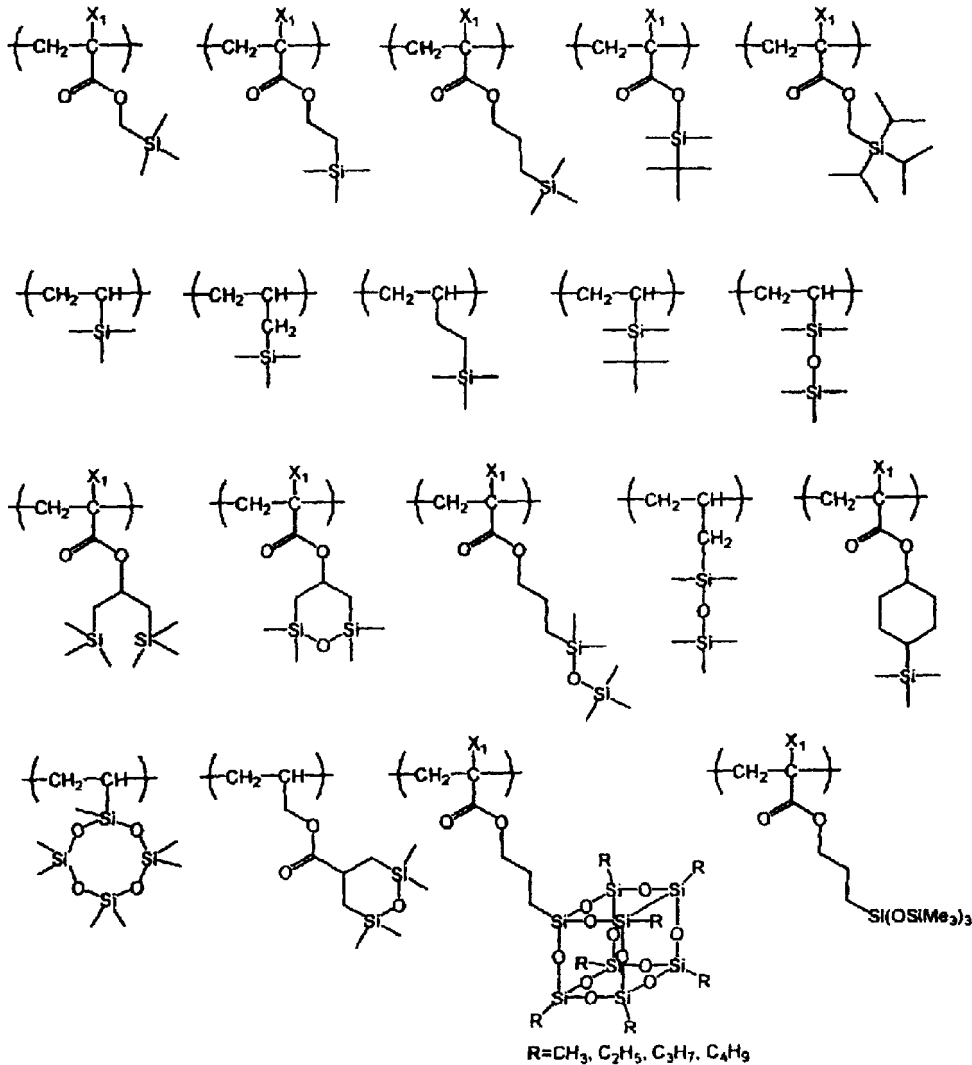
【0228】

以下、珪素原子を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

【0229】

【化 4 3】



10

20

30

【 0 2 3 0】

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

（x）アルカリ可溶性基、

（y）アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基

、

（z）酸の作用により分解する基。

【 0 2 3 1】

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

40

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

【 0 2 3 2】

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

50

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

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 50 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 35 mol %、更に好ましくは 5 ~ 20 mol % である。

