

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5841707号
(P5841707)

(45) 発行日 平成28年1月13日 (2016. 1. 13)

(24) 登録日 平成27年11月20日 (2015. 11. 20)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601
C08F 212/14 (2006.01)	C08F 212/14

請求項の数 14 (全 111 頁)

(21) 出願番号	特願2009-145677 (P2009-145677)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成21年6月18日 (2009. 6. 18)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2010-85971 (P2010-85971A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成22年4月15日 (2010. 4. 15)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成24年2月8日 (2012. 2. 8)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2008-228994 (P2008-228994)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成20年9月5日 (2008. 9. 5)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高橋 秀知
前置審査			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	土村 智孝
			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】 ポジ型レジスト組成物、該組成物を用いたパターン形成方法及び該組成物に用いられる樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位 (A) と、酸の作用により脱離する基で保護されたフェノール性水酸基を少なくとも1個有する繰り返し単位 (B)、を有する樹脂 (P) を含み、

樹脂 (P) が含有する繰り返し単位 (A) のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であり、前記繰り返し単位 (A) が、下記一般式 (I I I - 1) ~ (I I I - 6)、(I V) 及び (V) のいずれかで表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも1種類の繰り返し単位である、ポジ型レジスト組成物。

但し、下記 (イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ヌ) 及び (ヲ) は除く。

(イ) 下記式 (7-1) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ロ) 下記式 (7-2) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ハ) ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (3-1) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

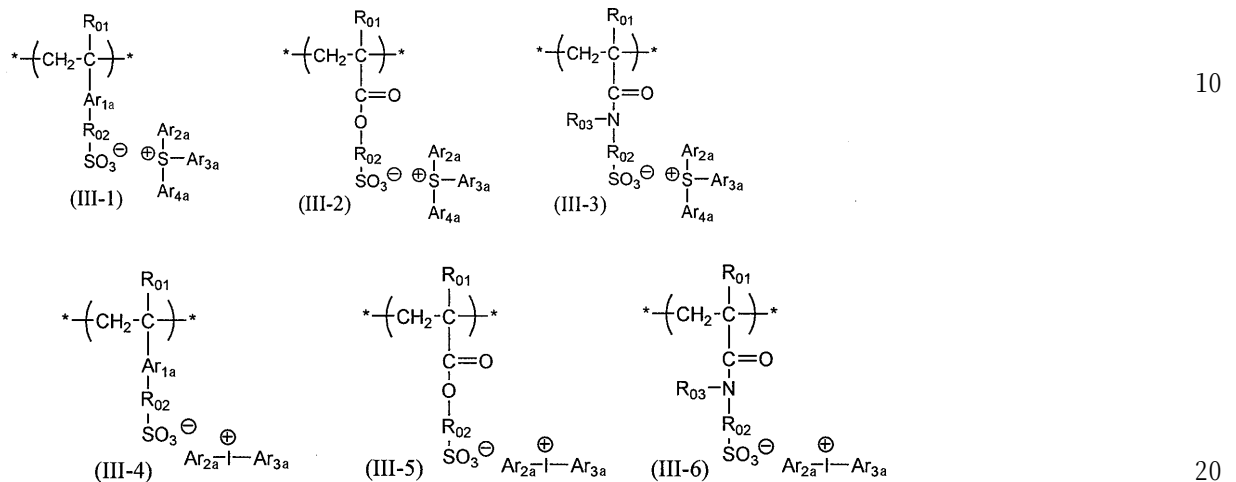
(ニ) 下記一般式 (1 b) で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物又は高エネルギー線又は熱に感応し、下記一般式 (1 a) で示される繰り返し単位のスルホン酸を発生する高分子化合物をベース樹脂として含有することを特徴とするレジスト材料

(ヌ) ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (1 c

)で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

(ヲ) 下記一般式(1d)で表されるスルホン酸誘導体とフェノール性ポリマーとを有機溶媒中において酸性触媒下で反応させ、フェノール性ポリマーの-OHと下記一般式(1d)で表されるスルホン酸誘導体の二重結合部位とが反応してアセタール結合を形成した感光性樹脂を含有するフォトレジスト組成物

【化1】



上記一般式(III-1)及び(III-4)中、

Ar_{1a} は、各々独立に、アリーレン基を表す。

$Ar_{2a} \sim Ar_{4a}$ は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{01} は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R_{02} は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-、-N(R₃₃)-又はこれらの複数を組み合わせた2個の連結基を表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

上記一般式(III-2)、(III-3)、(III-5)及び(III-6)中、

$Ar_{2a} \sim Ar_{4a}$ は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{01} は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

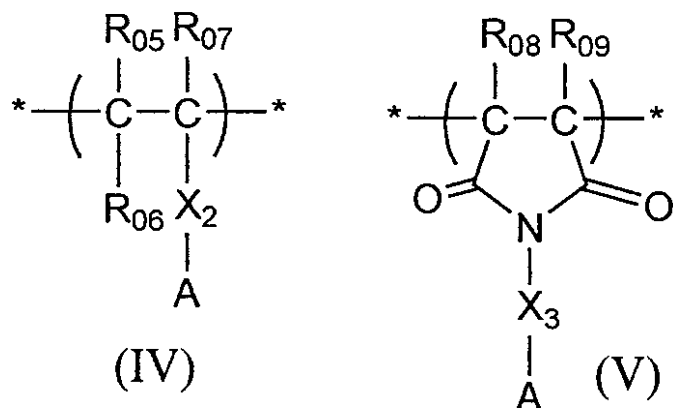
R_{02} は、アリーレン基、又はアリーレン基と、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-若しくは-N(R₃₃)-とを組み合わせた2個の連結基を表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。

40

【化 2】



10

ここで、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

20

X_2 及び X_3 は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

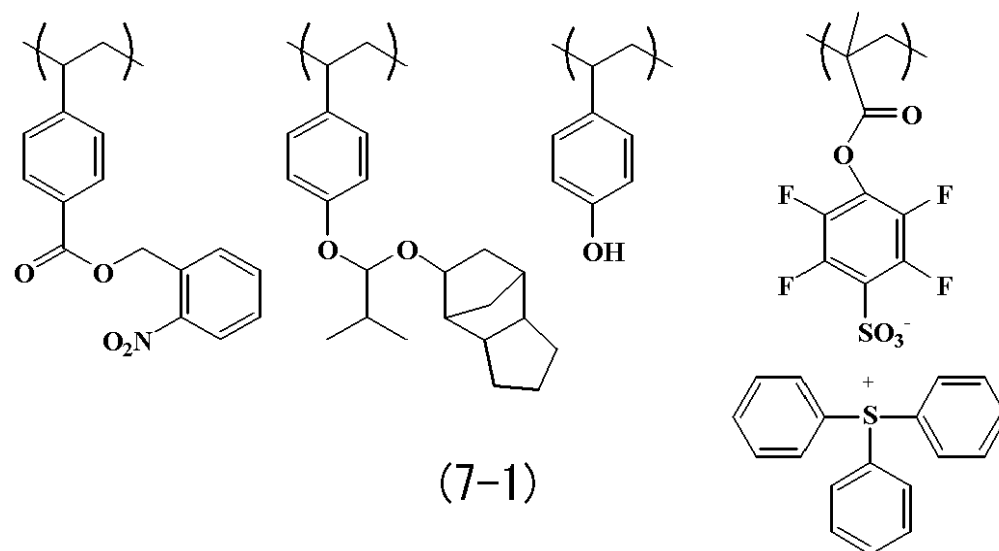
R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A は、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

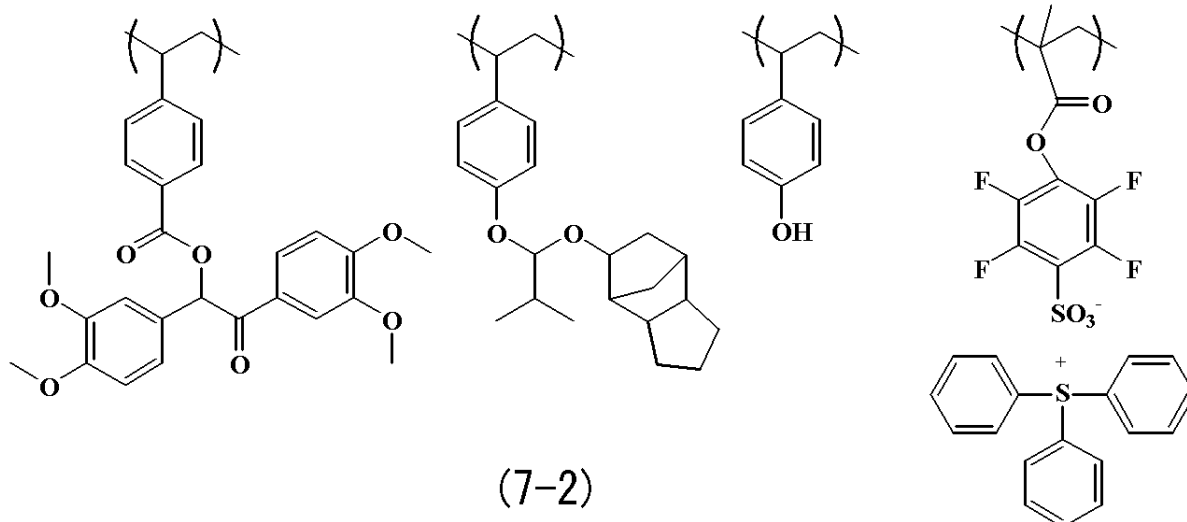
30

【化 3】



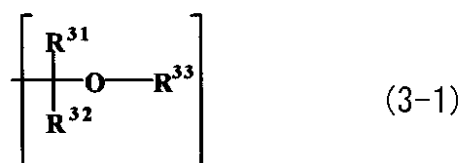
40

【化 4】



10

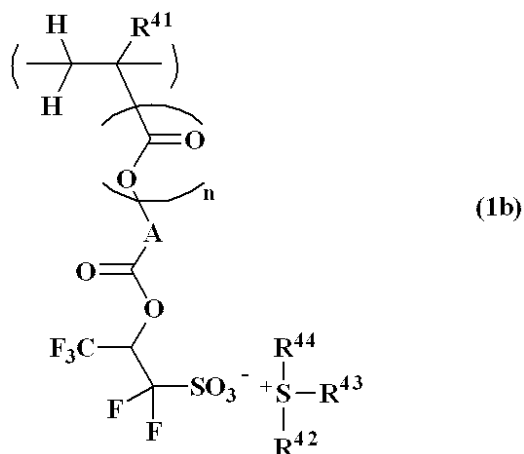
【化 5】



20

(式中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^{33} はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基である。)

【化 6】



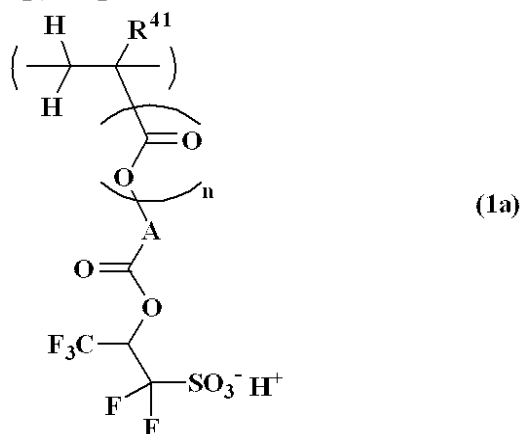
30

40

(式中、 R^{41} は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいは R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。 A はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の二価の有機基を示す。 n は0又は1を示す。)

50

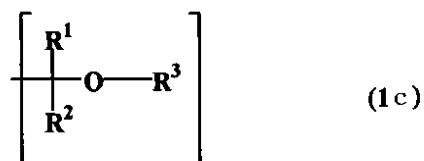
【化 7】



10

(式中、 R^{41} は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。A はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1～20 の二価の有機基を示す。n は 0 又は 1 を示す。)

【化 8】

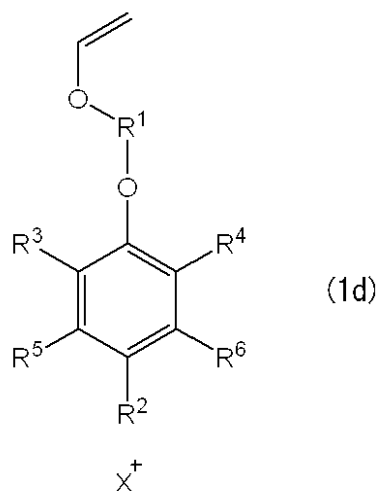


20

(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^3 は 1, 2, 3-インダニル基、1, 2-アセナフテニル基、1, 2-アセアントレニル基、4, 5-アセフェナントレニル基から選ばれる基である。ここで前記 1, 2-とは 1 位-又は 2 位-又はこれらの混合物を示す。同様に、前記 1, 2, 3-とは 1 位-又は 2 位-又は 3 位-又はこれらの混合物、前記 4, 5-は 4 位-又は 5 位-又はこれらの混合物を示す。)

30

【化 9】



40

(式 (1d) 中、 R^1 は、単結合または炭素数 1～20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖のアルコキシ基、または、 $-SO_3^-$ を表し、R

50

² ~ R⁶ は同じでも異なってもよいが、一分子中に -SO₃⁻ を少なくとも 1 個含む。
X⁺ は、スルホニウムイオンを表す。)

【請求項 2】

イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位 (A) と、酸の作用により脱離する基で保護されたフェノール性水酸基を少なくとも 1 個有する繰り返し単位 (B)、を有する樹脂 (P)、及び少なくとも 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を含み、

樹脂 (P) が含有する繰り返し単位 (A) のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であり、前記繰り返し単位 (A) が、下記一般式 (III-1) ~ (III-6)、(IV) 及び (V) のいずれかで表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも 1 種類の繰り返し単位である、ポジ型レジスト組成物。

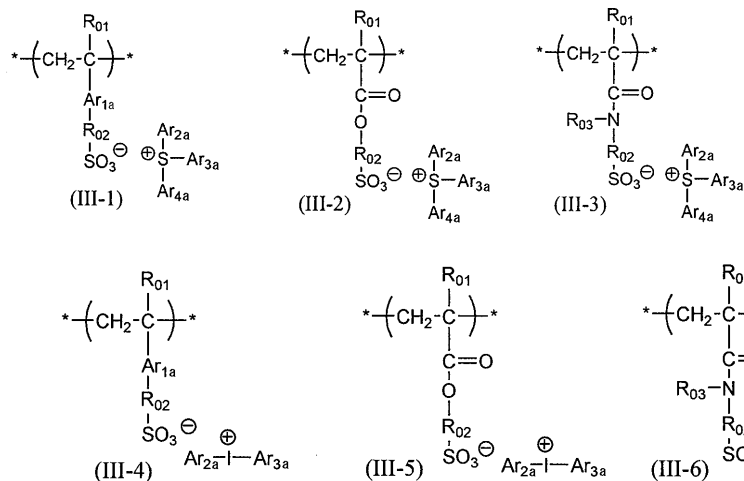
但し、下記 (イ)、(ロ) 及び (ハ) は除く。

(イ) 下記式 (7-1) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ロ) 下記式 (7-2) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ハ) ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (3-1) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

【化 10】



上記一般式 (III-1) 及び (III-4) 中、

Ar_{1a} は、各々独立に、アリーレン基を表す。

Ar_{2a} ~ Ar_{4a} は、各々独立に、アリール基を表す。

R₀₁ は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R₀₂ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-、-N(R₃₃)-又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R₃₃ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

上記一般式 (III-2)、(III-3)、(III-5) 及び (III-6) 中、

Ar_{2a} ~ Ar_{4a} は、各々独立に、アリール基を表す。

R₀₁ は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

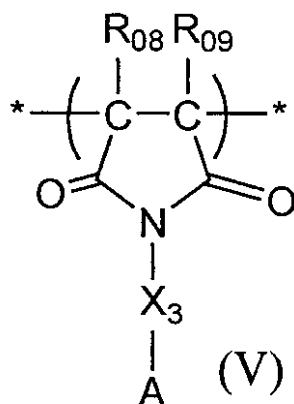
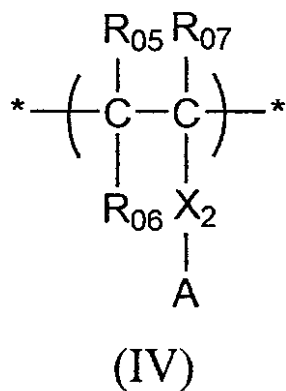
R₀₂ は、アリーレン基、又はアリーレン基と、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-若しくは -N(R₃₃)-とを組み合わせた 2 価の連結基を

表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。

【化 1 1】



10

20

ここで、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

X_2 及び X_3 は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた 2 個の連結基を表す。

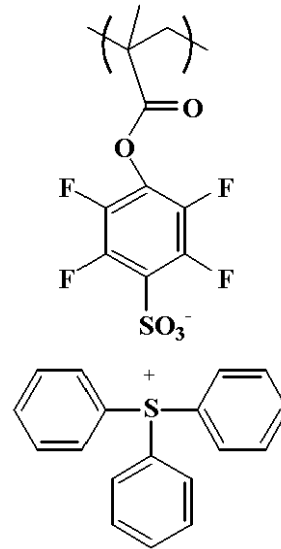
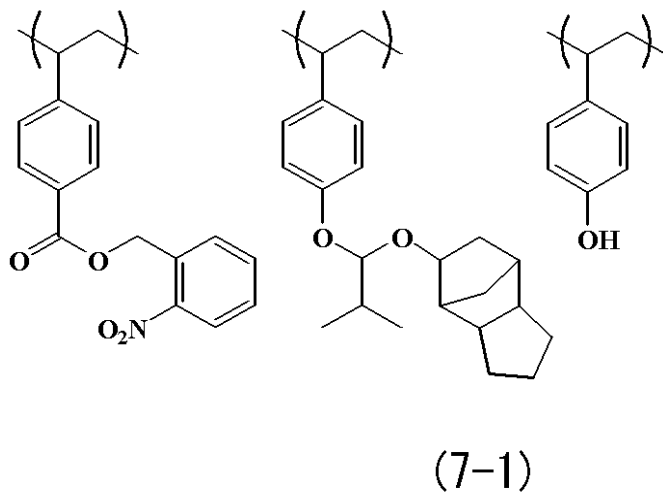
R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

30

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

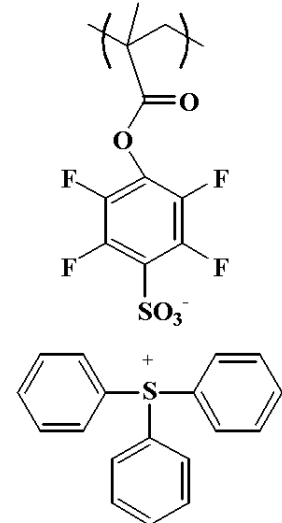
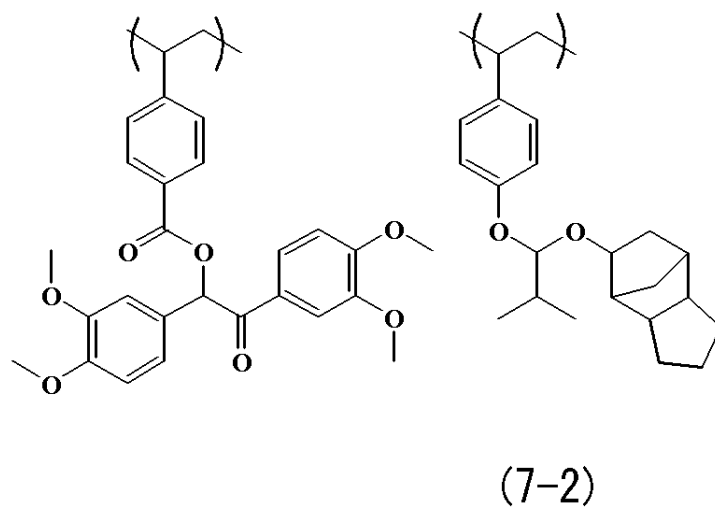
A は、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

【化 1 2】



10

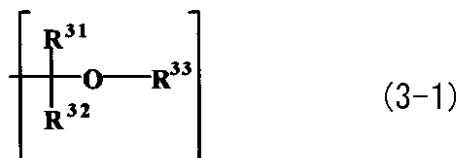
【化 1 3】



20

30

【化 1 4】



40

(式中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^{33} はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基である。)

【請求項 3】

前記一般式 (I I I - 1) ～ (I I I - 6)、(I V) 及び (V) のいずれかで表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも1種類の繰り返し単位のうち、前記一般式 (I I I - 2)、(I I I - 3)、(I I I - 5) 及び (I I I - 6) における R_{02} が、

50

アリーレン基である、請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

前記繰り返し単位 (A) が、前記一般式 (I I I - 1) 又は (I I I - 4) で表わされる繰り返し単位である、請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

前記一般式 (I V) 及び (V) 中の A が、スルホニウム塩又はヨードニウム塩を含む構造部位であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位 (A) と、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位 (B)、を有する樹脂 (P) を含み、

10

樹脂 (P) が含有する繰り返し単位 (A) のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であることを特徴とする、ポジ型レジスト組成物。

但し、下記 (イ)、(ロ) 及び (ハ) は除く。

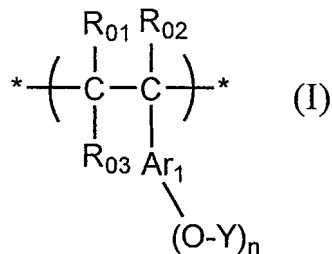
(イ) 下記式 (7-1) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ロ) 下記式 (7-2) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ハ) ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (3-1) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

20

【化 1 5】



30

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

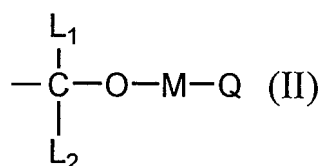
Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する下記一般式 (I I) で表される基を表す。但し、Y の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する下記一般式 (I I) で表される基を表す。

n は、1 ~ 4 の整数を表す。

【化 1 6】

40



ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基又はアラルキル基を表す。

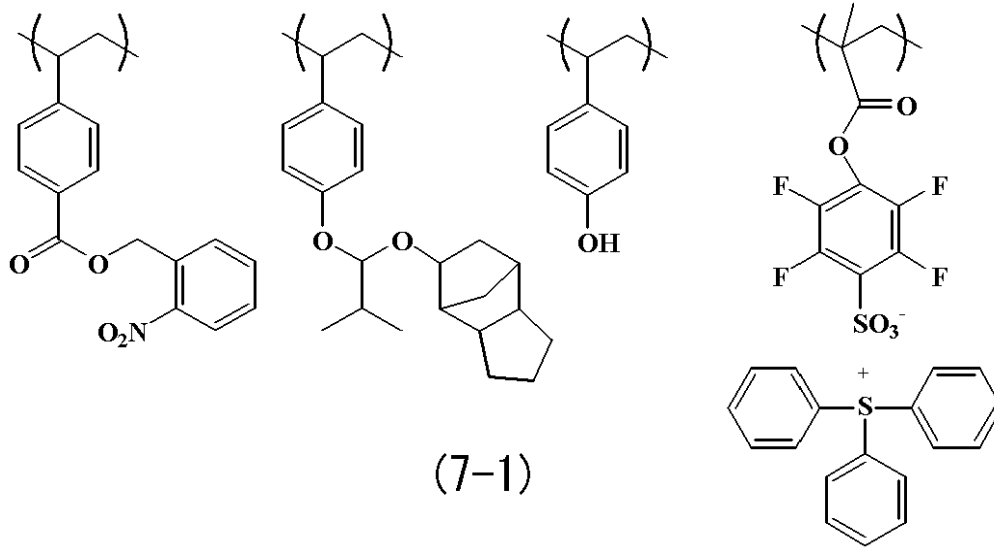
50

Mは、アルキレン基とーOーとを組み合わせた2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して5員若しくは6員環を形成しても良い。

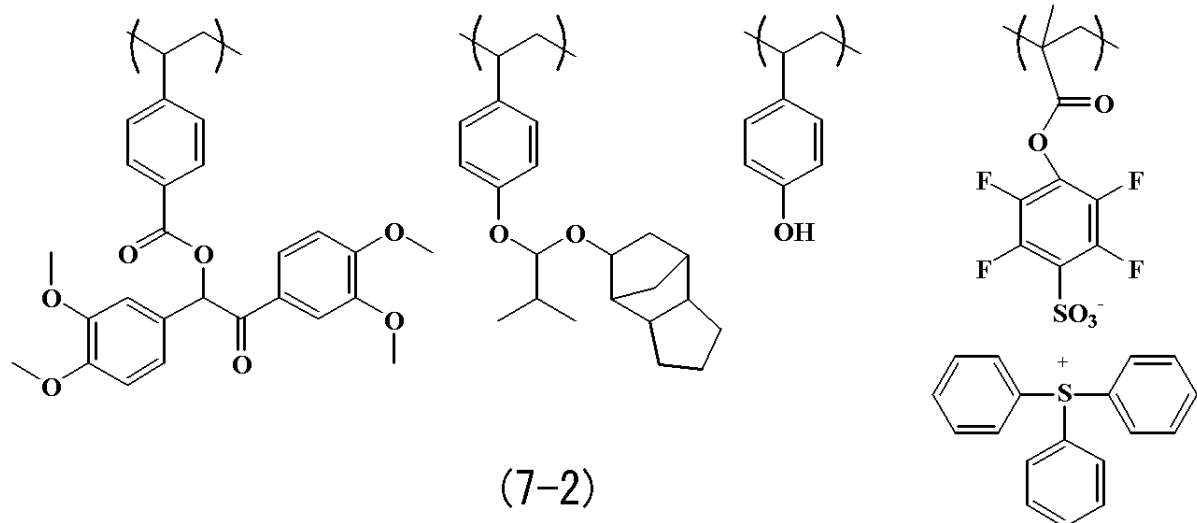
【化17】



10

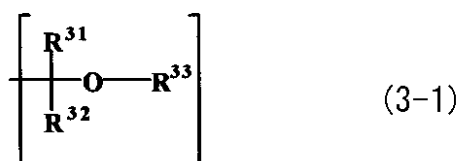
20

【化18】



30

【化19】



40

(式中、R³¹、R³²はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。R³³はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基

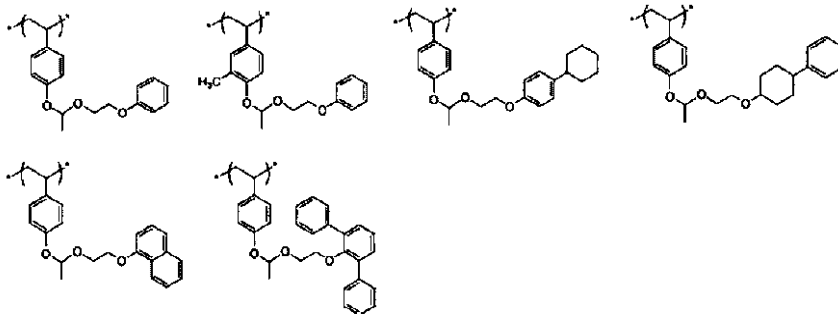
50

である。)

【請求項 7】

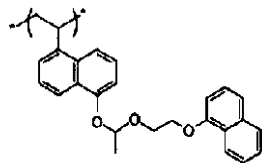
前記一般式 (I) で表される繰り返し単位 (B) が下記式のいずれかで表される繰り返し単位である、請求項 6 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 20】



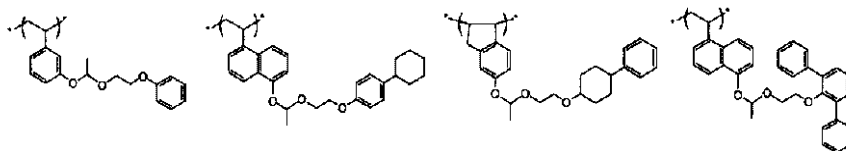
10

【化 21】



20

【化 22】

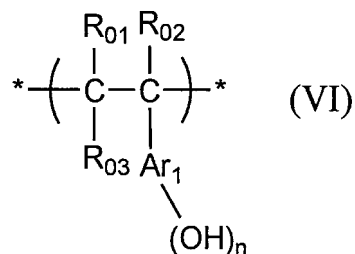


30

【請求項 8】

前記樹脂 (P) が、更に、下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位 (C) を有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 23】



40

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1～4 の整数を表す。

【請求項 9】

50

前記樹脂（P）の重量平均分子量が、1000～100000の範囲であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】

前記樹脂（P）が、繰返し単位（A）を0.5～80モル%、繰返し単位（B）を3～90モル%、繰返し単位（C）を3～90モル%有することを特徴とする請求項8に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】

更に、塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】

露光光源として、電子線、X線又はEUV光を用いることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項14】

下記一般式（III-1）～（III-6）、（IV）及び（V）のいずれかで表わされる繰返し単位から選択される少なくとも1種類の繰返し単位（A）、下記一般式（I）で表される繰返し単位（B）及び下記一般式（VI）で表される繰返し単位（C）を有することを特徴とする樹脂。

但し、下記（ホ）、（ヘ）、（ト）、（チ）、（リ）、（ル）及び（ワ）は除く。

（ホ）下記式（7-1）で表される高分子化合物

（ヘ）下記式（7-2）で表される高分子化合物

（ト）少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式（3-1）で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物

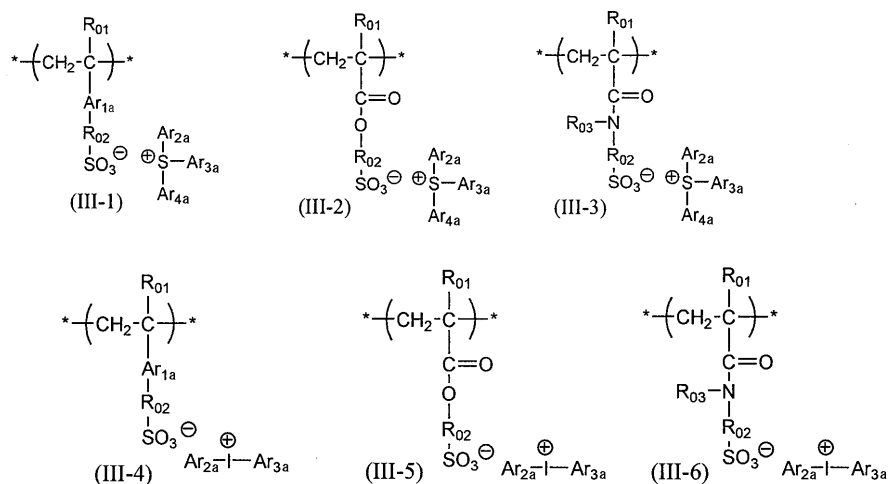
（チ）高エネルギー線又は熱に感応し、下記一般式（1a）で示される繰返し単位のスルホン酸を発生する高分子化合物

（リ）下記一般式（1b）で示される繰返し単位を含有する高分子化合物

（ル）フェノール性水酸基の水素原子が下記一般式（1c）で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物

（ワ）下記一般式（1d）で表されるスルホン酸誘導体とフェノール性ポリマーとを有機溶媒中において酸性触媒下で反応させ、フェノール性ポリマーの-OHと下記一般式（1d）で表されるスルホン酸誘導体の二重結合部位とが反応してアセタール結合を形成した感光性樹脂

【化24】



10

20

30

40

50

上記一般式 (I I I - 1) 及び (I I I - 4) 中、

$A r_{1a}$ は、各々独立に、アリーレン基を表す。

$A r_{2a} \sim A r_{4a}$ は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{01} は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R_{02} は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

10

上記一般式 (I I I - 2)、(I I I - 3)、(I I I - 5) 及び (I I I - 6) 中、

$A r_{2a} \sim A r_{4a}$ は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{01} は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

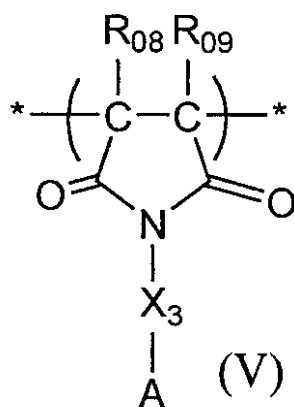
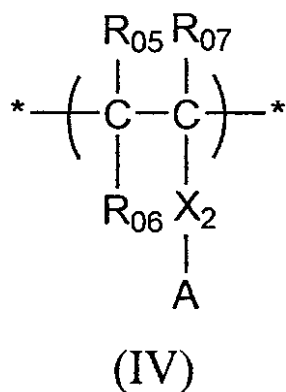
R_{02} は、アリーレン基、又はアリーレン基と、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $CO-$ 、若しくは $-N(R_{33})-$ とを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。

20

【化 2 5】



30

ここで、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

40

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

X_2 及び X_3 は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

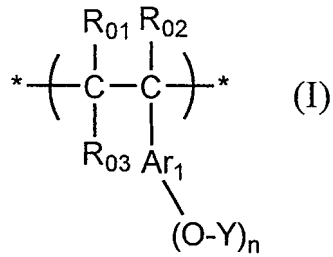
R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A は、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン

50

性構造部位を表す。

【化 2 6】



10

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

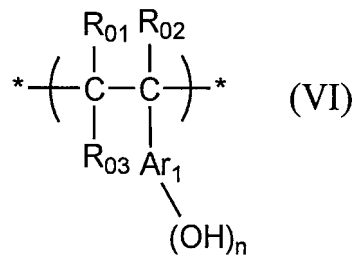
Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1～4 の整数を表す。

【化 2 7】

20



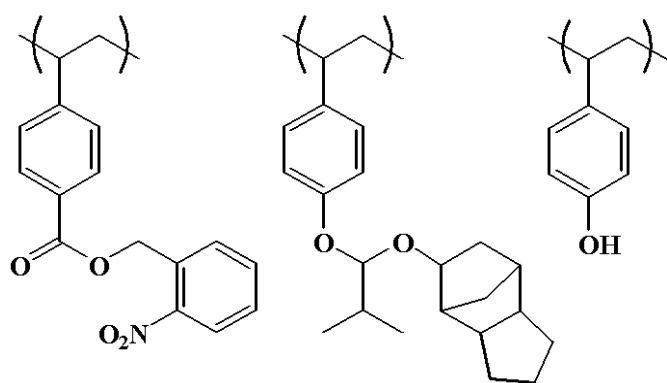
30

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

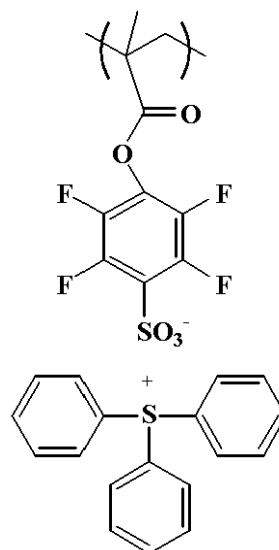
Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1～4 の整数を表す。

【化 2 8】

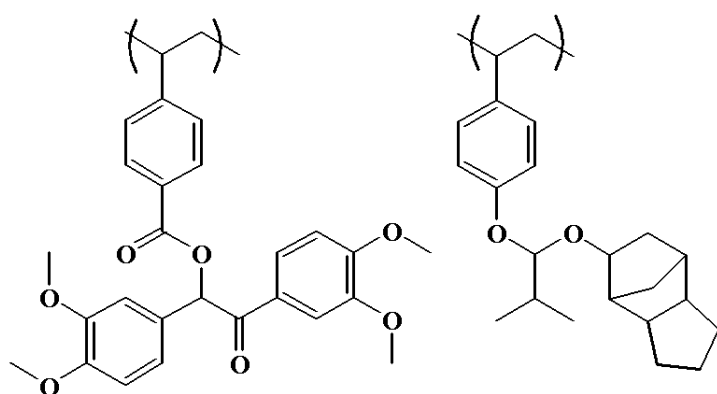


(7-1)

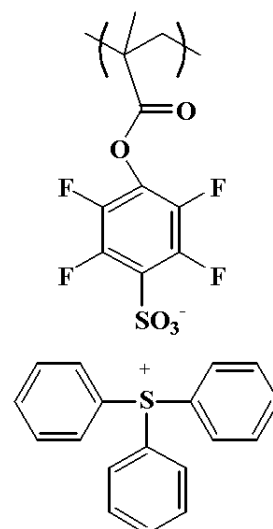


10

【化 2 9】



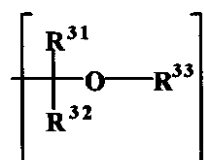
(7-2)



20

30

【化 3 0】

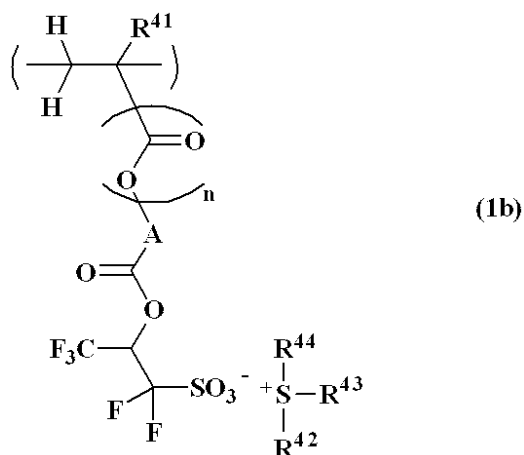


(3-1)

40

(式中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^{33} はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基である。)

【化 3 1】

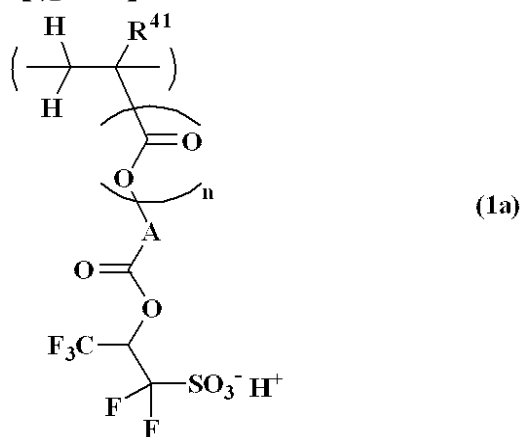


10

(式中、R⁴¹は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。R⁴²、R⁴³及びR⁴⁴は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR⁴²、R⁴³及びR⁴⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。Aはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の二価の有機基を示す。nは0又は1を示す。)

20

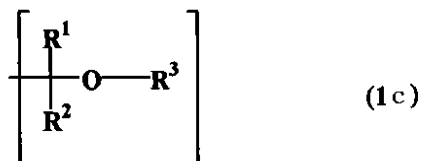
【化 3 2】



30

(式中、R⁴¹は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。Aはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の二価の有機基を示す。nは0又は1を示す。)

【化 3 3】



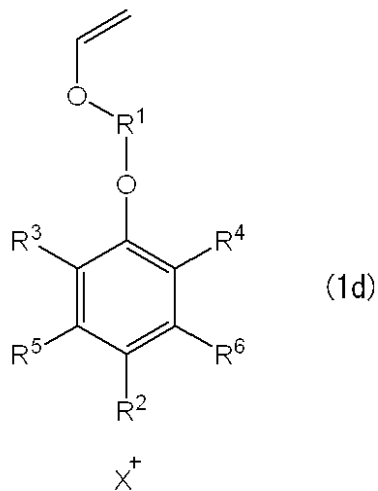
40

(式中、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。R³は1, 2, 3-インダニル基、1, 2-アセナフテニル基、1, 2-アセアントレニル基、4, 5-アセフェナントレニル基から選ばれる基である。ここで前記1, 2-とは1位-又は2位-又はこれらの混合物を示す。同様に、

50

前記 1, 2, 3-とは 1 位-又は 2 位-又は 3 位-又はこれらの混合物、前記 4, 5-は 4 位-又は 5 位-又はこれらの混合物を示す。)