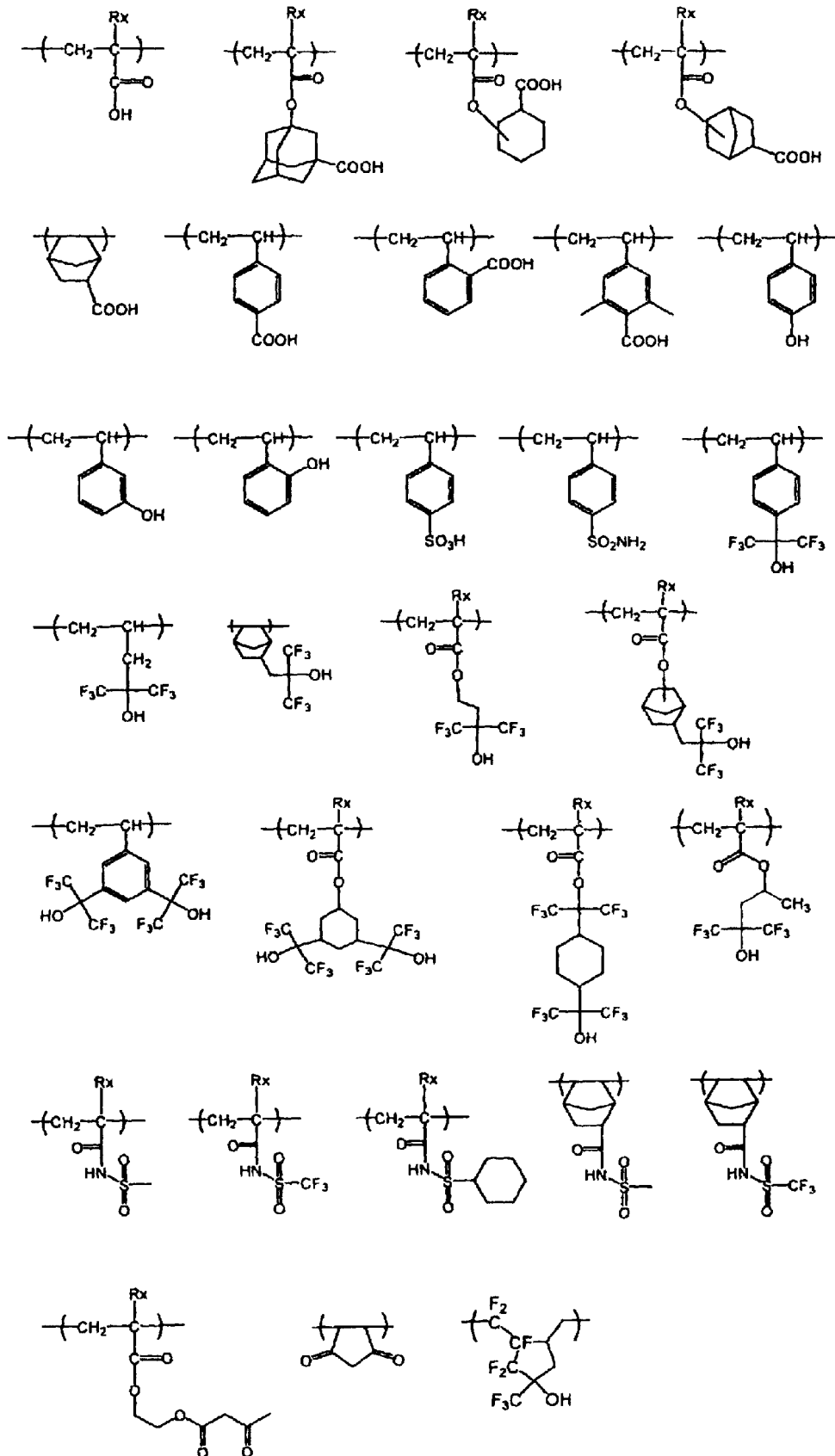
【 0 2 3 3 】

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

【 0 2 3 4 】

【化 4 4】

式中 R_x はH、 CH_3 、 CF_3 、 CH_2OH を表す。



【 0 2 3 5】

(y) アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基

10

20

30

40

50

としては、例えば、ラクトン構造を有する基、酸無水物、酸イミド基などが挙げられ、好ましくはラクトン基である。

アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位のように、樹脂の主鎖にアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）が結合している繰り返し単位、あるいはアルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

アルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、 $1 \sim 40 \text{ mol } \%$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 30 \text{ mol } \%$ 、更に好ましくは $5 \sim 15 \text{ mol } \%$ である。

10

【0236】

アルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）を有する繰り返し単位の具体例としては、（A）成分の樹脂で挙げたラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げることができる。

【0237】

疎水性樹脂（HP）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、（A）成分の樹脂で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。疎水性樹脂（HP）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、 $1 \sim 80 \text{ mol } \%$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 80 \text{ mol } \%$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ mol } \%$ である。

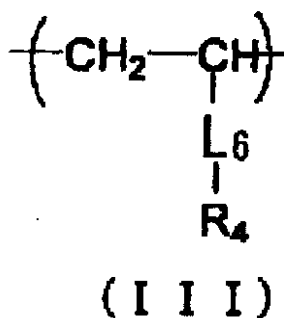
20

【0238】

疎水性樹脂（HP）は、更に、下記一般式（III）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0239】

【化45】



30

【0240】

一般式（III）に於いて、

R_4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基を有する基を表す。

L_6 は、単結合又は2価の連結基を表す。

40

【0241】

一般式（III）に於ける、 R_4 のアルキル基は、炭素数 $3 \sim 20$ の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数 $3 \sim 20$ のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数 $3 \sim 20$ のアルケニル基が好ましい。

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

L_6 の2価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数 $1 \sim 5$ ）、オキシ基が好ましい。

【0242】

疎水性樹脂（HP）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（

50

HP)の分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、疎水性樹脂(HR)中10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

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

【0243】

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

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

【0244】

疎水性樹脂(HP)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のネガ型レジスト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。

【0245】

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。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは30～50質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは60～100である。