【化 3 4】



10

(式 (1 d) 中、 R^1 は、単結合または炭素数 1 ～ 20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖のアルコキシ基、または、 $-\text{SO}_3^-$ を表し、 $R^2 \sim R^6$ は同じでも異なってもよいが、一分子中に $-\text{SO}_3^-$ を少なくとも 1 個含む。 X^+ は、スルホニウムイオンを表す。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物、それを用いたパターン形成方法及びポジ型レジスト組成物に用いられる樹脂に関し、更に詳しくは電子線、X 線又は E U V 光用ポジ型レジスト組成物、それを用いたパターン形成方法及びポジ型レジスト組成物に用いられる樹脂に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

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

40

【0003】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特にウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ポジ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、解像力の低下のみならず、ラインエッジラフネスの悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に 0.2

50

5 μm 以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

【0004】

また、X線やEUV光を用いるリソグラフィーにおいても同様に高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が必要である。

【0005】

これらの問題を解決する一つの方法として、ポリマー主鎖、又は側鎖に光酸発生剤（スルホニウム基）を有する樹脂の使用が検討されている（特許文献1～3）。しかし、特許文献1～3における検討では、露光により発生する酸自体は低分子単量体の為、レジスト膜中での酸の拡散性に問題があり、高解像性、良好なラインエッジラフネスを達成することは困難であった。一方、露光により発生する酸をポリマーに結合した検討も行われている（特許文献4～6、非特許文献1）が、超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスは同時に満足できていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平2-302758号公報

【特許文献2】特開平4-230645号公報

【特許文献3】米国特許5260410号明細書

【特許文献4】特開平9-325497号公報

【特許文献5】特開平10-221852号公報

【特許文献6】特開2006-178317号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Proc. of SPIE Vol. 6923, 692312, 2008

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、超微細領域での、特に、電子線、X線またはEUV光リソグラフィーにおける、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物、それを用いたパターン形成方法及びポジ型レジスト組成物に用いられる樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

<1>

イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位（A）と、酸の作用により脱離する基で保護されたフェノール性水酸基を少なくとも1個有する繰り返し単位（B）、を有する樹脂（P）を含み、

樹脂（P）が含有する繰り返し単位（A）のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であり、前記繰り返し単位（A）が、下記一般式（I I I - 1）～（I I I - 6）、（I V）及び（V）のいずれかで表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも1種類の繰り返し単位である、ポジ型レジスト組成物。

但し、下記（イ）、（ロ）、（ハ）、（ニ）、（ヌ）及び（ヲ）は除く。

（イ）下記式（7-1）で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

（ロ）下記式（7-2）で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

（ハ）ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式（3-1）で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを

10

20

30

40

50

特徴とするポジ型レジスト材料

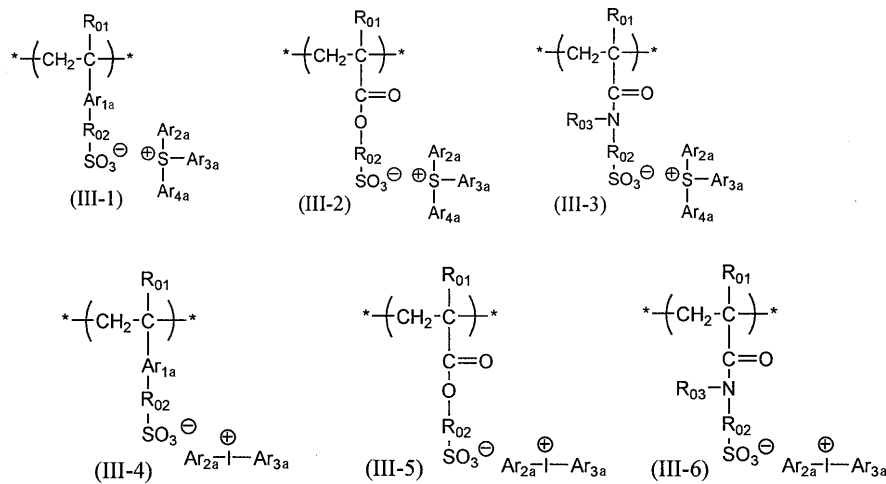
(ニ) 下記一般式 (1 b) で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物又は高エネルギー線又は熱に感応し、下記一般式 (1 a) で示される繰り返し単位のスルホン酸を発生する高分子化合物をベース樹脂として含有することを特徴とするレジスト材料

(ヌ) ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (1 c) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

(ヲ) 下記一般式 (1 d) で表されるスルホン酸誘導体とフェノール性ポリマーとを有機溶媒中において酸性触媒下で反応させ、フェノール性ポリマーの-OHと下記一般式 (1 d) で表されるスルホン酸誘導体の二重結合部位とが反応してアセタール結合を形成した感光性樹脂を含有するフォトレジスト組成物

10

【化 1】



20

上記一般式 (III-1) 及び (III-4) 中、

Ar_{1a} は、各々独立に、アリーレン基を表す。

Ar_{2a} ~ Ar_{4a} は、各々独立に、アリール基を表す。

30

R₀₁ は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R₀₂ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-, CO-, -N(R₃₃)-又はこれらの複数を組み合わせた2個の連結基を表す。

R₃₃ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

上記一般式 (III-2)、(III-3)、(III-5) 及び (III-6) 中、

Ar_{2a} ~ Ar_{4a} は、各々独立に、アリール基を表す。

R₀₁ は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

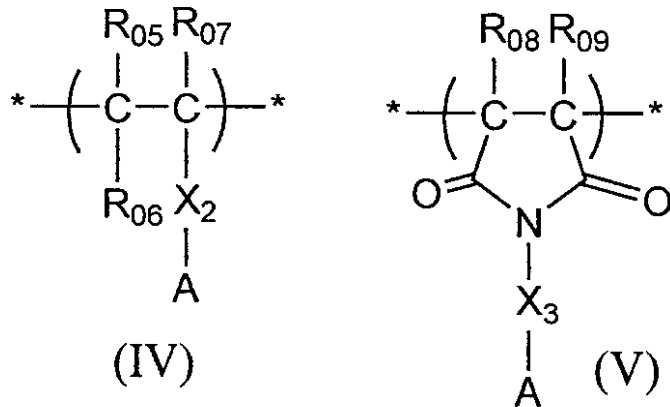
40

R₀₂ は、アリーレン基、又はアリーレン基と、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-, CO-若しくは-N(R₃₃)-とを組み合わせた2個の連結基を表す。

R₃₃ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R₀₃ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

【化 2】



10

ここで、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

20

X_2 及び X_3 は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

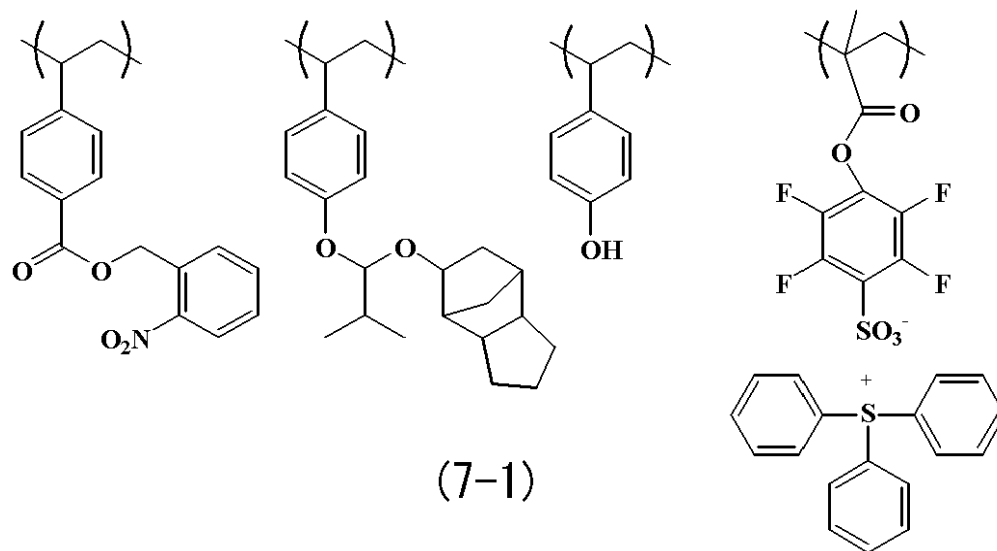
R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A は、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

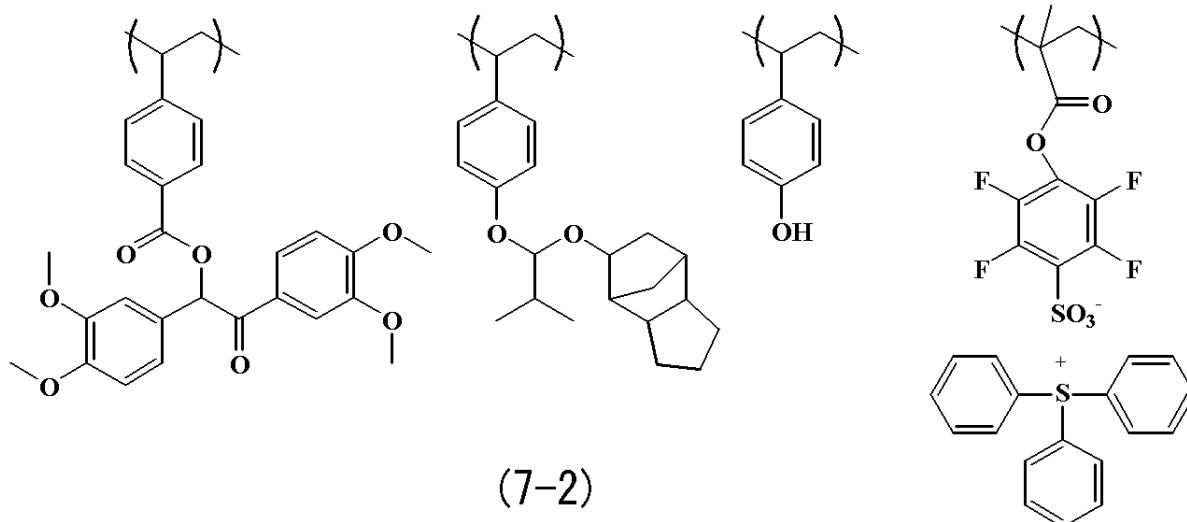
30

【化 3】

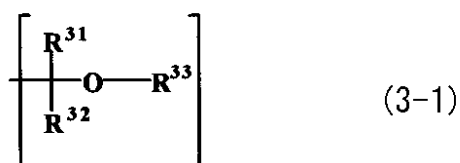


40

【化 4】

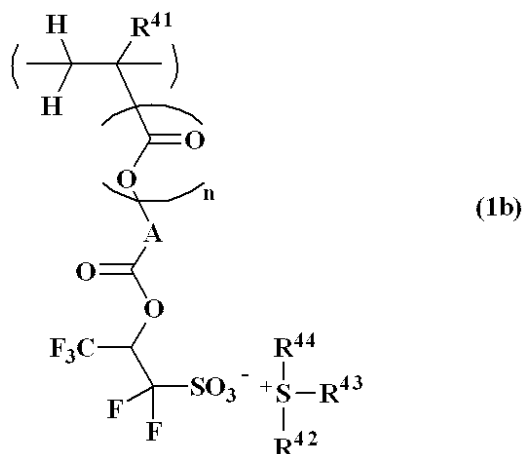


【化 5】



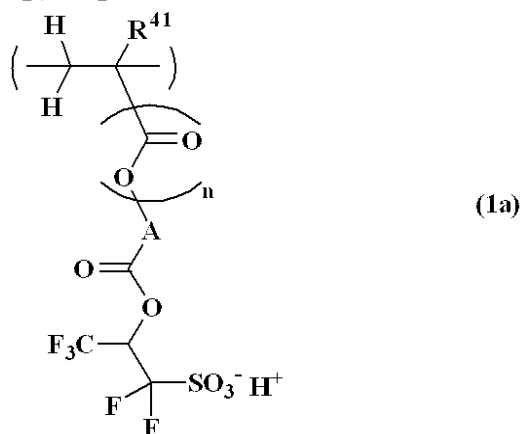
(式中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^{33} はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基である。)

【化 6】



(式中、 R^{41} は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいは R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。 A はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の二価の有機基を示す。 n は0又は1を示す。)

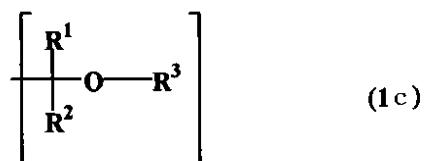
【化 7】



10

(式中、 R^{41} は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。A はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1～20 の二価の有機基を示す。n は 0 又は 1 を示す。)

【化 8】

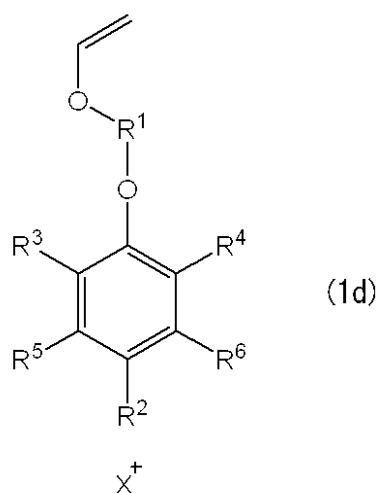


20

(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^3 は 1, 2, 3-インダニル基、1, 2-アセナフテニル基、1, 2-アセアントレニル基、4, 5-アセフェナントレニル基から選ばれる基である。ここで前記 1, 2-とは 1 位-又は 2 位-又はこれらの混合物を示す。同様に、前記 1, 2, 3-とは 1 位-又は 2 位-又は 3 位-又はこれらの混合物、前記 4, 5-は 4 位-又は 5 位-又はこれらの混合物を示す。)

30

【化 9】



40

(式 (1d) 中、 R^1 は、単結合または炭素数 1～20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖のアルコキシ基、または、 $-SO_3^-$ を表し、R

50

² ~ R⁶ は同じでも異なってもよいが、一分子中に -SO₃⁻ を少なくとも 1 個含む。
X⁺ は、スルホニウムイオンを表す。)

< 2 >

イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位 (A) と、酸の作用により脱離する基で保護されたフェノール性水酸基を少なくとも 1 個有する繰り返し単位 (B)、を有する樹脂 (P)、及び少なくとも 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を含み、

樹脂 (P) が含有する繰り返し単位 (A) のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であり、前記繰り返し単位 (A) が、下記一般式 (III-1) ~ (III-6)、(IV) 及び (V) のいずれかで表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも 1 種類の繰り返し単位である、ポジ型レジスト組成物。

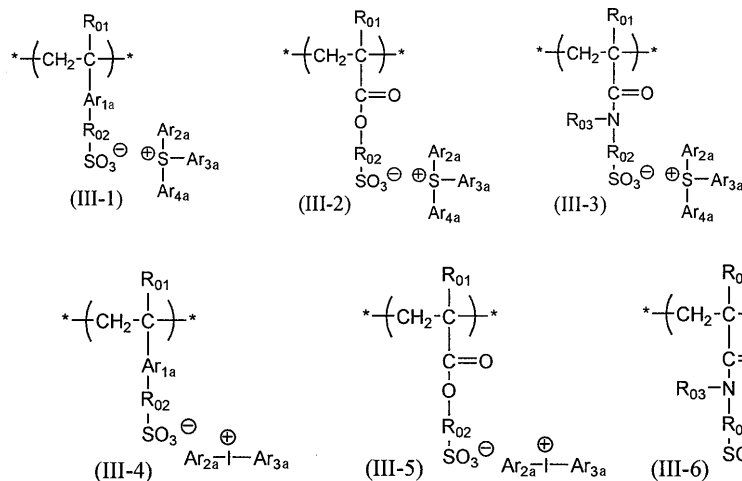
但し、下記 (イ)、(ロ) 及び (ハ) は除く。

(イ) 下記式 (7-1) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ロ) 下記式 (7-2) で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

(ハ) ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (3-1) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

【化 10】



上記一般式 (III-1) 及び (III-4) 中、

Ar_{1a} は、各々独立に、アリーレン基を表す。

Ar_{2a} ~ Ar_{4a} は、各々独立に、アリール基を表す。

R₀₁ は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R₀₂ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-、-N(R₃₃)-又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R₃₃ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

上記一般式 (III-2)、(III-3)、(III-5) 及び (III-6) 中、

Ar_{2a} ~ Ar_{4a} は、各々独立に、アリール基を表す。

R₀₁ は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

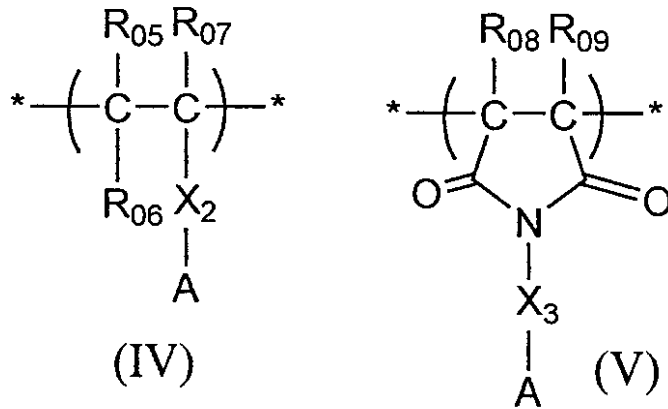
R₀₂ は、アリーレン基、又はアリーレン基と、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、CO-若しくは -N(R₃₃)-とを組み合わせた 2 価の連結基を

表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。

【化 1 1】



10

20

ここで、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

X_2 及び X_3 は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた 2 個の連結基を表す。

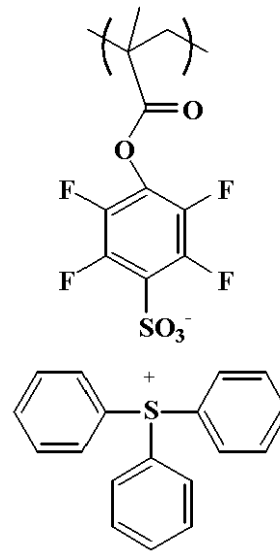
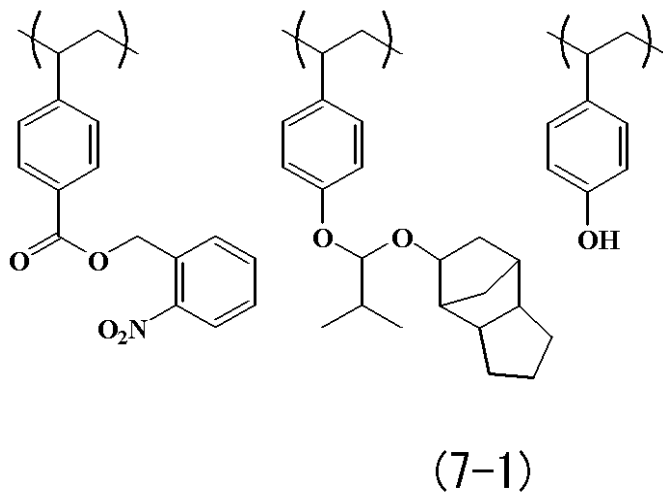
R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

30

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

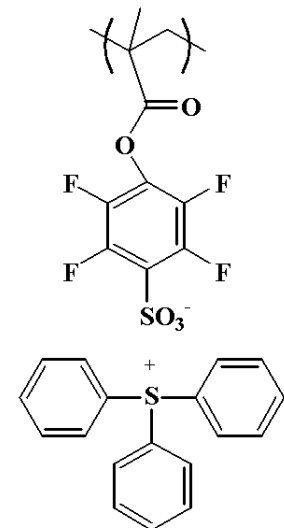
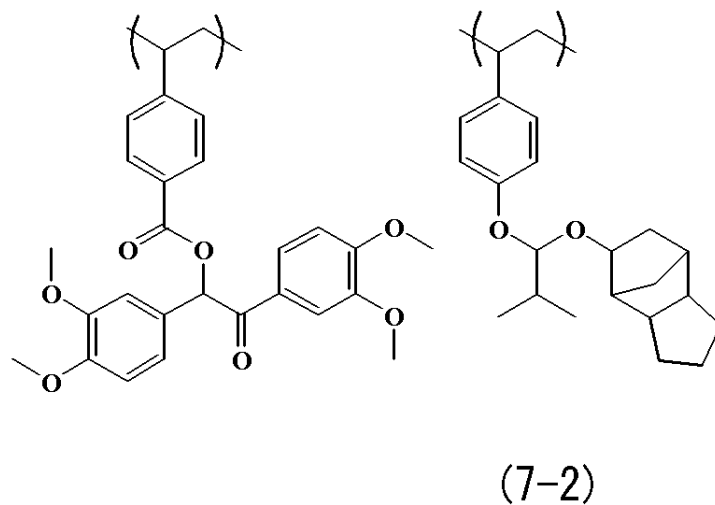
A は、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

【化 1 2】



10

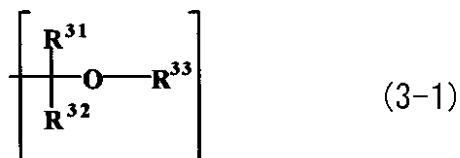
【化 1 3】



20

30

【化 1 4】



40

(式中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^{33} はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基である。)

< 3 >

前記一般式 (I I I - 1) ～ (I I I - 6)、(I V) 及び (V) のいずれかで表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも1種類の繰り返し単位のうち、前記一般式 (I I I - 2)、(I I I - 3)、(I I I - 5) 及び (I I I - 6) における R_{02} が、

50

アリーレン基である、＜１＞又は＜２＞に記載のポジ型レジスト組成物。

＜４＞

前記繰り返し単位（Ａ）が、前記一般式（ⅠⅠⅠ－１）又は（ⅠⅠⅠ－４）で表わされる繰り返し単位である、＜１＞又は＜２＞に記載のポジ型レジスト組成物。

＜５＞

前記一般式（ⅠⅤ）及び（Ⅴ）中のＡが、スルホニウム塩又はヨードニウム塩を含む構造部位であることを特徴とする＜１＞又は＜２＞に記載のポジ型レジスト組成物。

＜６＞

イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位（Ａ）と、下記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位（Ｂ）、を有する樹脂（
 P）を含み、

樹脂（P）が含有する繰り返し単位（Ａ）のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であることを特徴とする、ポジ型レジスト組成物。

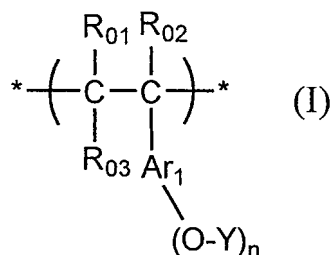
但し、下記（イ）、（ロ）及び（ハ）は除く。

（イ）下記式（７－１）で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

（ロ）下記式（７－２）で表される高分子化合物を含有するポジ型レジスト材料

（ハ）ベース樹脂として、少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式（３－１）で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物を含むものであることを特徴とするポジ型レジスト材料

【化１５】



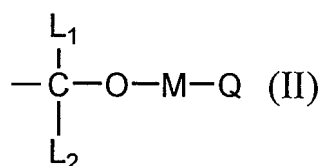
ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して５員若しくは６員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する下記一般式（ⅠⅠ）で表される基を表す。但し、 Y の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する下記一般式（ⅠⅠ）で表される基を表す。

n は、１～４の整数を表す。

【化１６】



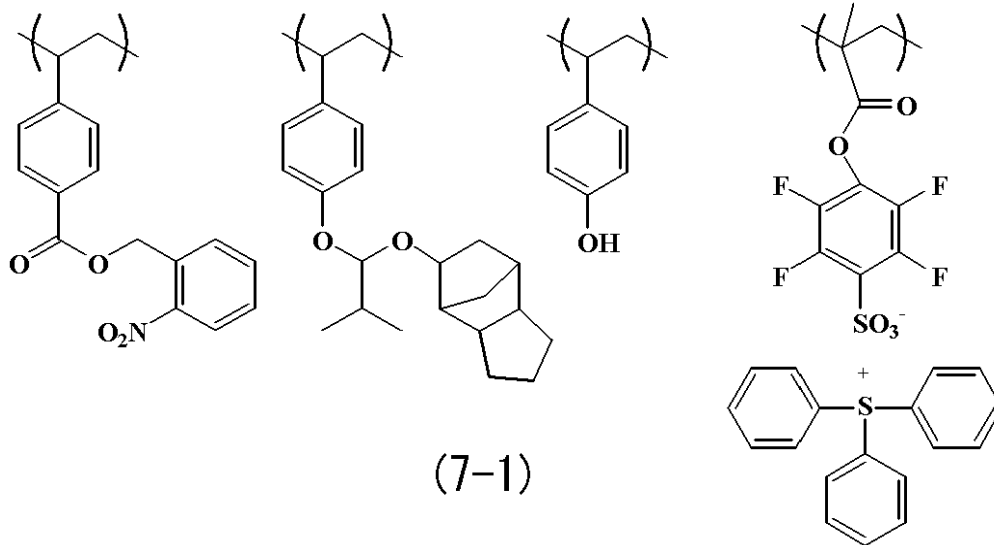
ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基又はアラルキル基を表す。

Mは、アルキレン基とーOーとを組み合わせた2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して5員若しくは6員環を形成しても良い。

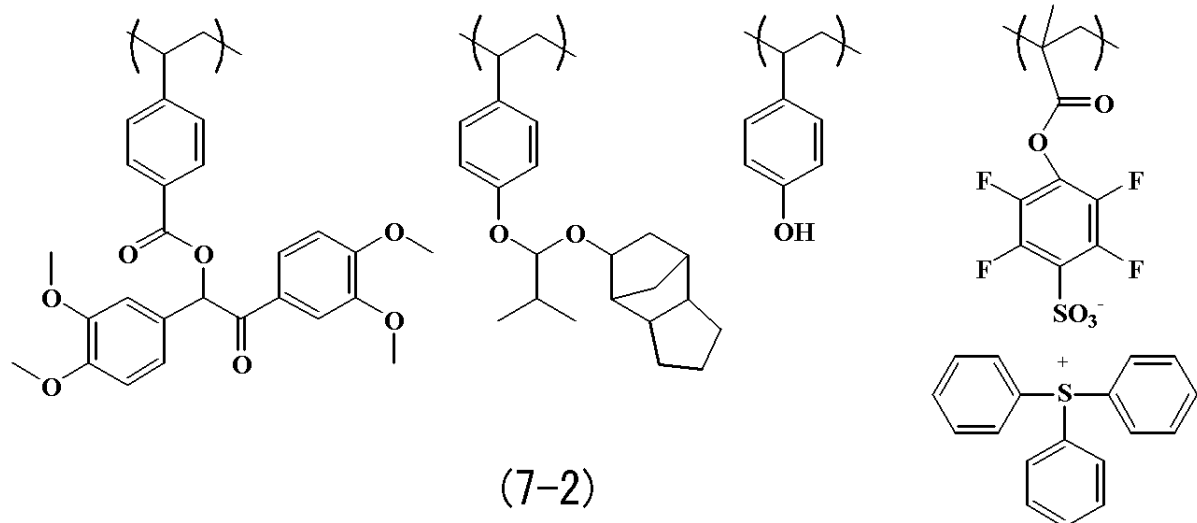
【化17】



10

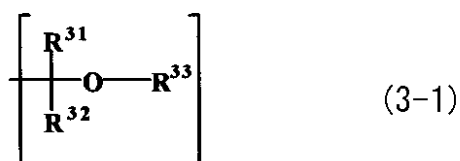
20

【化18】



30

【化19】



40

(式中、R³¹、R³²はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。R³³はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基

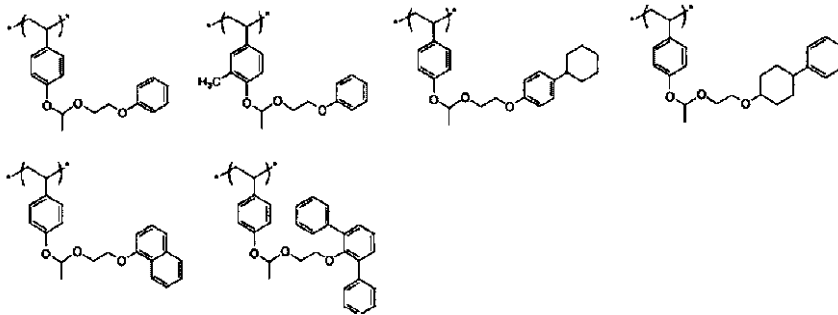
50

である。)

< 7 >

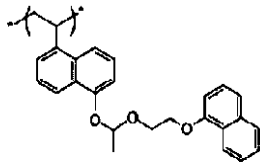
前記一般式 (I) で表される繰り返し単位 (B) が下記式のいずれかで表される繰り返し単位である、< 6 >に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2 0】



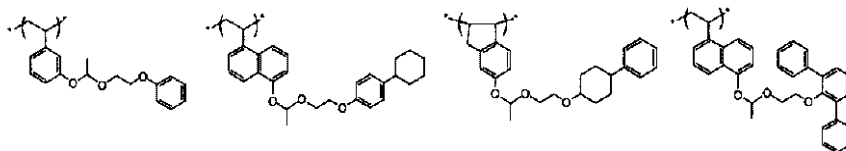
10

【化 2 1】



20

【化 2 2】

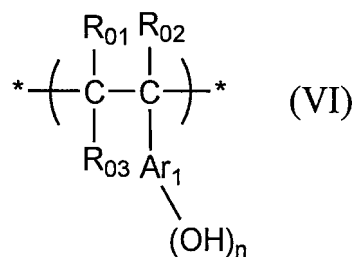


30

< 8 >

前記樹脂 (P) が、更に、下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位 (C) を有することを特徴とする < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2 3】



40

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1 ~ 4 の整数を表す。

50

< 9 >

前記樹脂 (P) の重量平均分子量が、1000～100000の範囲であることを特徴とする< 1 >～< 8 >のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

< 10 >

前記樹脂 (P) が、繰返し単位 (A) を0.5～80モル%、繰返し単位 (B) を3～90モル%、繰返し単位 (C) を3～90モル%有することを特徴とする< 8 >に記載のポジ型レジスト組成物。

< 11 >

更に、塩基性化合物を含有することを特徴とする< 1 >に記載のポジ型レジスト組成物。

10

< 12 >

露光光源として、電子線、X線又はEUV光を用いることを特徴とする< 1 >～< 11 >のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

< 13 >

< 1 >～< 12 >のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

< 14 >

下記一般式 (III-1)～(III-6)、(IV)及び(V)のいずれかで表わされる繰返し単位から選択される少なくとも1種類の繰返し単位 (A)、下記一般式 (I) で表される繰返し単位 (B) 及び下記一般式 (VI) で表される繰返し単位 (C) を有することを特徴とする樹脂。

20

但し、下記 (ホ)、(ヘ)、(ト)、(チ)、(リ)、(ル) 及び (ワ) は除く。

(ホ) 下記式 (7-1) で表される高分子化合物

(ヘ) 下記式 (7-2) で表される高分子化合物

(ト) 少なくともフェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (3-1) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物

(チ) 高エネルギー線又は熱に感応し、下記一般式 (1a) で示される繰返し単位のスルホン酸を発生する高分子化合物

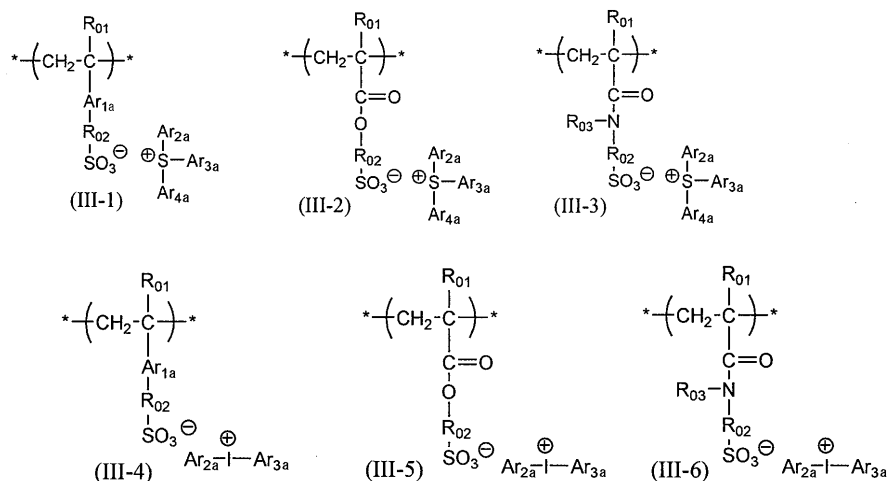
(リ) 下記一般式 (1b) で示される繰返し単位を含有する高分子化合物

(ル) フェノール性水酸基の水素原子が下記一般式 (1c) で示される酸不安定基によって置換されている高分子化合物

30

(ワ) 下記一般式 (1d) で表されるスルホン酸誘導体とフェノール性ポリマーとを有機溶媒中において酸性触媒下で反応させ、フェノール性ポリマーの-OHと下記一般式 (1d) で表されるスルホン酸誘導体の二重結合部位とが反応してアセタール結合を形成した感光性樹脂

【化24】



40

50

上記一般式 (I I I - 1) 及び (I I I - 4) 中、

$A r_{1a}$ は、各々独立に、アリーレン基を表す。

$A r_{2a} \sim A r_{4a}$ は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{01} は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R_{02} は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

10

上記一般式 (I I I - 2)、(I I I - 3)、(I I I - 5) 及び (I I I - 6) 中、

$A r_{2a} \sim A r_{4a}$ は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{01} は、各々独立に、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

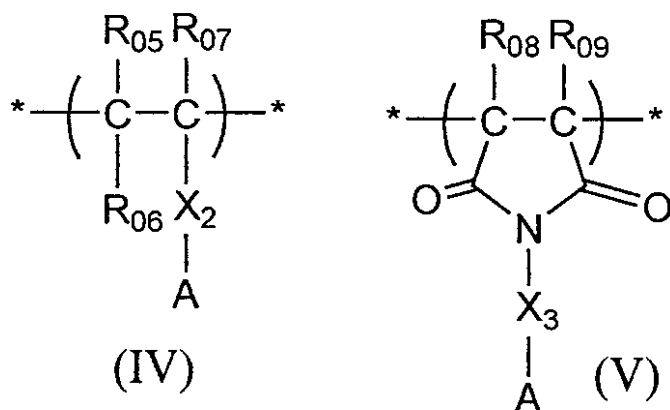
R_{02} は、アリーレン基、又はアリーレン基と、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $CO-$ 、若しくは $-N(R_{33})-$ とを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

R_{33} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

20

R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

【化 2 5】



30

ここで、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

40

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

X_2 及び X_3 は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

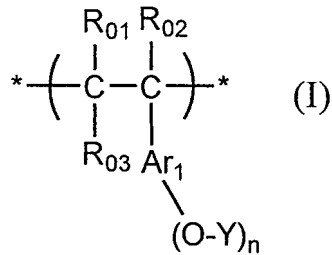
R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

50

Aは、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

【化 2 6】



10

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

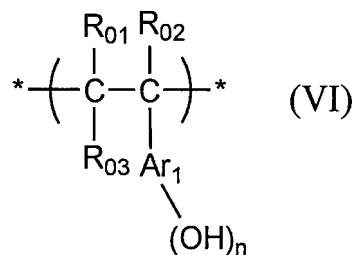
Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

20

【化 2 7】



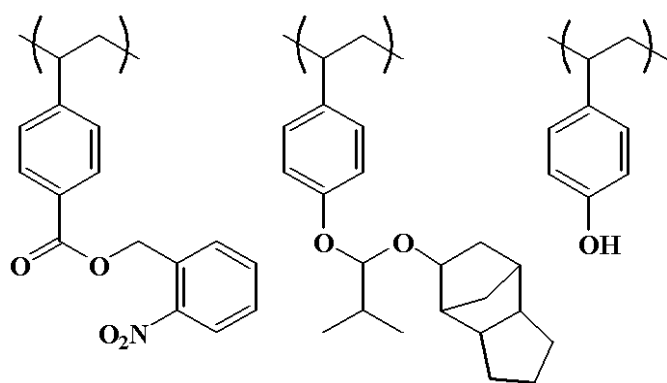
30

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

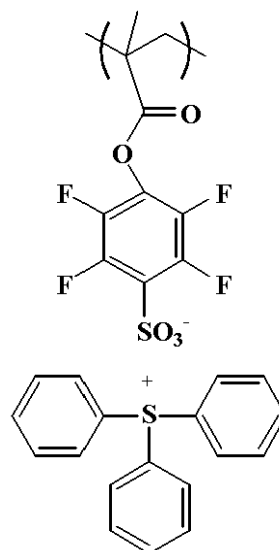
Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

【化 2 8】

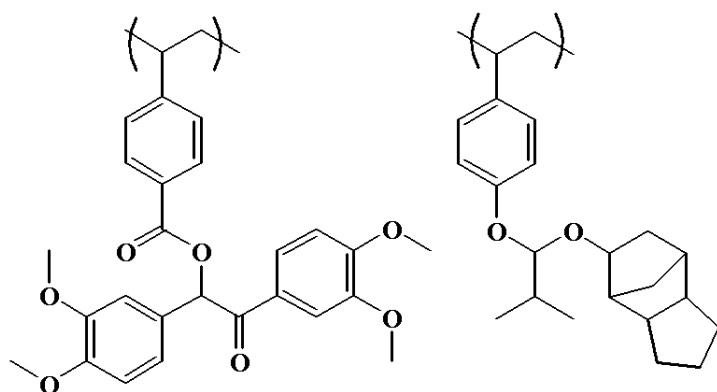


(7-1)

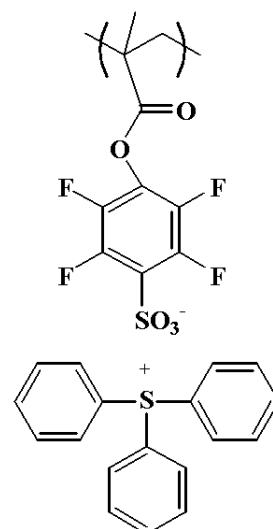


10

【化 2 9】



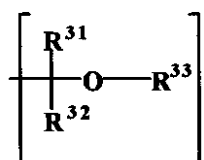
(7-2)



20

30

【化 3 0】

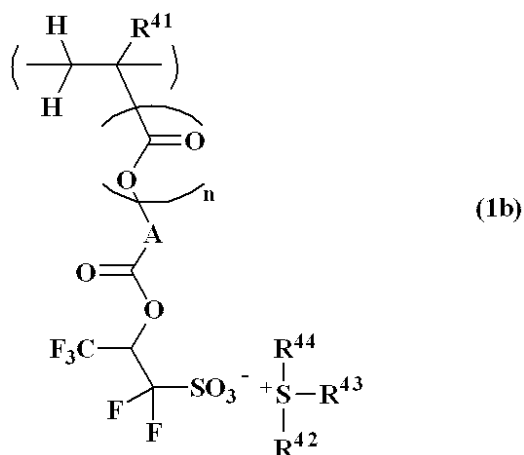


(3-1)

40

(式中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。 R^{33} はフルオレニル基又はフルオレニルメチル基である。)

【化 3 1】

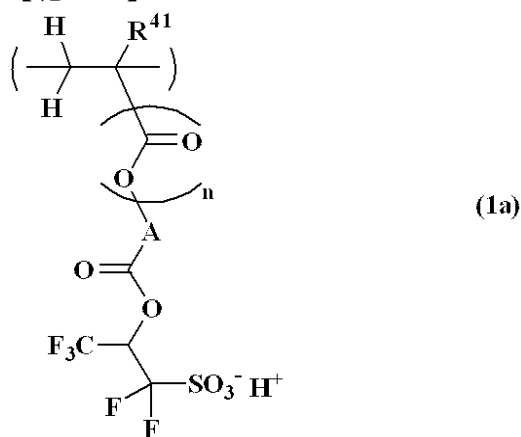


10

(式中、R⁴¹は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。R⁴²、R⁴³及びR⁴⁴は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR⁴²、R⁴³及びR⁴⁴のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよい。Aはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の二価の有機基を示す。nは0又は1を示す。)

20

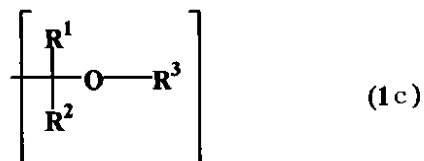
【化 3 2】



30

(式中、R⁴¹は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。Aはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の二価の有機基を示す。nは0又は1を示す。)