【0246】

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

【0247】

10

20

30

40

50

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

【0248】

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

10

【0249】

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

【0250】

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

20

【0251】

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

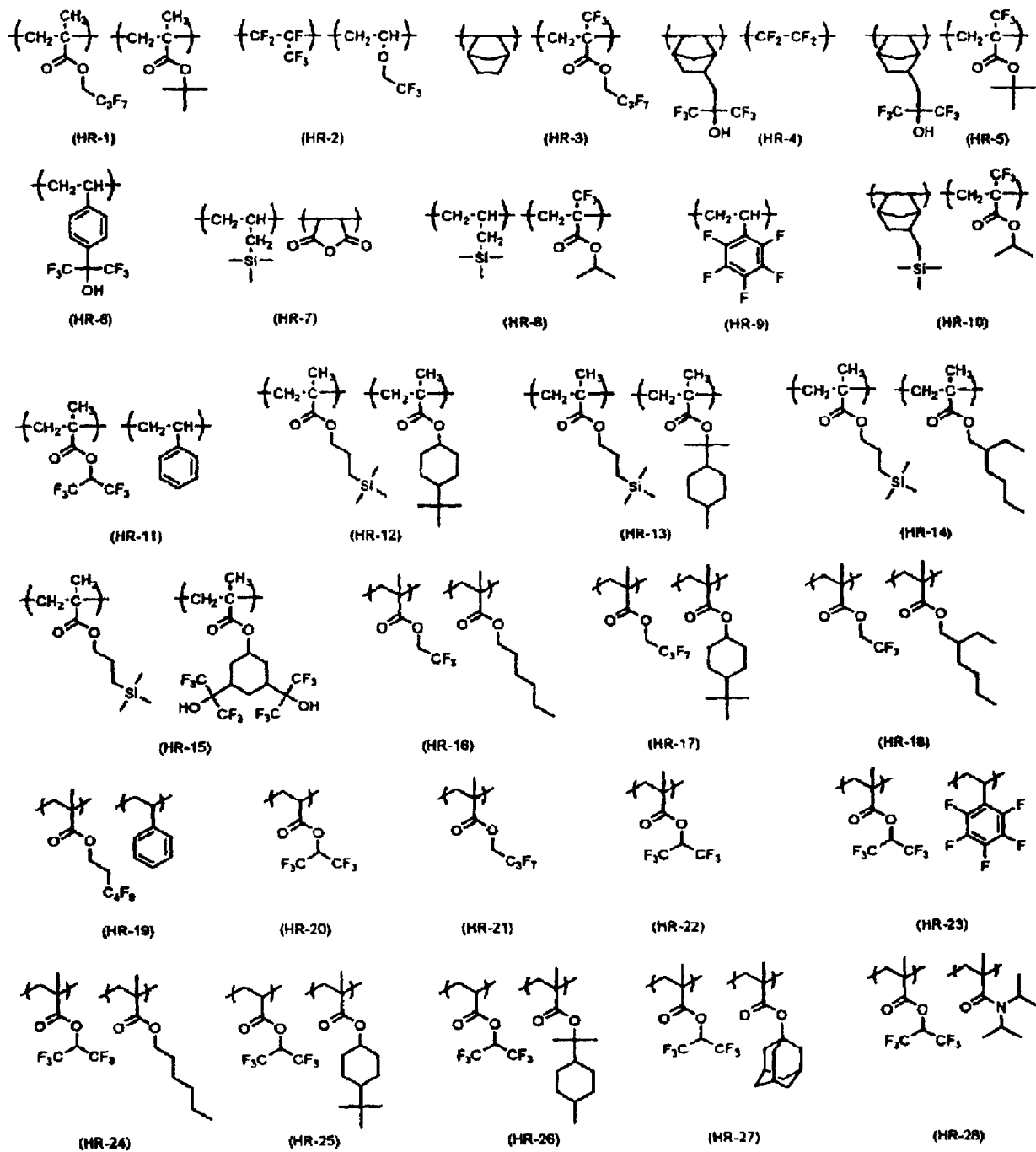
【0252】

以下に疎水性樹脂（HP）の具体例を示す。また、下記表1に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