【化 3 3】



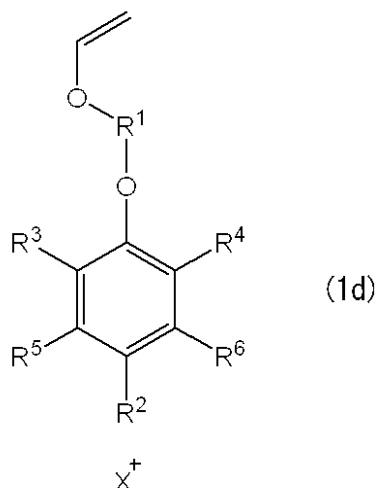
40

(式中、R¹、R²はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基のいずれかである。R³は1, 2, 3-インダニル基、1, 2-アセナフテニル基、1, 2-アセアントレニル基、4, 5-アセフェナントレニル基から選ばれる基である。ここで前記1, 2-とは1位-又は2位-又はこれらの混合物を示す。同様に、

50

前記 1, 2, 3-とは 1 位-又は 2 位-又は 3 位-又はこれらの混合物、前記 4, 5-は 4 位-又は 5 位-又はこれらの混合物を示す。)

【化 3 4】



10

(式 (1 d) 中、 R^1 は、単結合または炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖のアルコキシ基、または、 $-\text{SO}_3^-$ を表し、 $R^2 \sim R^6$ は同じでも異なってもよいが、一分子中に $-\text{SO}_3^-$ を少なくとも 1 個含む。 X^+ は、スルホニウムイオンを表す。)

20

本発明は、前記 < 1 > ~ < 1 4 > に係る発明であるが、以下、それ以外の事項 (例えば、下記 (1) ~ (1 2)) についても記載している。

(1) イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位 (A) と、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基を有し、その水酸基の水素原子の一部または全部が酸の作用により脱離する基で保護された基を有する繰り返し単位 (B)、を有する樹脂 (P) を含み、

樹脂 (P) が含有する繰り返し単位 (A) のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造であることを特徴とする、ポジ型レジスト組成物。

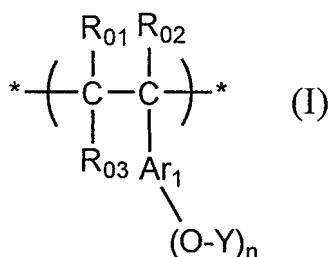
30

【0 0 1 0】

(2) 前記繰り返し単位 (B) が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位であることを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0 0 1 1】

【化 1】



40

【0 0 1 2】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレ

50

ン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

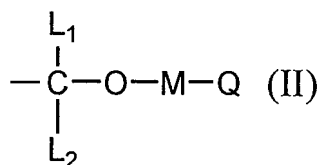
【0013】

(3) 前記一般式(I)中の Y が、下記一般式(II)で表されることを特徴とする上記(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

【化2】

10



【0015】

ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

20

M は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q 、 M 、 L_1 の少なくとも2つが結合して5員若しくは6員環を形成しても良い。

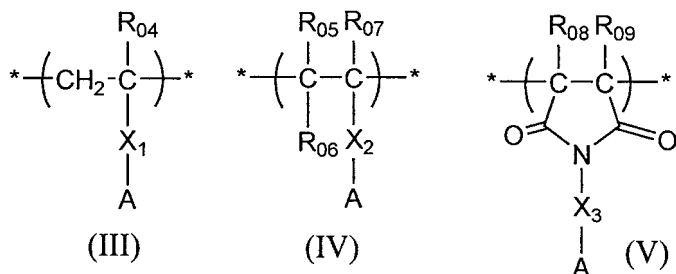
【0016】

(4) 前記繰り返し単位(A)が、下記一般式(III)～(V)で表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも1種類の繰り返し単位であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

【化3】

30



40

【0018】

ここで、 R_{04} 、 R_{05} 及び $R_{07} \sim R_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-CO-OR_{25}$ 又は $-CO-N(R_{26})(R_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

$X_1 \sim X_3$ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基

50

を表す。

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Aは、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

【0019】

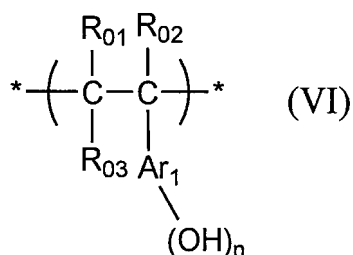
(5) 前記一般式(I I I)～(V)中のAが、スルホニウム塩又はヨードニウム塩を含む構造部位であることを特徴とする上記(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0020】

(6) 前記樹脂(P)が、更に、下記一般式(V I)で表される繰り返し単位(C)を有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

【化4】



【0022】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

nは、1～4の整数を表す。

【0023】

(7) 前記樹脂(P)の重量平均分子量が、1000～100000の範囲であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

(8) 前記樹脂(P)が、繰り返し単位(A)を0.5～80モル%、繰り返し単位(B)を3～90モル%、繰り返し単位(C)を3～90モル%有することを特徴とする上記(6)又は(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0025】

(9) 更に、塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0026】

(10) 露光光源として、電子線、X線又はEUV光を用いることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

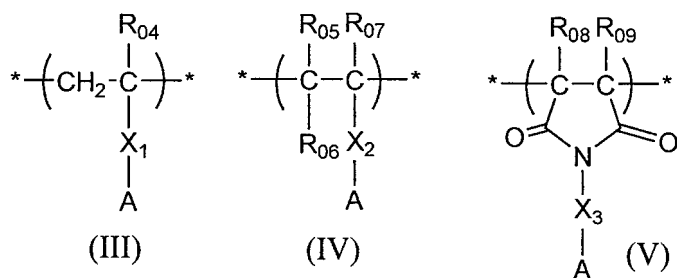
(11) 上記(1)～(10)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【0028】

(12) 下記一般式(I I I)～(V)で表わされる繰り返し単位から選択される少なくとも1種類の繰り返し単位(A)、下記一般式(I)で表される繰り返し単位(B)及び下記一般式(V I)で表される繰り返し単位(C)を有することを特徴とする樹脂。

【0029】

【化 5】



10

【0030】

ここで、 R_{04} 、 R_{05} 及び $\text{R}_{07} \sim \text{R}_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{25}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{26})(\text{R}_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

$\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{33})-$ 又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

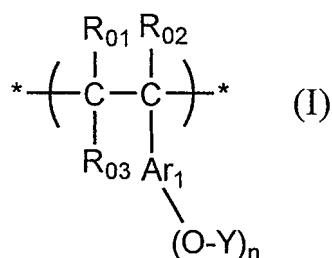
20

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Aは、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

【0031】

【化 6】



30

【0032】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

40

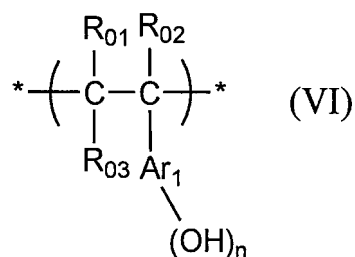
Ar_1 は、芳香環基を表す。

n個のYは、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Yの少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

nは、1～4の整数を表す。

【0033】

【化 7】



10

【0034】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

【発明の効果】

【0035】

本発明により、超微細領域での、特に、電子線、X線またはEUV光リソグラフィーにおける、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物、該組成物を用いたパターン形成方法及び該組成物に適する樹脂を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】図1は、合成例10で合成した樹脂（P-1）のNMRデータを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

30

【0038】

<樹脂（P）>

ポジ型レジスト組成物が含有する樹脂（P）は、イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰返し単位（A）と、少なくとも1個のフェノール性水酸基を有し、その水酸基の水素原子の一部または全部が酸の作用により脱離する基で保護された基を有する繰返し単位（B）、を有し、繰返し単位（A）のイオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂（P）の側鎖に酸アニオンを生じる構造であることを特徴とする樹脂である。

40

（1）繰返し単位（A）

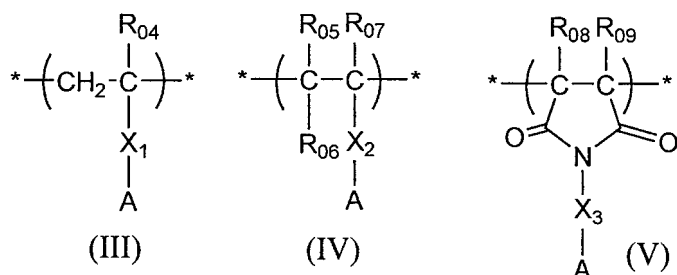
上記繰返し単位（A）としては、イオン性構造部位を有し、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する繰返し単位であり、かつ、該イオン性構造部位が、活性光線又は放射線の照射により樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造である繰返し単位であれば、いずれでも用いることができる。

【0039】

前記繰返し単位（A）としては、例えば、下記一般式（I I I）～（V）のいずれかで表わされる繰返し単位が好ましい。

【0040】

【化 8】



10

【0041】

ここで、 R_{04} 、 R_{05} 及び $\text{R}_{07} \sim \text{R}_{09}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{06} は、シアノ基、カルボキシ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{25}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{26})(\text{R}_{27})$ を表す。 R_{26} と R_{27} が結合して窒素原子とともに環を形成してもよい。

$\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ は、各々独立に、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{33})-$ 又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

20

R_{26} 、 R_{27} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Aは、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表す。

【0042】

前記一般式(I I I)～(V)における、 $\text{R}_{04} \sim \text{R}_{05}$ 、 $\text{R}_{07} \sim \text{R}_{09}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

30

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $\text{R}_{04} \sim \text{R}_{05}$ 、 $\text{R}_{07} \sim \text{R}_{09}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

【0043】

$\text{R}_{25} \sim \text{R}_{27}$ 、 R_{33} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

40

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。

アリール基としては、置換基を有していても良い炭素数6～14個の単環、多環の芳香

50

族基が好ましく、具体的にはフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。またアリール基同士が結合して、複環を形成していてもよい。

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等の置換基を有していても良い炭素数7～15個のものが挙げられる。

R₂₆とR₂₇が結合して窒素原子とともに形成する環としては、5～8員環を形成するものが好ましいが、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0044】

X₁～X₃のアリーレン基は、置換基を有していても良い炭素数6～14個のものが好ましく、具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

10

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

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

【0045】

前記一般式(III)～(V)における各基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R₀₄～R₀₉、R₂₅～R₂₇、R₃₃で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

20

【0046】

Aは、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂側鎖に酸アニオンを生じるイオン性構造部位を表し、具体的には光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物が有するイオン性構造部位が挙げられる。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生するイオン性構造部位としては、例えば、下記光酸発生剤が有しているイオン性構造部位を挙げることができる。

【0047】

30

S.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974)、T.S.Bal et al,Polymer,21,423(1980)等に記載のジアゾニウム塩。

【0048】

米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩。

【0049】

D.C.Necker et al,Macromolecules,17,2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩。

J.V.Crivello et al,Macromolecules,10(6),1307(1977)、Chem.&Eng.News,Nov.28,p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩。

40

【0050】

J.V.Crivello et al,Polymer J.17,73(1985)、J.V.Crivello et al. J.Org.Chem., 43,3055(1978)、W.R.Watt et al, J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed., 22,1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull.,14,279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules,14(5),1141(1981)、J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に

50

記載のスルホニウム塩。

【0051】

J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩。

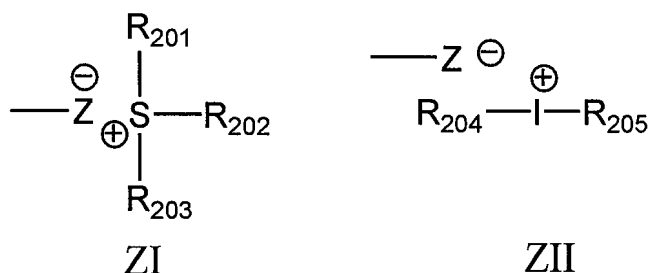
C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩。

【0052】

Aとしては、スルホニウム塩あるいはヨードニウム塩を含むイオン性構造部位がより好ましい。より具体的には、Aとして、下記一般式(ZI)又は(ZII)で表される基が好ましい。

【0053】

【化9】



【0054】

上記一般式(ZI)において、

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、R₂₀₁～R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R₂₀₁～R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

Z[⊖]は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する酸アニオンを示し、非求核性アニオンが好ましい。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)メチドアニオン等を挙げることができ、この中でもスルホン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましく、スルホン酸アニオンがより好ましい。

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。これにより樹脂の経時安定性が向上し、レジストの経時安定性も向上する。

【0055】

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

【0056】

更に好ましい(ZI)で表される基として、以下に説明する(ZI-1)基、(ZI-2)基、及び(ZI-3)基を挙げることができる。

【0057】

(ZI-1)基は、上記一般式(ZI)における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をカチオンとする基である。

【0058】

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。

【0059】

例えば、トリアリールスルホニウム、ジアリールアルキルスルホニウム、アリールジアルキルスルホニウム、ジアリールシクロアルキルスルホニウム、アリールジシクロアルキルスルホニウムに相当する基を挙げることができる。

【0060】

アリールスルホニウムにおける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。

【0061】

アリールスルホニウム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、*tert*-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。

【0062】

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

【0063】

次に、(Z I-2)基について説明する。

(Z I-2)基は、一般式(Z I)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す基である。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。

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

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

アルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

【0067】

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。

【0068】

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。

【0069】

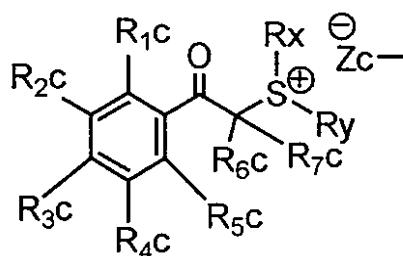
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0070】

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

【0071】

【化10】



ZI-3

【0072】

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。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

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。

【0073】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。

【0074】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0075】

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。

10

【0076】

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。

【0077】

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。

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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ における同様のアルコキシ基を挙げることができる。

【0078】

20

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。

【0079】

前記一般式（Z I I）中、 $R_{204} \sim R_{205}$ 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。

$R_{204} \sim R_{205}$ 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。 $R_{204} \sim R_{205}$ 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。

30

【0080】

$R_{204} \sim R_{205}$ 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。

40

【0081】

$R_{204} \sim R_{205}$ 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。 $R_{204} \sim R_{205}$ 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。

【0082】

Z^- は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する酸アニオンを示し、非求核性アニオンが好ましく、一般式（Z I）に於ける Z^- と同様のものを挙げることができる

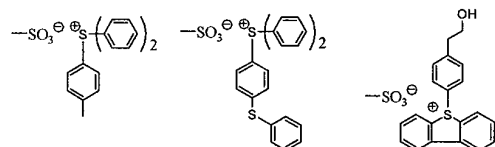
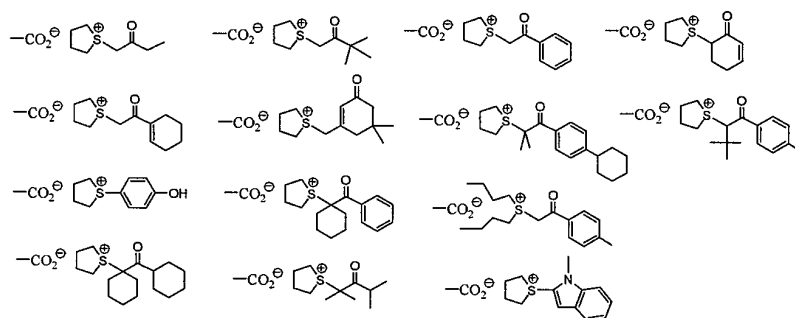
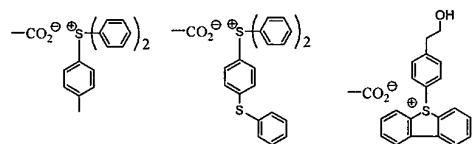
50

。

【0083】

Aの好ましい具体例を以下に挙げるが、特にこれらに限定されない。

【0084】

$$\begin{array}{cccc} \text{---SO}_3^\ominus \text{S}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3 & \text{---SO}_3^\ominus \text{S}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2)_3 & \text{---SO}_3^\ominus \text{S}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 & \text{---SO}_3^\ominus \text{S}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ & & \text{OH} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} -\text{CO}_2^- \text{S}^+ (\text{C}_6\text{H}_5)_3 & -\text{CO}_2^- \text{S}^+ (\text{C}_6\text{H}_4) (\text{CH}_2)_3 & -\text{CO}_2^- \text{S}^+ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{OH} & -\text{CO}_2^- \text{S}^+ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$$


Chemical structures of the polymers used in the study:

- Polystyrene sulfonate
- Poly(2-vinylpyridine) sulfonate
- Poly(2-vinylpyridine) sulfonate with a trifluoromethyl group
- Poly(2-vinylpyridine) sulfonate with a trifluoromethyl group
- Poly(2-vinylpyridine) sulfonate with a trifluoromethyl group

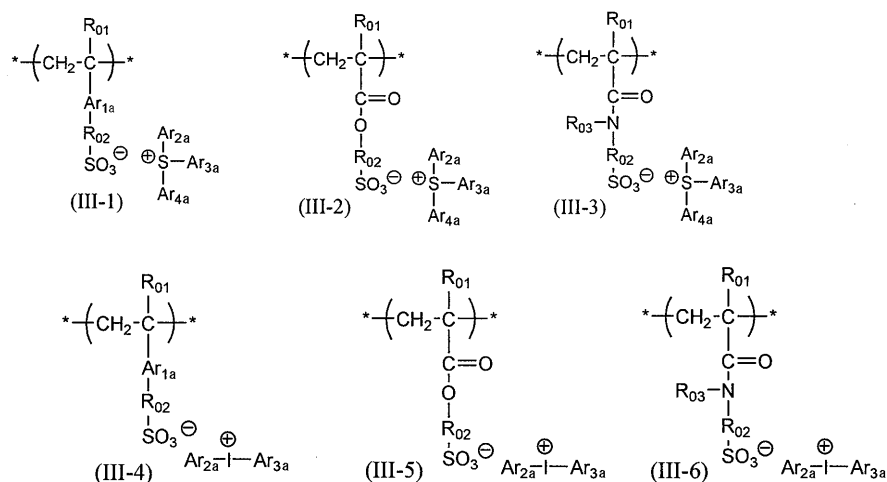
$$\begin{array}{ccc} -\text{SO}_3^\ominus \oplus_1 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 & -\text{SO}_3^\ominus \oplus_1 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} | \right)_2 & -\text{SO}_3^\ominus \oplus_1 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_3 \right)_2 \\ -\text{CO}_2^\ominus \oplus_1 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 & -\text{CO}_2^\ominus \oplus_1 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} | \right)_2 & -\text{CO}_2^\ominus \oplus_1 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_3 \right)_2 \end{array}$$

本発明に有効に用いられる一般式（ⅠⅠⅠ）～（Ⅴ）のいずれかで表される繰り返し単

位としては、より好ましくは、各々下記一般式 (III-1) ~ (III-6)、一般式 (IV-1) ~ (IV-4)、一般式 (V-1) ~ (V-2) のいずれかで表されるものを挙げることができる。

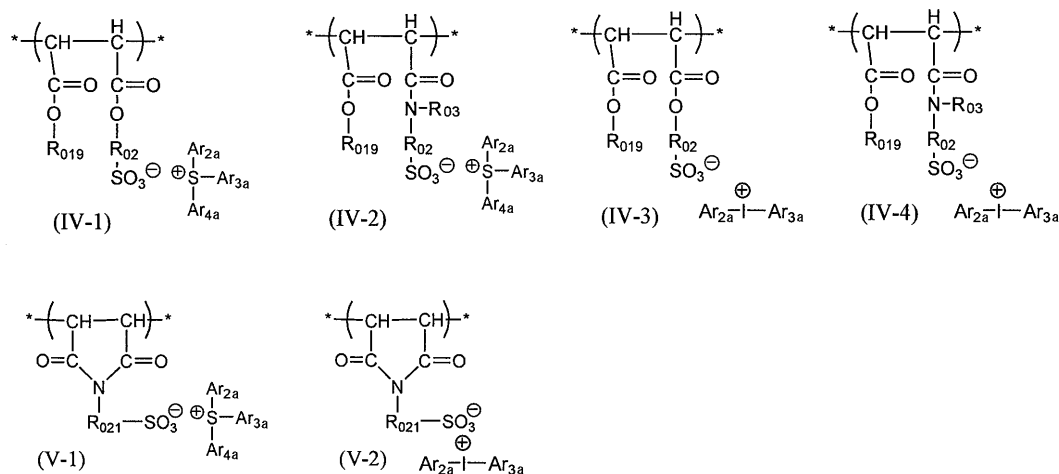
【0086】

【化12】



10

20



30

【0087】

上記一般式中、 Ar_{1a} は、前記の $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ で示したアリーレン基と同様の、置換基を有していても良いアリーレン基を表す。

$\text{Ar}_{2a} \sim \text{Ar}_{4a}$ は、前記の一般式 (ZI) 及び (ZII) における $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 、 $\text{R}_{204} \sim \text{R}_{205}$ で示したアリール基と同様の、置換基を有していても良いアリール基を表す。

40

R_{01} は、水素原子、メチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基又はシアノ基を表す。

R_{02} 、 R_{021} は、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ で示したものと同様の、単結合、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{33})-$ 又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基を表す。

【0088】

R_{03} 、 R_{019} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。アルキル基、シクロアルキル基としては、後記一般式 (I) における $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{03}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げるができる。アリール基、アラルキル基としては、後記一般式 (II) における $\text{L}_1 \sim \text{L}_2$ としての

50

アリール基、アラルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0089】

本発明の樹脂中における繰り返し単位（A）の含有量は、全繰り返し単位に対して、0.5～80モル%の範囲で含有することが好ましく、1～60モル%の範囲で含有することがより好ましく、3～40モル%の範囲で含有することが特に好ましい。

繰り返し単位（A）に相当するモノマーの合成方法としては、特に限定されないが、例えば、前記繰り返し単位に対応する重合性不飽和結合を有する酸アニオンと既知のオニウム塩のハライドを交換して合成する方法が挙げられる。

より具体的には、前記繰り返し単位に対応する重合性不飽和結合を有する酸の金属イオン塩（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン等）あるいはアンモニウム塩（アンモニウム、トリエチルアンモニウム塩等）と、ハロゲンイオン（塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）を有するオニウム塩を、水あるいはメタノールの存在下で攪拌し、アニオン交換反応を行い、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロキシフラン等の有機溶媒と水で分液・洗浄操作をすることにより、目的とする繰り返し単位（A）に相当するモノマーを合成することができる。

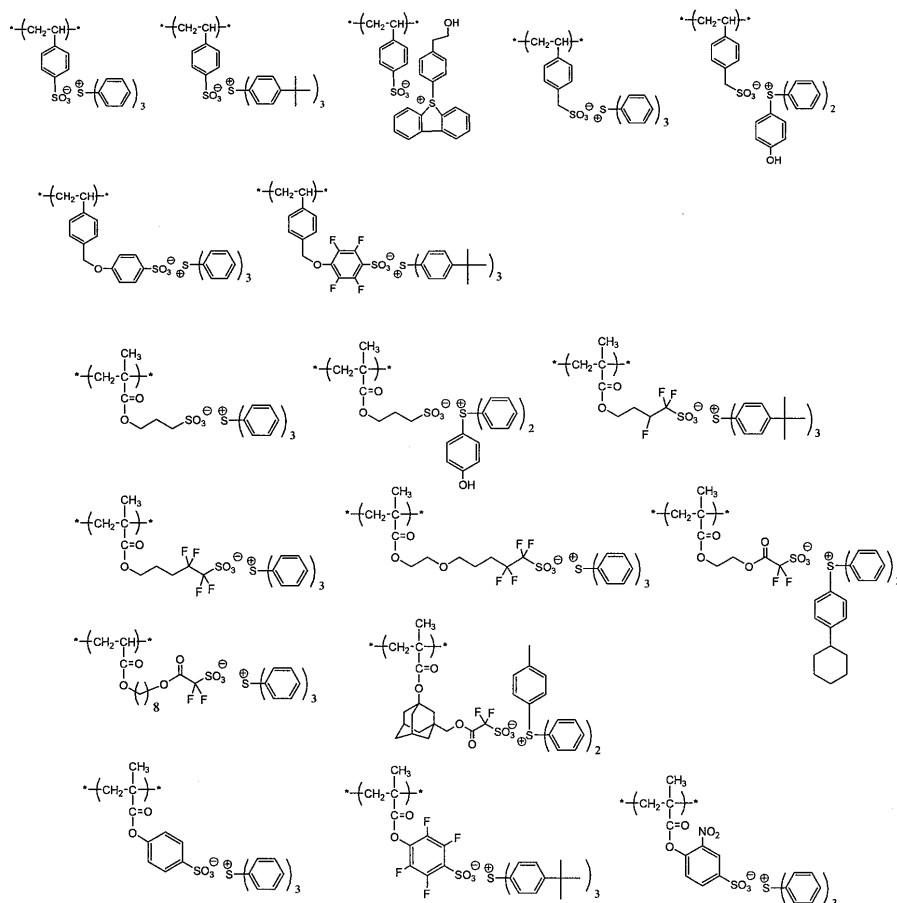
また、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロキシフラン等の水との分離が可能な有機溶媒と水の存在下で攪拌してアニオン交換反応を行った後に、水で分液・洗浄操作をすることによって合成することもできる。

【0090】

以下に一般式（III）～一般式（V）のいずれかで表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

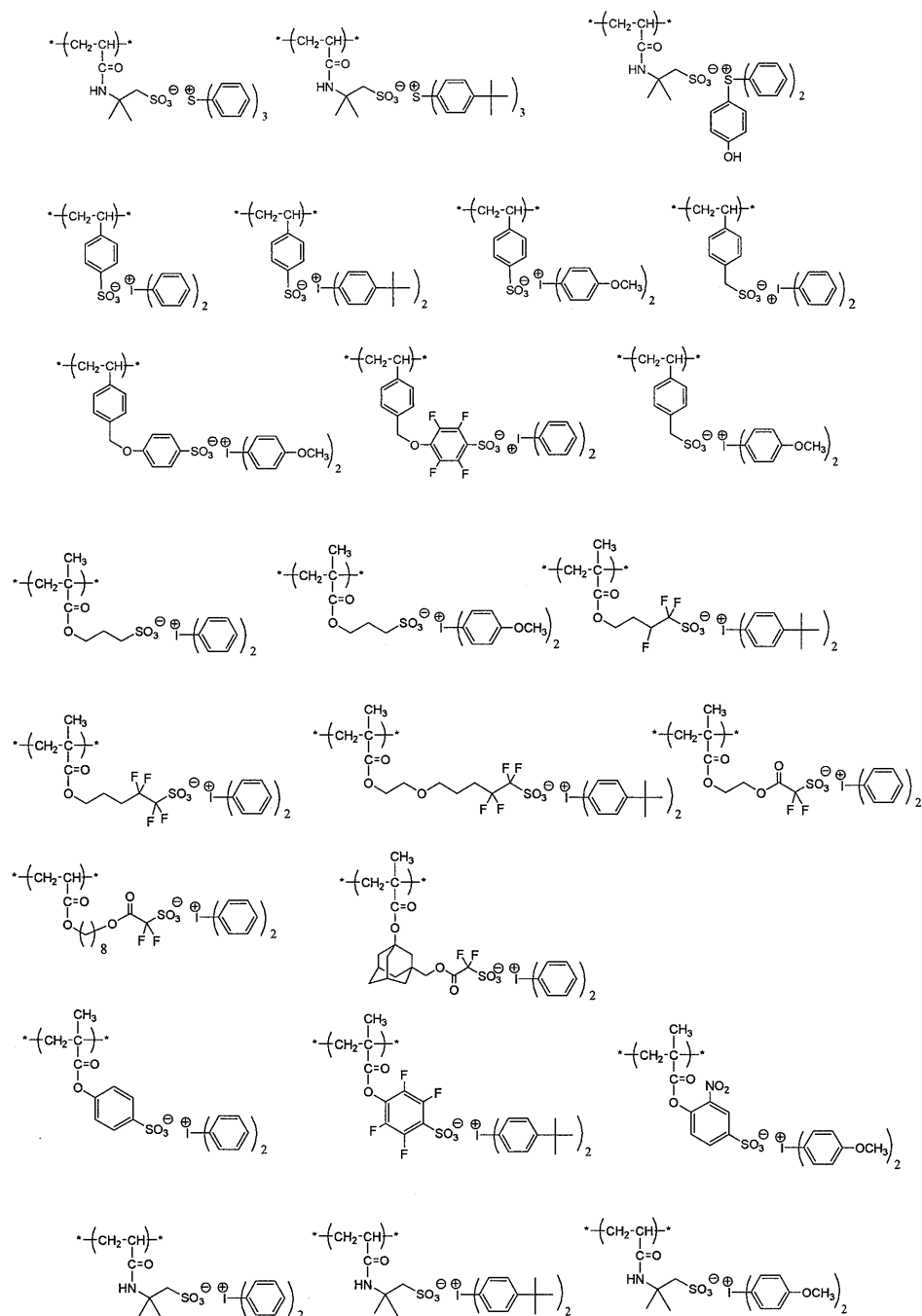
【0091】

【化13】



【0092】

【化 1 4】



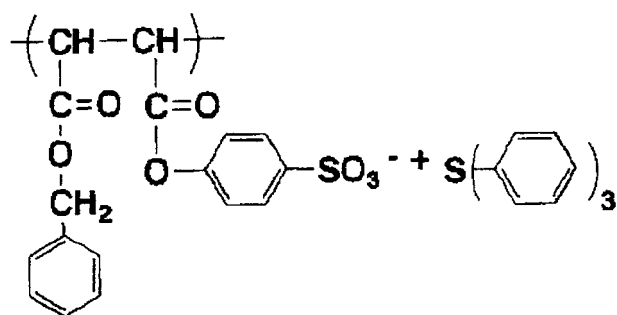
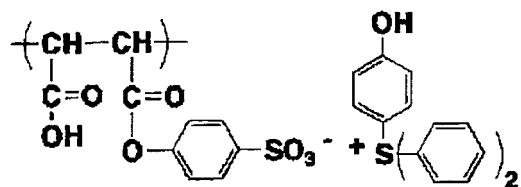
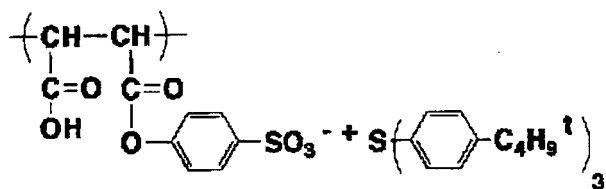
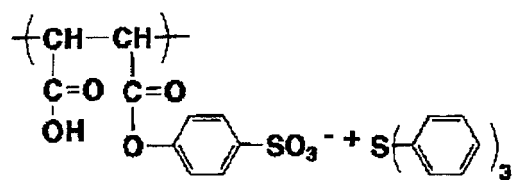
10

20

30

【0093】

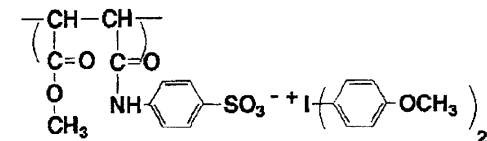
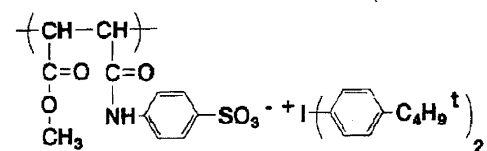
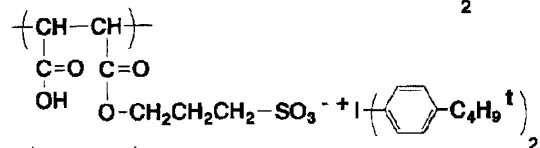
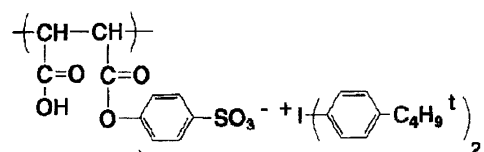
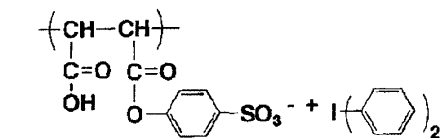
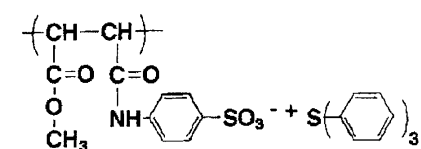
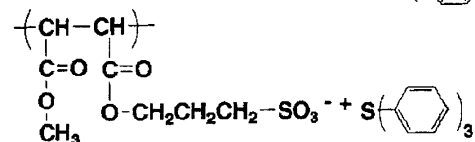
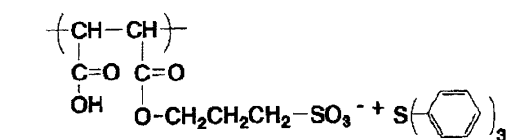
【化 1 5】



10

【0 0 9 4】

【化 1 6】

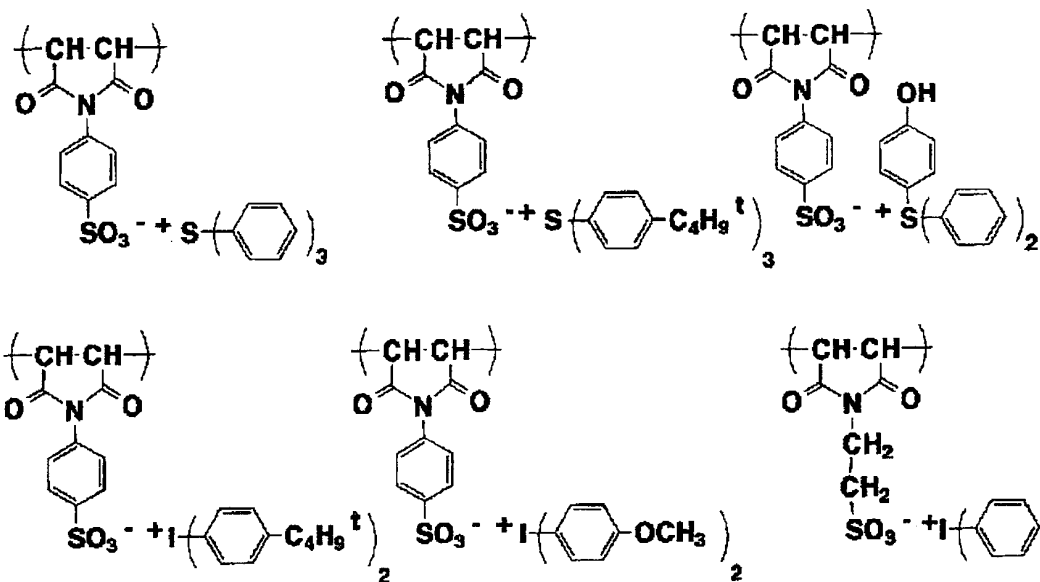


20

30

【0 0 9 5】

【化 1 7】



10

【0096】

(2) 繰り返し単位 (B)

樹脂 (P) が含有する繰り返し単位 (B) は、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基を有し、その水酸基の水素原子の一部又は全部が酸の作用により脱離する基で保護された基を有する繰り返し単位である。

20

上記繰り返し単位 (B) としては、少なくとも 1 個のフェノール性水酸基を有し、かつ、その水酸基の水素原子の一部又は全部が酸の作用により脱離する基で保護された基を有する繰り返し単位であれば、いずれでも用いることができる。

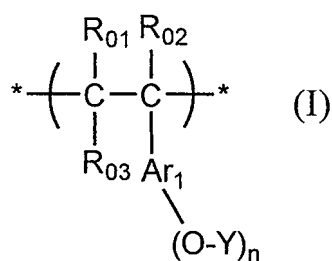
【0097】

前記繰り返し単位 (B) としては、例えば、下記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位が好ましい。

【0098】

【化 1 8】

30



【0099】

40

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して 5 員若しくは 6 員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1~4 の整数を表し、1~2 が好ましく、1 がより好ましい。

【0100】

一般式における R_{01} ~ R_{03} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル

50

基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{01} \sim R_{03}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

R_{03} がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

【0101】

Ar_1 の芳香環基は、置換基を有していても良い炭素数6～14個のものが好ましく、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0102】

n 個の Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 n 個中の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 Y としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げることができる。

【0103】

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

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

Ar は、アリール基を表す。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数1～8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、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び Ar のアリール基は、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

【0104】

R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、

10

20

30

40

50

シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロデカン構造等を挙げることができる。尚、シクロアルカン構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 Ar 及び Ar_1 としての上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数8以下が好ましい。

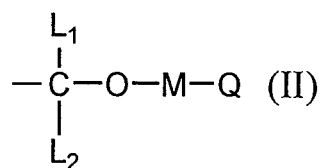
10

【0105】

酸の作用により脱離する基Yとしては、下記一般式(I I)で表される構造がより好ましい。

【0106】

【化19】



20

【0107】

ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M、 L_1 の少なくとも2つが結合して5員若しくは6員環を形成しても良い。

30

【0108】

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

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

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

40

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

L_1 及び L_2 の少なくとも一つは水素原子が好ましい。

【0109】

Mとしての2価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、およびこれらの複数を組み合わせた2価の連結基である。 R_0 は、水素原子また

50

はアルキル基（例えば炭素数 1 ～ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

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

Q としてのヘテロ原子を含んでもよい脂環基及びヘテロ原子を含んでもよい芳香環基に於ける脂環基及び芳香環基としては、上述の L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ～ 15 である。

ヘテロ原子を含む脂環基及びヘテロ原子を含む芳香環基としては、例えば、チイラン、シクロチオラン、チオフエン、フラン、ピロール、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

【0110】

Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して形成してもよい 5 員または 6 員環としては、Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する 5 員または 6 員環を形成する場合が挙げられる。

一般式 (I I) における L_1 、 L_2 、M、Q で表される各基についても、置換基を有していてもよく、例えば、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、Ar 及び Ar_1 が有してもよい置換基として挙げたものが挙げられ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

【0111】

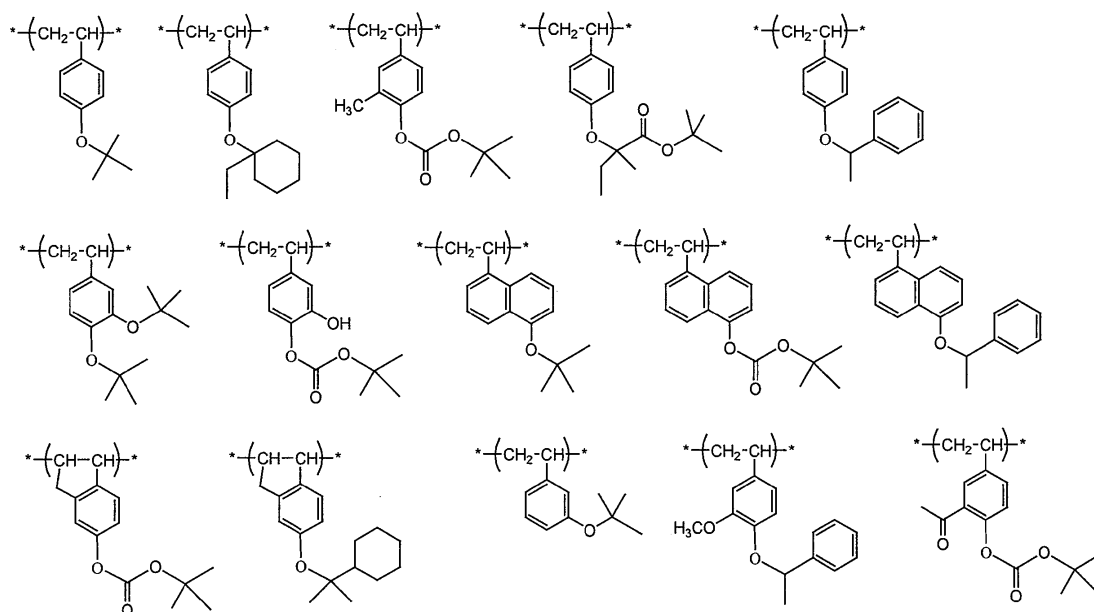
—M—Q で表される基として、炭素数 1 ～ 30 個で構成される基が好ましく、炭素数 5 ～ 20 個で構成される基がより好ましい。