30

【0253】

【化 4 6】



10

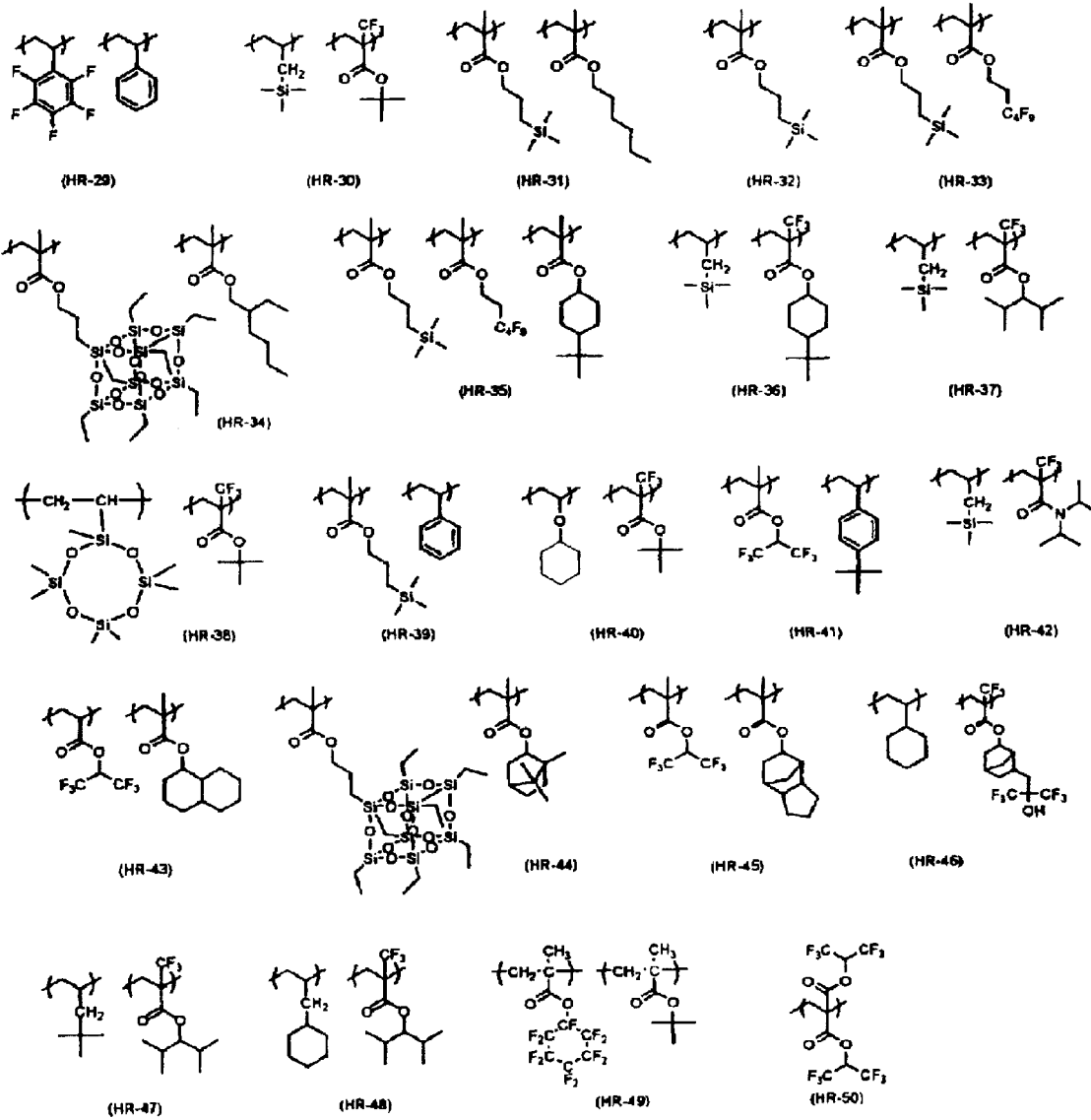
20

30

【 0 2 5 4 】

40

【化 4 7】



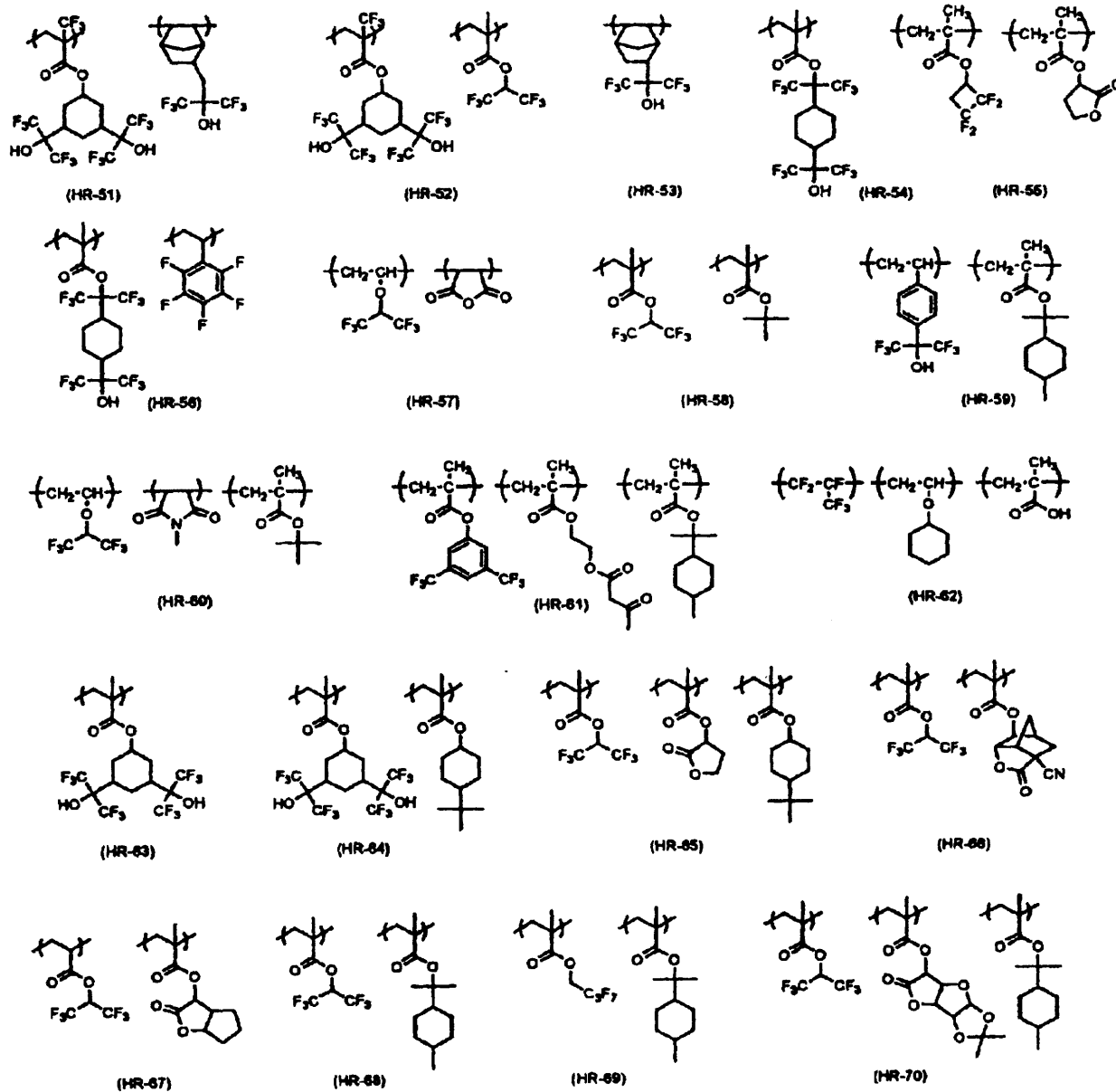
10

20

30

【 0 2 5 5 】

【化 4 8】



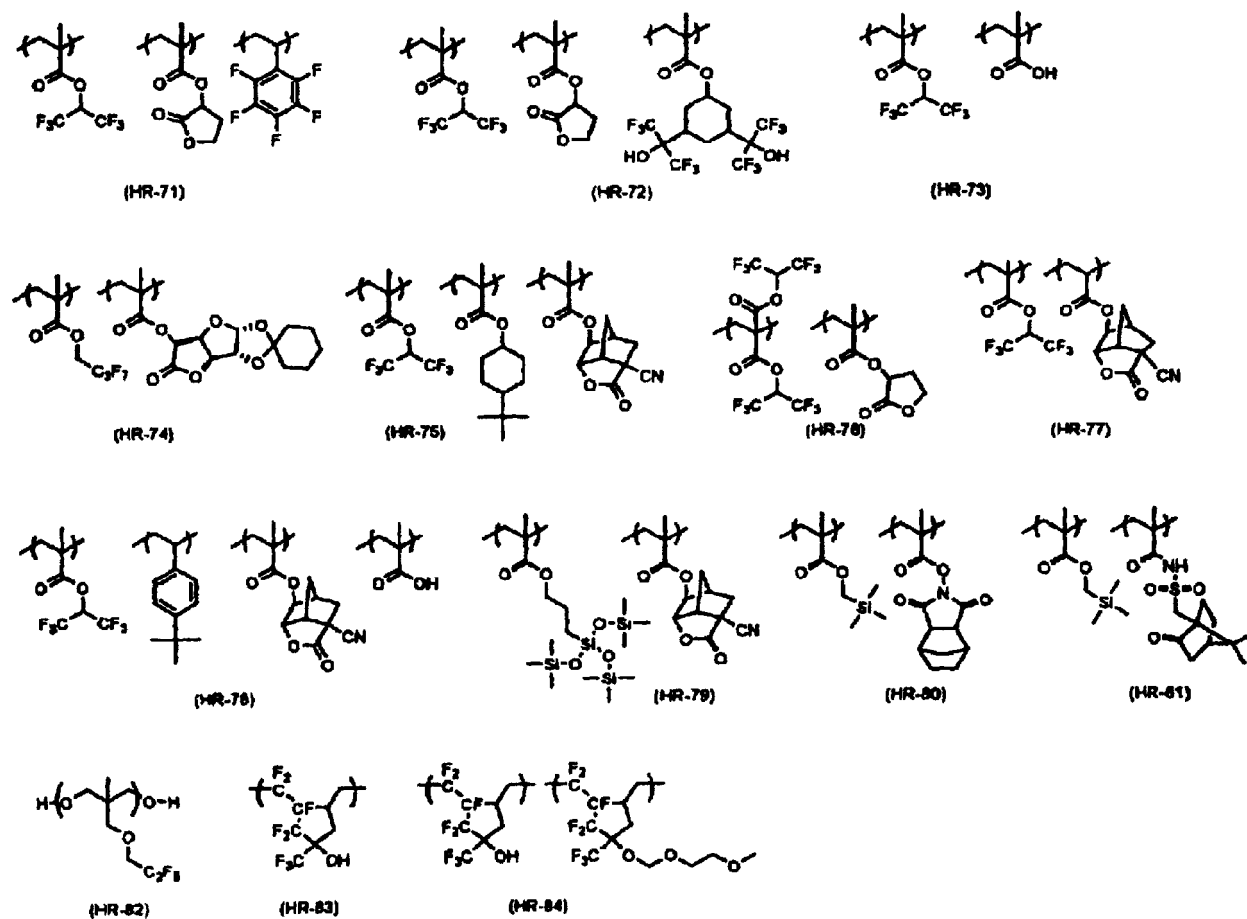
10

20

30

【 0 2 5 6 】

【化 4 9】



10

20

【 0 2 5 7 】

【表 1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1
HR-2	50/50	5200	1.8
HR-3	50/50	4800	1.9
HR-4	50/50	5300	1.9
HR-5	50/50	6200	1.9
HR-6	100	12000	2.0
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9
HR-9	100	5500	2.0
HR-10	50/50	7500	1.9
HR-11	70/30	10200	2.2
HR-12	40/60	15000	2.2
HR-13	40/60	13000	2.2
HR-14	80/20	11000	2.2
HR-15	60/40	9800	2.2
HR-16	50/50	8000	2.2
HR-17	50/50	7600	2.0
HR-18	50/50	12000	2.0
HR-19	20/80	6500	1.8
HR-20	100	6500	1.2
HR-21	100	6000	1.6
HR-22	100	2000	1.6
HR-23	50/50	6000	1.7
HR-24	50/50	8800	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0
HR-26	50/50	8000	2.0
HR-27	80/20	8000	1.8
HR-28	30/70	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	9000	1.8
HR-32	100	10000	1.6
HR-33	70/30	8000	2.0
HR-34	10/90	8000	1.8
HR-35	30/30/40	9000	2.0
HR-36	50/50	6000	1.4
HR-37	50/50	5500	1.5
HR-38	50/50	4800	1.8
HR-39	60/40	5200	1.8
HR-40	50/50	8000	1.5
HR-41	20/80	7500	1.8
HR-42	50/50	6200	1.6
HR-43	60/40	16000	1.8
HR-44	80/20	10200	1.8
HR-45	50/50	12000	2.6
HR-46	50/50	10900	1.9
HR-47	50/50	6000	1.4
HR-48	50/50	4500	1.4
HR-49	50/50	6900	1.9
HR-50	100	2300	2.6

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-51	60/40	8800	1.5
HR-52	68/32	11000	1.7
HR-53	100	8000	1.4
HR-54	100	8500	1.4
HR-55	80/20	13000	2.1
HR-56	70/30	18000	2.3
HR-57	50/50	5200	1.9
HR-58	50/50	10200	2.2
HR-59	60/40	7200	2.2
HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-63	100	6800	1.6
HR-64	50/50	7900	1.9
HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-66	50/50	6800	1.7
HR-67	50/50	5900	1.6
HR-68	49/51	6200	1.8
HR-69	50/50	8000	1.9
HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-73	90/10	6500	2.2
HR-74	50/50	7900	1.9
HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-76	50/50	2200	1.9
HR-77	50/50	5900	2.1
HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-79	50/50	5500	1.8
HR-80	50/50	10600	1.9
HR-81	50/50	8600	2.3
HR-82	100	15000	2.1
HR-83	100	6900	2.5
HR-84	50/50	9900	2.3

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

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

【0259】

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

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

【0260】

トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、ネガ型レジスト組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

【0261】

本発明のネガ型レジスト組成物は、多層レジストプロセス（特に3層レジストプロセス）に適用してもよい。多層レジスト法は、以下のプロセスを含むものである。

（a）被加工基板上に有機材料からなる下層レジスト層を形成する。

（b）下層レジスト層上に中間層及び放射線照射で架橋もしくは分解する有機材料からなる上層レジスト層を順次積層する。

（c）該上層レジスト層に所定のパターンを形成後、中間層、下層及び基板を順次エッチングする。

中間層としては、一般にオルガノポリシロキサン（シリコン樹脂）あるいはSiO₂塗布液（SOG）が用いられる。下層レジストとしては、適当な有機高分子膜が用いられるが、各種公知のフォトリソレジストを使用してもよい。たとえば、フジフイルムアーチ社製FHシリーズ、FHiシリーズ或いは住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。

下層レジスト層の膜厚は、0.1～4.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.2～2.0μmであり、特に好ましくは0.25～1.5μmである。0.1μm以上とすることは、反射防止や耐ドライエッチング性の観点で好ましく、4.0μm以下とすることはアスペクト比や、形成した微細パターンのパターン倒れの観点で好ましい。

【0262】

（F）フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のネガ型レジスト組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ

10

20

30

40

50

素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0263】

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

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、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。

【0264】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204D、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218、222D((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポ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。

【0265】

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

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るものでも、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。

【0266】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、

F - 475、F - 476、F - 472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体などを挙げることができる。

【0267】

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

10

20

【0268】

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

【0269】

界面活性剤の使用量は、感光性組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.01～10質量％、より好ましくは0.1～5質量％である。

【0270】

（G）有機溶剤

本発明のネガ型レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、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、メトキシブタノール、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

30

【0271】

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

40

【0272】

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

【0273】

水酸基を有さない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シク

50

ロヘキサノン、酢酸ブチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノン、 γ - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2 - ヘプタノンがより好ましい。

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

【0274】

10

(H)使用方法

本発明のネガ型レジスト組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30 ~ 250 nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30 ~ 200 nmで使用されることが好ましい。ネガ型レジスト組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

【0275】

ネガ型レジスト組成物中の全固形分濃度は、一般的には1 ~ 10質量%、より好ましくは1 ~ 8質量%、さらに好ましくは1 ~ 6質量%である。

【0276】

本発明のネガ型レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターは0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

20

【0277】

例えば、ネガ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。

当該レジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、現像、リンスする。活性光線又は放射線を照射後にバーク工程を入れても良い。これにより良好なパターンを得ることができる。