【0112】

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

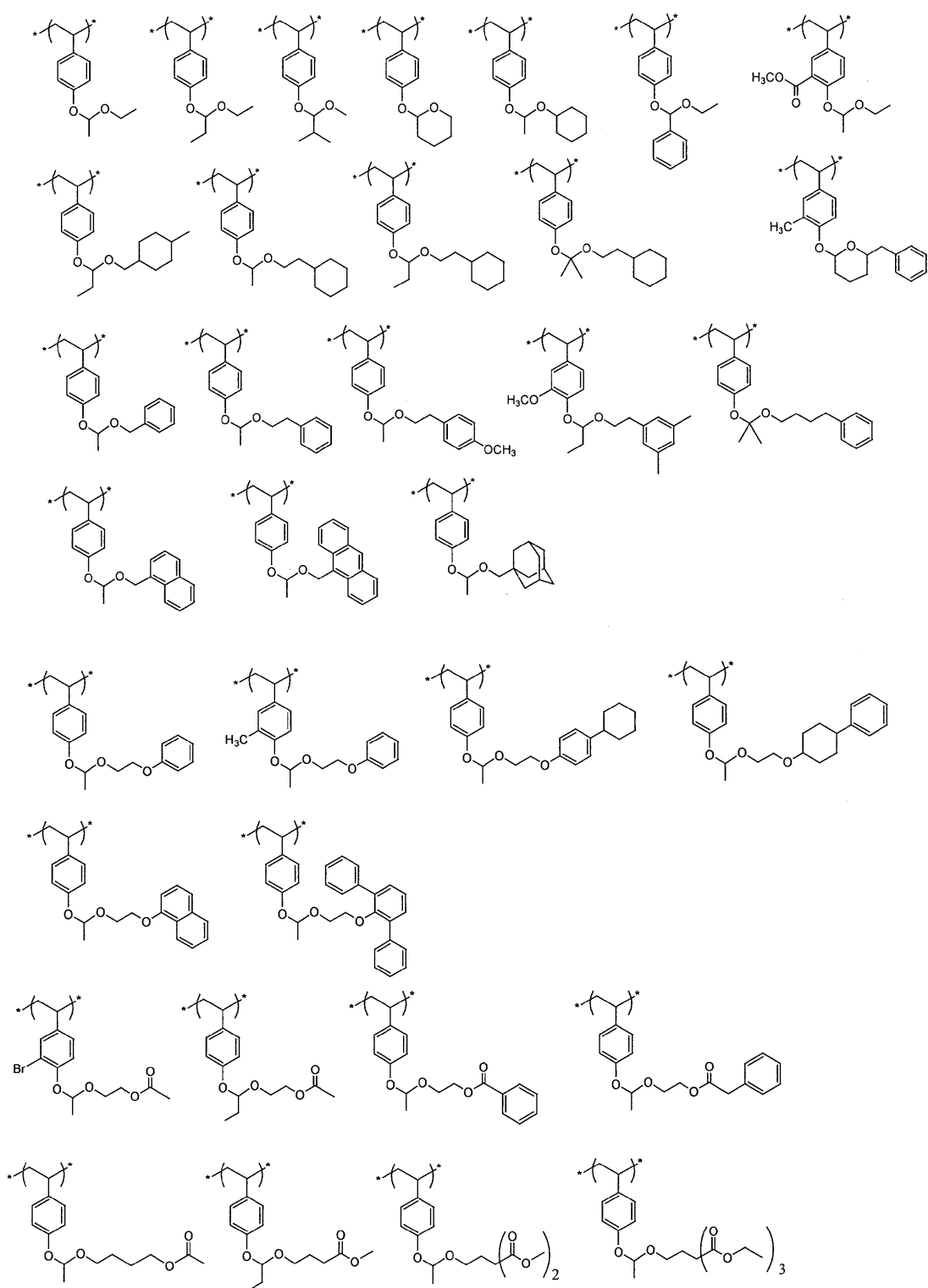
【0113】

【化 20】



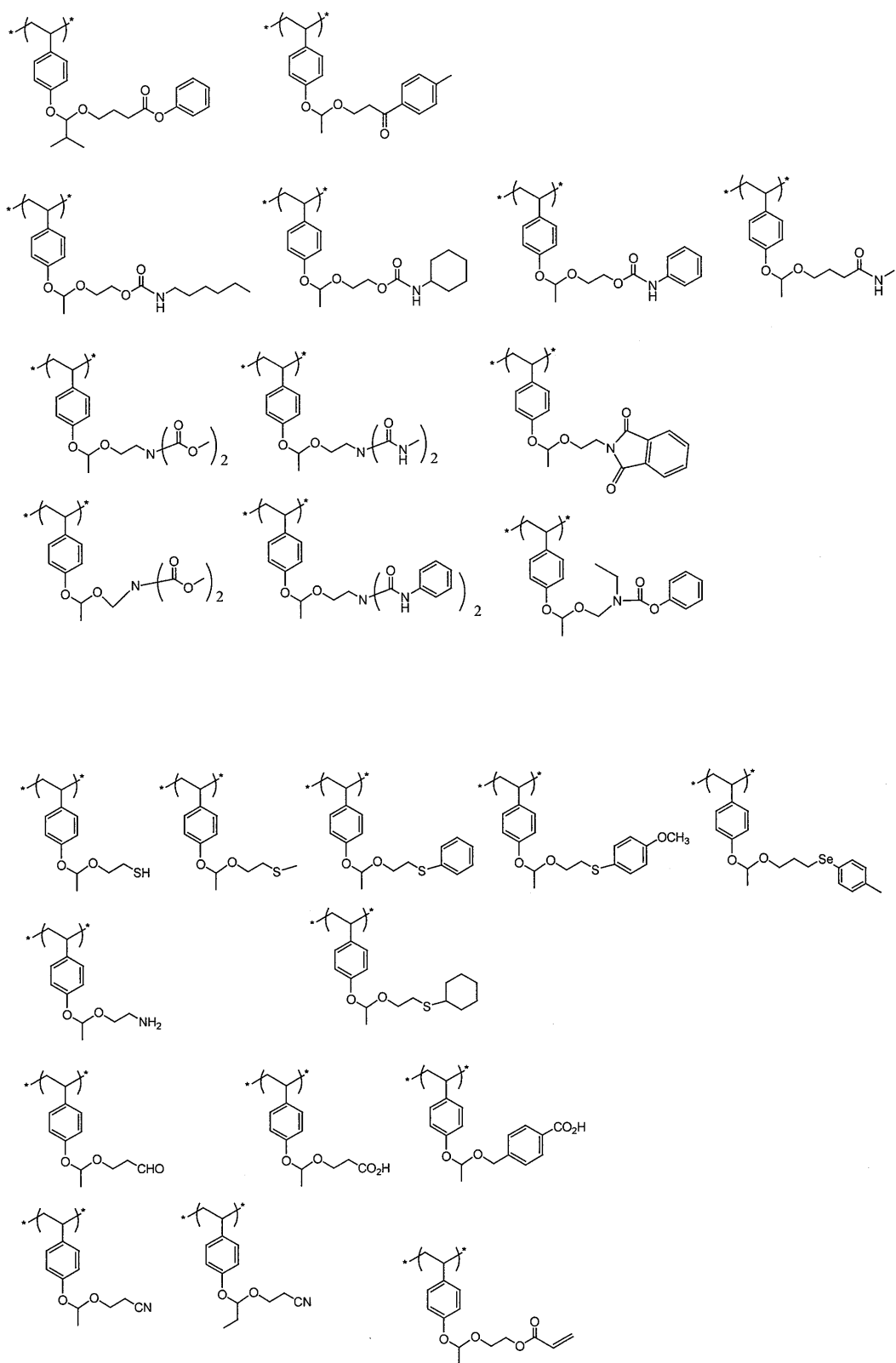
【0114】

【化 2 1】



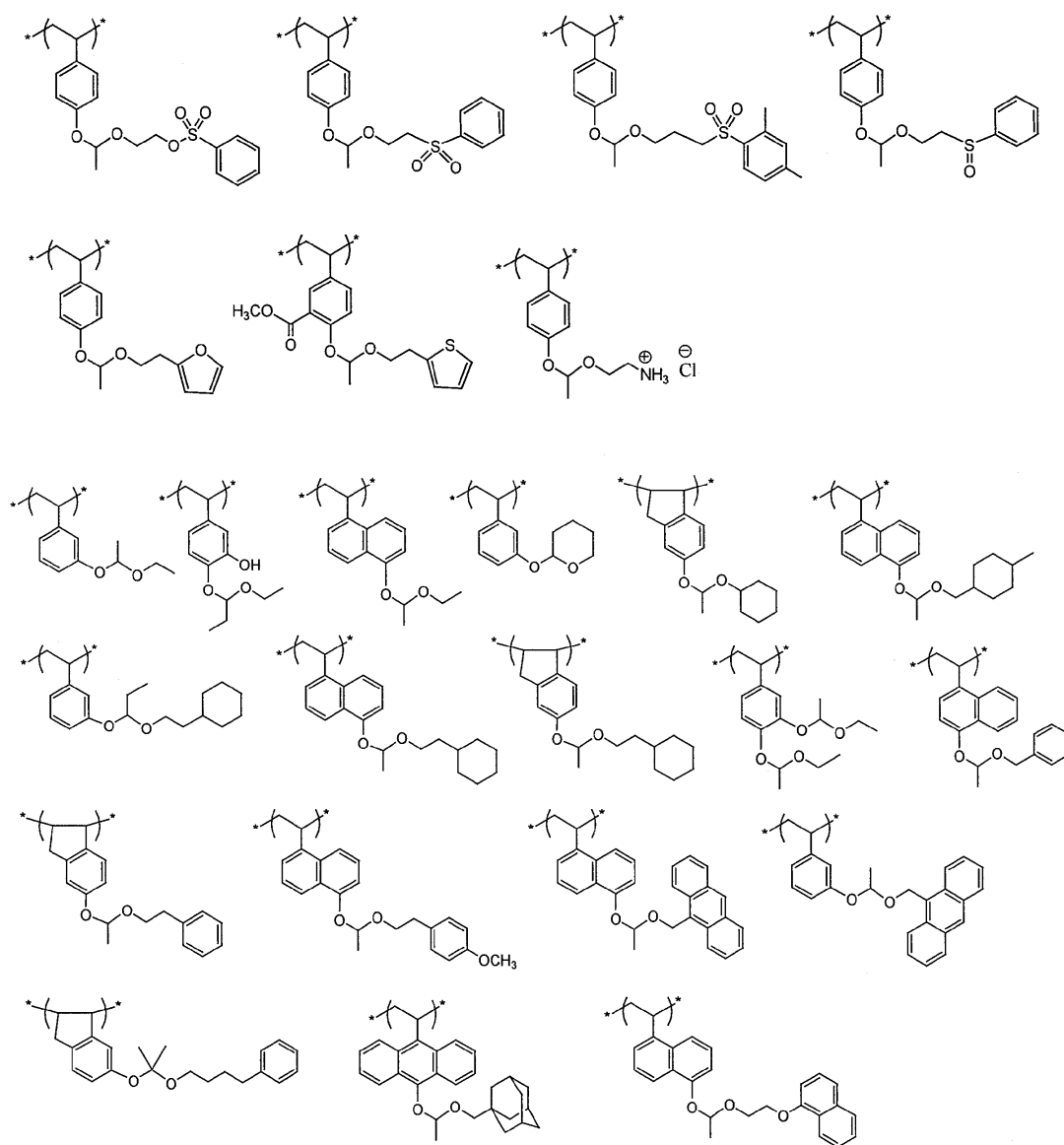
【 0 1 1 5】

【化 2 2】



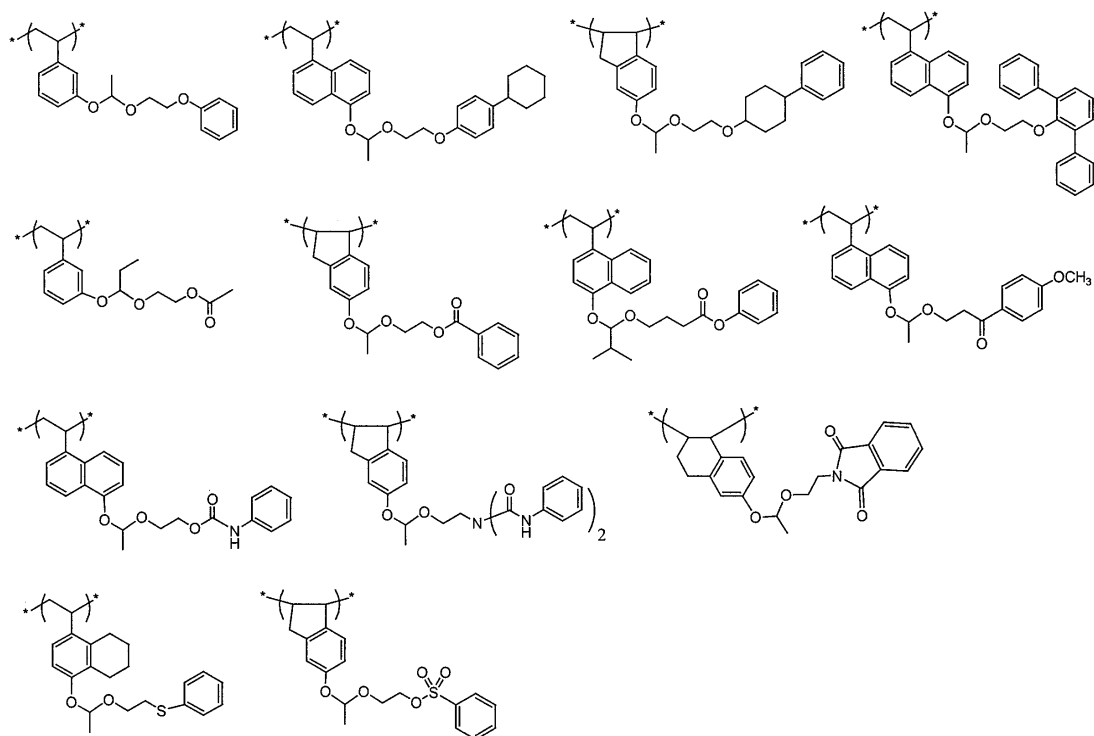
【0 1 1 6】

【化 2 3】



【0 1 1 7】

【化 2 4】



10

20

【0118】

本発明の樹脂中における繰返し単位（B）の含有量は、全繰返し単位に対して、3～90モル%の範囲で含有することが好ましく、5～80モル%の範囲で含有することがより好ましく、7～70モル%の範囲で含有することが特に好ましい。

樹脂中の繰返し単位（A）と繰返し単位（B）との比率（Aのモル数/ Bのモル数）は、0.04～1.0が好ましく、0.05～0.9がより好ましく、0.06～0.8が特に好ましい。

30

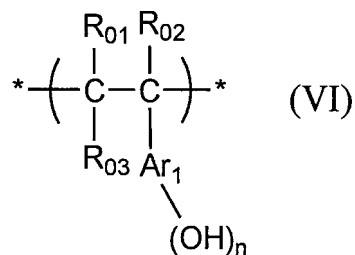
【0119】

（3）繰返し単位（C）

本発明における樹脂には、更に、下記一般式（VI）で表される繰返し単位（C）を有することが好ましい。

【0120】

【化 2 5】



40

【0121】

ここで、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。また R_{03} は、アルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して5員若しくは6員環を形成していても良い。

Ar_1 は、芳香環基を表す。

50

n は、1～4 の整数を表す。

【0122】

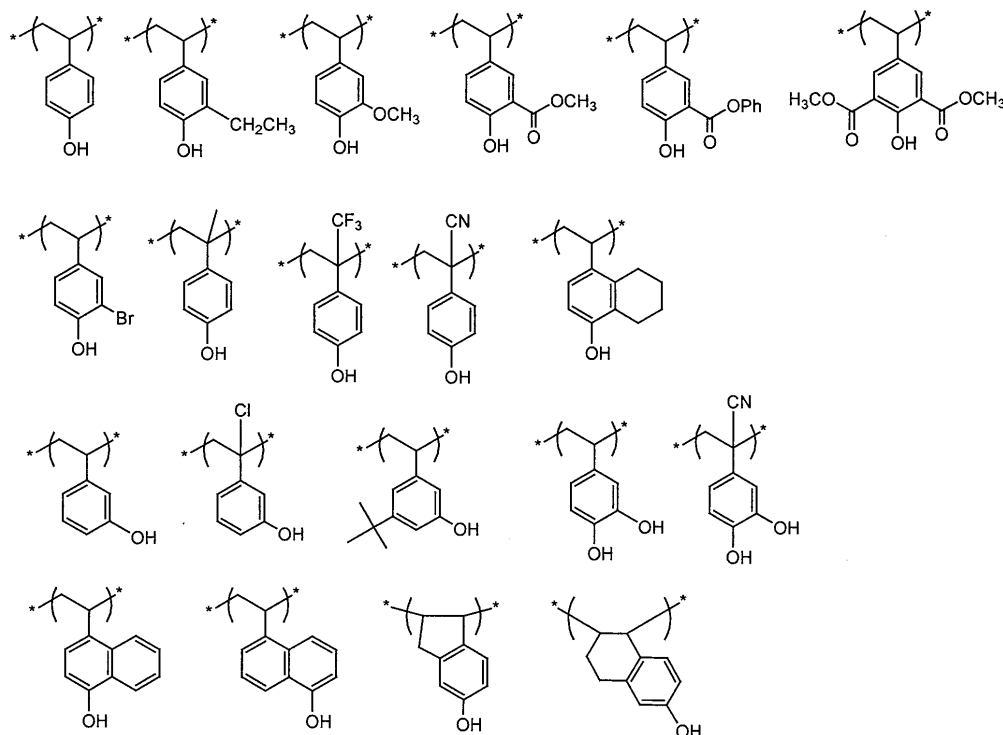
一般式 (V I) に於ける、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、及び $A r_1$ の具体例としては、一般式 (I) に於ける、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、及び $A r_1$ と同様のものが挙げられる。

【0123】

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

【0124】

【化26】



【0125】

本発明の樹脂中における繰り返し単位 (C) の含有量は、全繰り返し単位に対して、3～90モル%の範囲で含有することが好ましく、5～80モル%の範囲で含有することがより好ましく、7～70モル%の範囲で含有することが特に好ましい。

【0126】

(4) 本発明の樹脂 (P) の形態、重合方法、分子量など

樹脂 (P) の形態としては、ランダム型、ブロック型、キシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

上述の繰り返し単位 (A)、(B) を含有する本発明に係わる樹脂 (P)、あるいは繰り返し単位 (A)、(B)、(C) を含有する本発明に係わる樹脂 (P) は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

【0127】

本発明に係る樹脂は、繰り返し単位 (A) を 0.5～80モル%、繰り返し単位 (B) を 3～90モル%、繰り返し単位 (C) を 3～90モル%有することが好ましい。

【0128】

本発明に係る樹脂 (P) の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が 100

10

20

30

40

50

0～100000の範囲であることが好ましく、1500～70000の範囲であることがより好ましく、2000～50000の範囲であることが特に好ましい。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあるいはN-メチル-2-ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

また分散度（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.00～5.00、より好ましくは1.03～3.50であり、更に好ましくは、1.05～2.50である。

【0129】

また本発明に係わる樹脂の性能を向上させる目的で、耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマー由来の繰り返し単位を有していても良い。

その他の重合性モノマー由来の繰り返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰り返し単位に対して、一般的に50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。使用することができるその他の重合性モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

具体的には、（メタ）アクリル酸エステル類としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸トープチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸2-クロロエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニルなどが挙げられる。