30

【0278】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下、特に好ましくは1 ~ 200 nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F₂エキシマレーザー（157 nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13 nm）、電子ビームであり、特にArFエキシマレーザー（193 nm）が好ましい。

【0279】

40

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

【0280】

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

【0281】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。ネガ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウ

50

ム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0282】

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

【0283】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、好ましくは0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、好ましくは10.0～15.0である。

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

【0284】

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

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

【実施例】

【0285】

以下に本発明の実施例を記載する。

<合成例1> 樹脂1の合成

窒素気流下、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）/PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）（2/8）混合溶媒18.1gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これにメタクリル酸4.3g、3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート35.5g、重合開始剤V-601（和光純薬製）をモノマーに対し12mol%をPGMEA/PGME（2/8）混合溶媒163.0gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン1400mL/酢酸エチル600mLの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂1が26.4g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で7600、分散度（ M_w/M_n ）は1.82であった。

【0286】

同様の方法で他の樹脂を合成した。下記に合成した樹脂の構造とモル組成比、分子量、分散度を示した。

【0287】

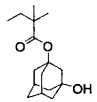
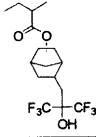
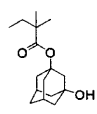
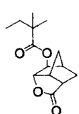
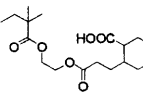
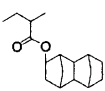
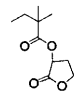
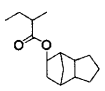
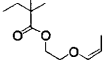
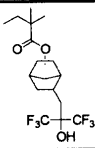
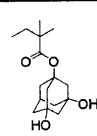
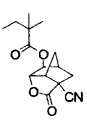
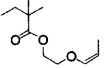
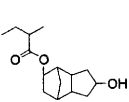
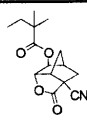
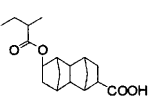
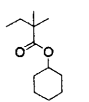
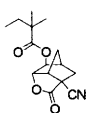
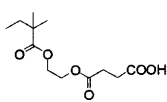
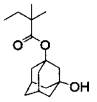
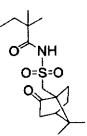
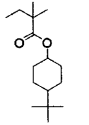
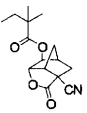
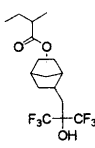
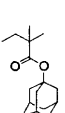
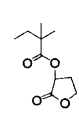
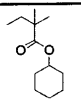
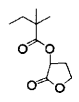
10

20

30

【表 2】

表 2

樹脂	アルカリ可溶性樹脂(A)の繰返し単位				組成	Mw	Mw/Mn
1			—	—	25/75	7600	1.82
2			—		40/35/25	8900	2.01
3					24/25/31/20	8700	1.87
4				—	20/30/50	7600	1.74
5					31/5/40/24	8100	1.86
6				—	20/40/40	7800	1.84
7					12/28/33/27	8200	1.85
8			—		20/47/33	8600	1.91
9				—	20/45/35	7900	1.75
10					28/19/29/24	8500	1.87
11					30/17/32/21	8700	1.84
12			—		30/50/20	8700	1.90

【 0 2 8 8 】

< レジスト調製 >

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 6 質量 % の溶液を調

10

20

30

40

50

製し、これを $0.1\ \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルターで濾過してネガ型レジスト溶液を調製した。調製したネガ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。尚、表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

【0289】

(露光条件(1))

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したネガ型レジスト組成物を塗布し、130 で、60 秒間ベークを行い、250 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザースキャナー (ASML 社製 PAS 5500 / 1100、NA0.75、 $\sigma_o/\sigma_i=0.85/0.55$) を用いてパターンの露光した。その後 130 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (2.38 質量%) で 30 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

10

【0290】

(露光条件(2))

本条件は、純水を用いた液浸露光法によりレジストパターンを形成するものである。

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したネガ型レジスト組成物を塗布し、130 で、60 秒間ベークを行い、250 nm のレジスト膜を形成した。得られたウエハーを ArF エキシマレーザー液浸スキャナー (NA0.85) を用い、パターン露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後 130 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (2.38 質量%) で 30 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

20

【0291】

(露光条件(1)) における実施例 1 ~ 16、比較例 1 及び 2、並びに (露光条件(2)) における実施例 17 ~ 21 について、得られたレジストパターンについて、パターン形状及びパターン倒れを評価した。

【0292】

パターン形状：

30

マスクサイズ 130 nm のラインアンドスペース 1 / 1 を再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量におけるパターンプロファイルを走査型電素顕微鏡 (SEM) により観察した。パターンプロファイルが良好な順に、 $\square$ 、 $\circ$ 、 $\triangle$ 、 $\times$ 、とし、評価できなかったものは「—」とした。また該最適露光量を感度とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0293】

パターン倒れ (PC)：

130 nm のラインアンドスペース 1 / 1 のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、ラインアンドスペース 1 : 1 の密集パターンについて、最適露光量で露光した際により微細なマスクサイズにおいてパターンが倒れずに解像する線幅を限界パターン倒れ線幅とした。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくいことを示す。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

40

[評価結果]

【0294】

【表 3】

表 3

実施例	樹脂		モノマー		光重合開始剤		溶剤		塩基性化合物		界面活性剤	パターン	感度 (mJ/cm ²)	PC (nm)		
	種類	(g)	種類	(g)	種類	(g)	種類	質量比	種類	(mg)	(0.1mg)					
1	1	1.37	EV-1	0.72	z72	0.11	A3	B2	70	30	TPSA	13	W-3	○	21.7	70
2	6	1.02	EV-3	1.45	z38	0.13	A4	B1	60	40	HEP	10	W-1	◎	31.6	60
3	5	1.10	EV-4	1.25	z60	0.12	A2	B1	30	70	DCMA	11	W-1	◎	25.6	58
4	4	1.35	EV-2	1.31	z38	0.14	A3	B2	70	30	TOA	10	W-1	◎	31.5	62
5	9	1.06	EV-3	1.60	z77	0.14	A1	B1	60	40	DIA	11	W-1	◎	22.4	61
6	6	1.22	EV-4	1.25	z38	0.13	A1	B1	60	40	TPI	10	W-1	◎	33.1	59
7	8	1.36	EV-1	0.73	z72	0.11	A3	B3	70	30	DCMA	12	W-4	○	23.4	68
8	4	1.07	EV-3	1.59	z77	0.14	A1	B1	60	40	DIA	10	W-1	◎	21.4	59
9	6	1.03	EV-4	1.25	z77	0.12	A1	B1	60	40	TPI	10	W-1	◎	20.1	60
10	9	1.56	EV-2	1.10	z60	0.14	A1	A3	60	40	TOA	11	W-1	◎	27.1	64
11	10	1.36	EV-1	0.73	z72	0.11	A1	B1	60	40	TPA	12	W-2	○	28.1	71
12	5	1.59	EV-3	1.07	z38	0.14	A2	B3	60	40	PEA	11	W-5	◎	33.1	68
13	6	1.58	EV-2	1.08	z38	0.14	A1	B2	70	30	HAP	10	W-4	◎	32.1	67
14	7	1.14	EV-4	1.14	z38	0.12	A1	B1	50	50	DBN	11	W-1	◎	31.4	63
15	2	1.36	EV-1	0.73	z72	0.11	A3	B1	70	30	TBAH	12	W-1	○	26.2	71
16	7	1.59	EV-3	1.07	z38	0.14	A1	A3	60	40	TMEA	11	W-6	◎	30.4	65
17*	1	1.37	EV-1	0.72	z72	0.11	A2	B1	30	70	PBI	13	W-3	◎	27.3	60
18*	4	1.11	EV-4	1.36	z77	0.13	A1	B1	60	40	TPI	10	W-1	◎	23.1	56
19*	11	1.14	EV-4	1.14	z60	0.12	A3	B1	70	30	DHA	10	W-1	◎	26.9	63
20*	4	1.33	EV-2	1.33	z60	0.14	A3	A1	30	70	TPA	10	W-1	◎	27.1	64
21*	9	2.20	EV-3	1.46	z77	0.14	A1	B1	60	40	TPI	11	W-1	◎	21.6	60
比較例																
1	12	2.00	EV-A	0.40	z38	0.25	A1	A4	98	2	PEA	10	W-1	×	50	110
2	3	2.00	—	—	z38	0.3	A1	B1	60	40	PBI	11	W-1	×	50	128

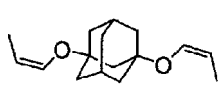
*:疎水性ポリマーHR-22を0.05g添加して液浸露光

【0295】

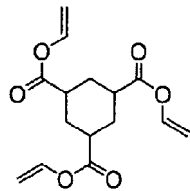
〔カチオン重合性モノマー〕

【0296】

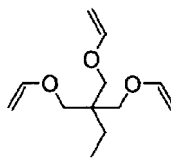
【化50】



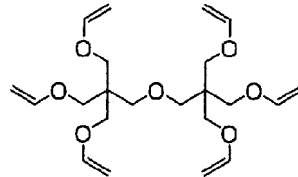
EV-1



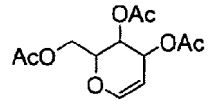
EV-2



EV-3



EV-4



EV-A

【0297】

〔塩基性化合物〕

TPI: 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール

TPSA: トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP: N - ヒドロキシエチルピペリジン

DIA: 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

DCMA: ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA: トリペンチルアミン

HAP: ヒドロキシアントピリン

TBAH: テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA: トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

PEA: N - フェニルジエタノールアミン

TOA: トリオクチルアミン

DBN: 1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

PBI: 2 - フェニルベンゾイミダゾール

DHA: N, N - ジヘキシルアニリン

【0298】

〔界面活性剤〕

10

20

30

40

50

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

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

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

W - 4 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

W - 5 : P F 6 5 6 (O M N O V A 社製、フッ素系)

W - 6 : P F 6 3 2 0 (O M N O V A 社製、フッ素系)

【 0 2 9 9 】

〔 溶 剤 〕

A 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

A 2 : 2 - ヘプタノン

A 3 : シクロヘキサノン

A 4 : γ - ブチロラクトン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

B 2 : 乳酸エチル

B 3 : プロピレンカーボネート

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AB17 AC04 AC08 AD01 BC23 BC53 BC85
BC86 BE07 CA48 CB14 CB43 CC17 CC20