（メタ）アクリルアミド類としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-アルキル（メタ）アクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トープチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリール（メタ）アクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-アリール（メタ）アクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0130】

アリル化合物としては、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としては、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）が挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニ

ルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなどが挙げられる。

スチレン類としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、アルキルカルボニルオキシスチレン（例えば、4-アセトキシスチレン、4-シクロヘキシルカルボニルオキシスチレン）、アリールカルボニルオキシスチレン（例えば、4-フェニルカルボニルオキシスチレン）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、シアノスチレン、カルボキシスチレンなどが挙げられる。

クロトン酸エステル類としては、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）が挙げられる。

イタコン酸ジアルキル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類としては、例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなどが挙げられる。

その他にも、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等をあげることができる。また一般に前記本発明にかかわる繰り返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば、特に制限されず用いることができる。

【0131】

本発明の樹脂（P）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。樹脂（P）の含量は、本発明のポジ型レジスト組成物中の全固形分を基準にして、30～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましく、70～100質量%が特に好ましい。

【0132】

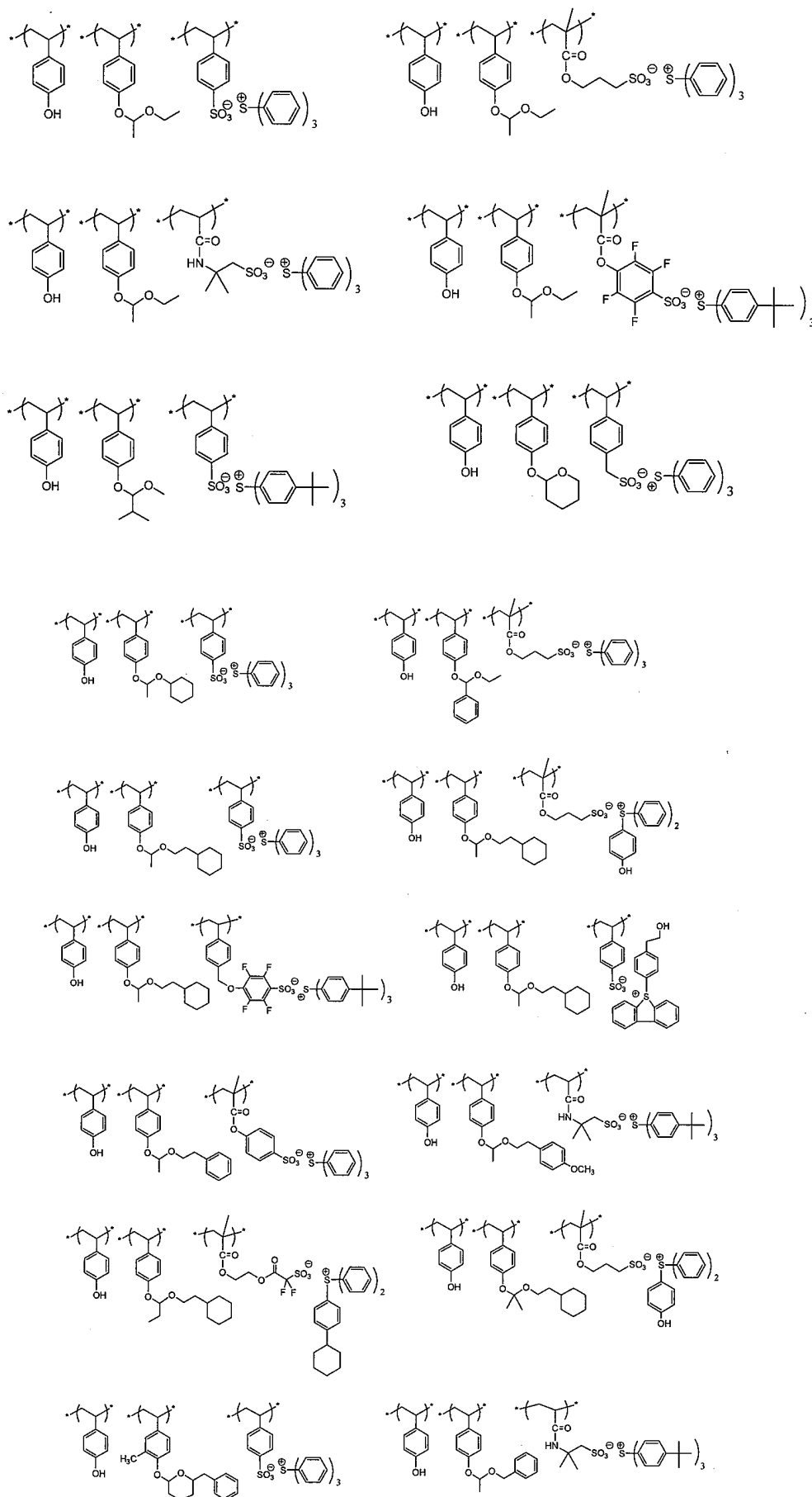
樹脂（P）の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

樹脂（P）の具体例としては、例えば、前記一般式（III）～（V）の具体例から選択される1種以上の繰り返し単位／前記一般式（I）の具体例から選択される1種以上の繰り返し単位を有する樹脂、前記一般式（III）～（V）の具体例から選択される1種以上の繰り返し単位／前記一般式（I）の具体例から選択される1種以上の繰り返し単位／前記一般式（VI）の具体例から選択される1種以上の繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

より好ましい具体例としては、例えば、下記構造の樹脂を挙げることが出来る。

【0133】

【化 27】



【0134】

10

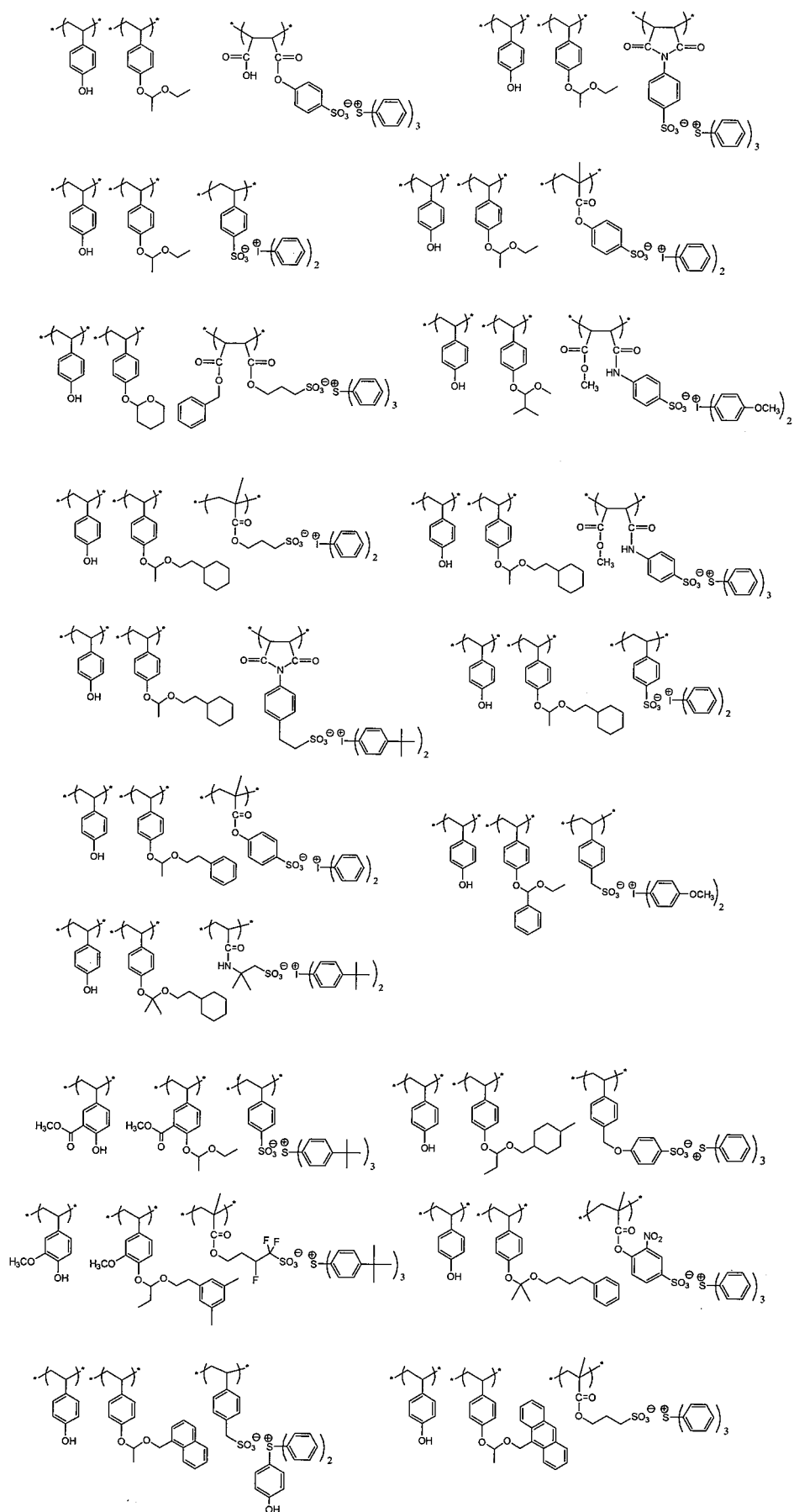
20

30

40

50

【化 2 8】



【 0 1 3 5 】

10

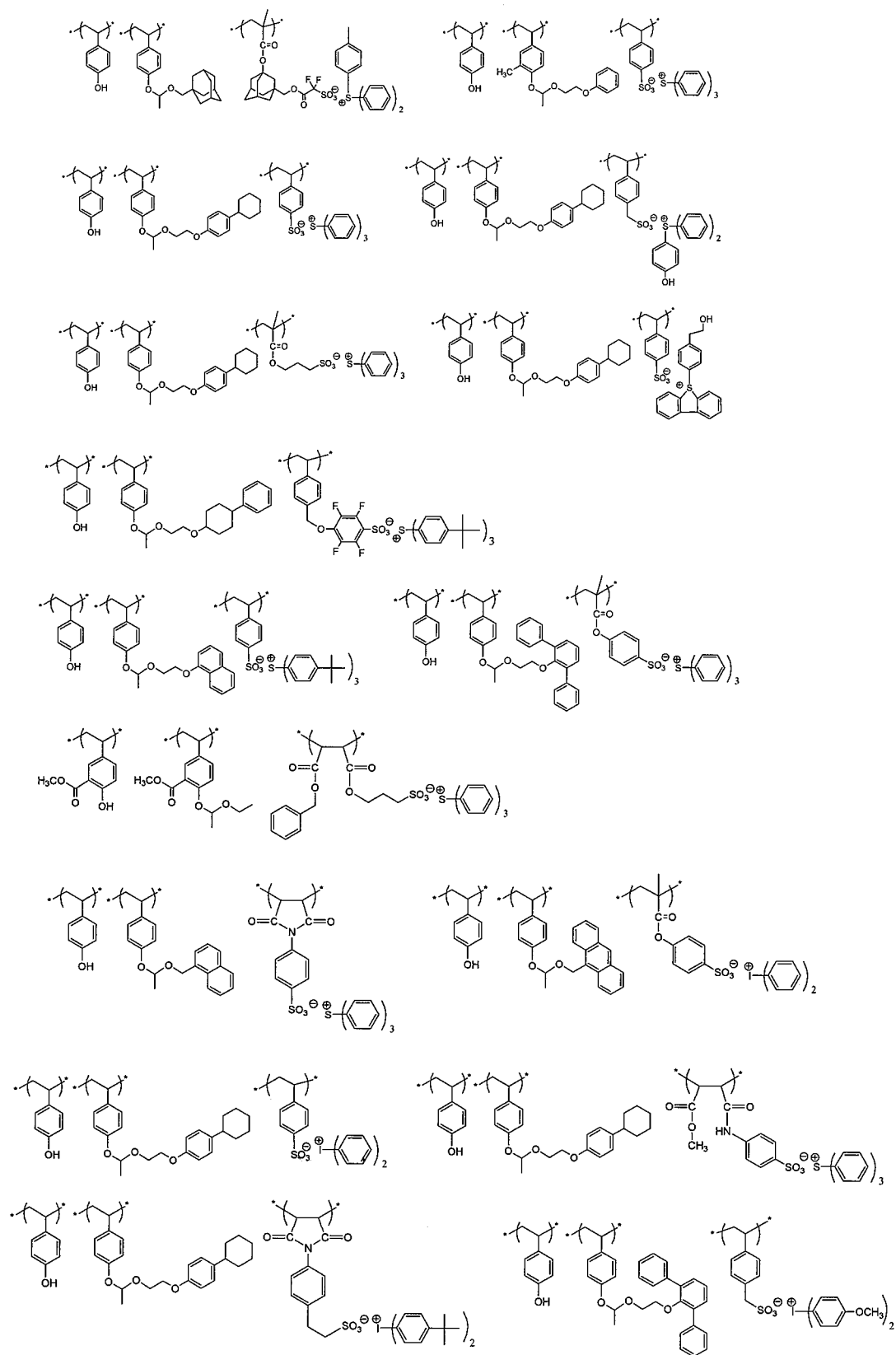
20

30

40

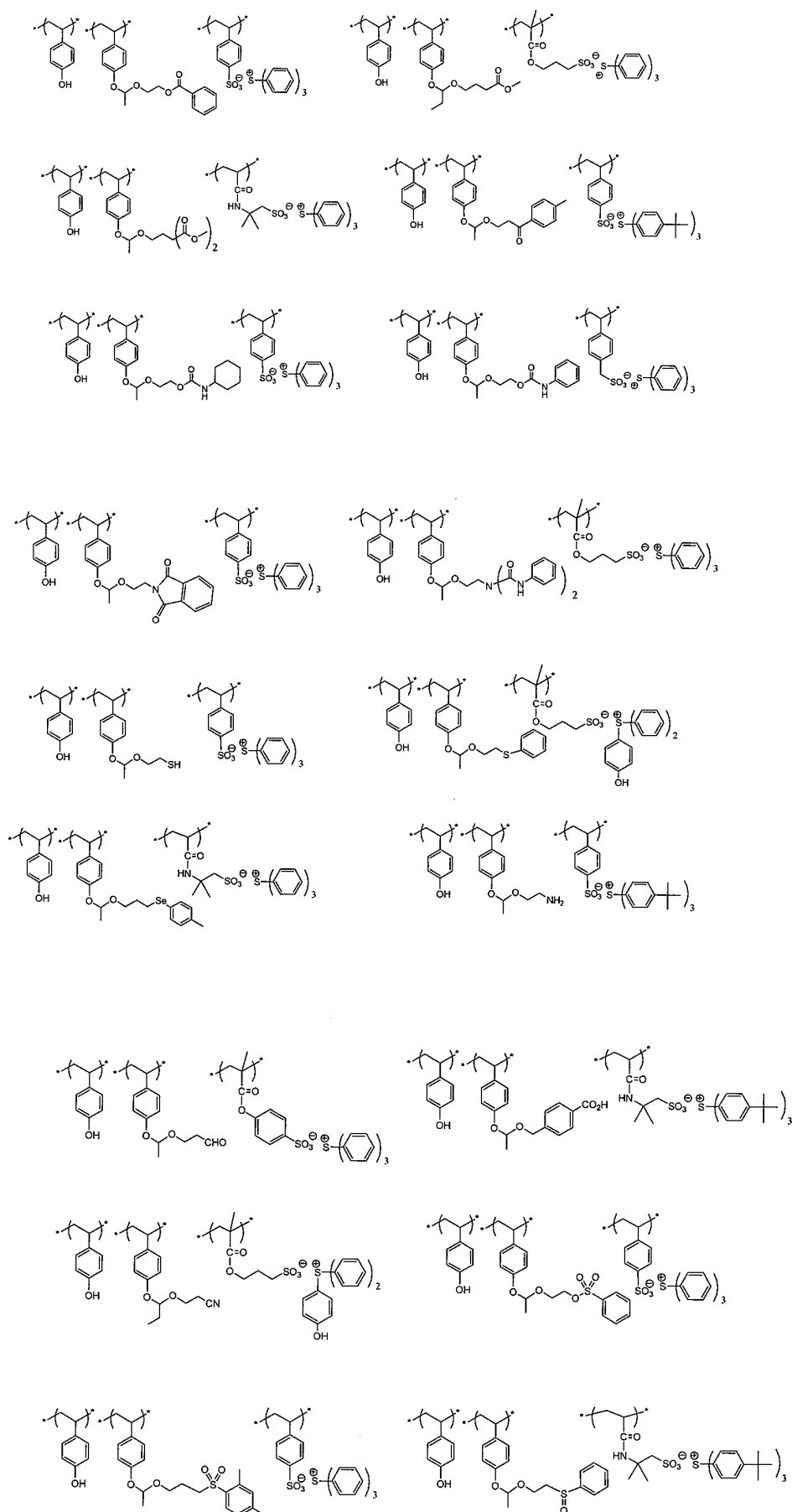
50

【化 2 9】



【 0 1 3 6 】

【化 3 0】



10

20

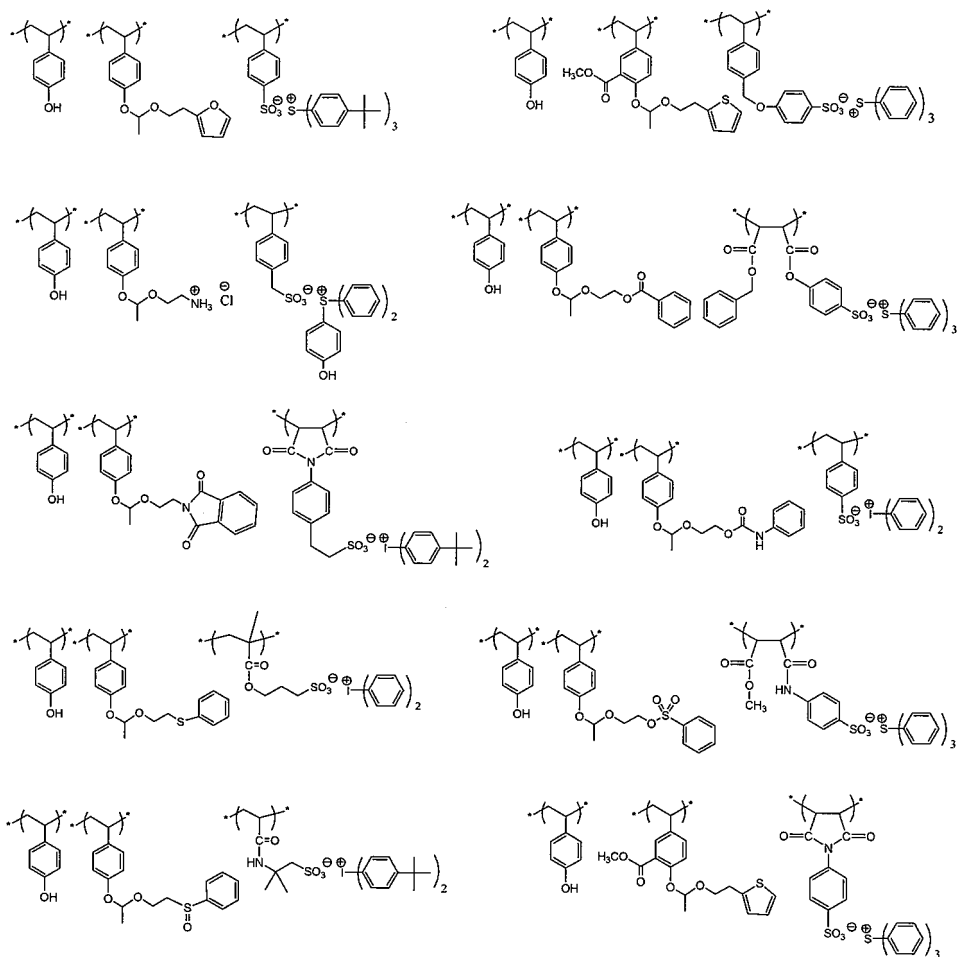
30

40

【 0 1 3 7 】

50

【化 3 1】

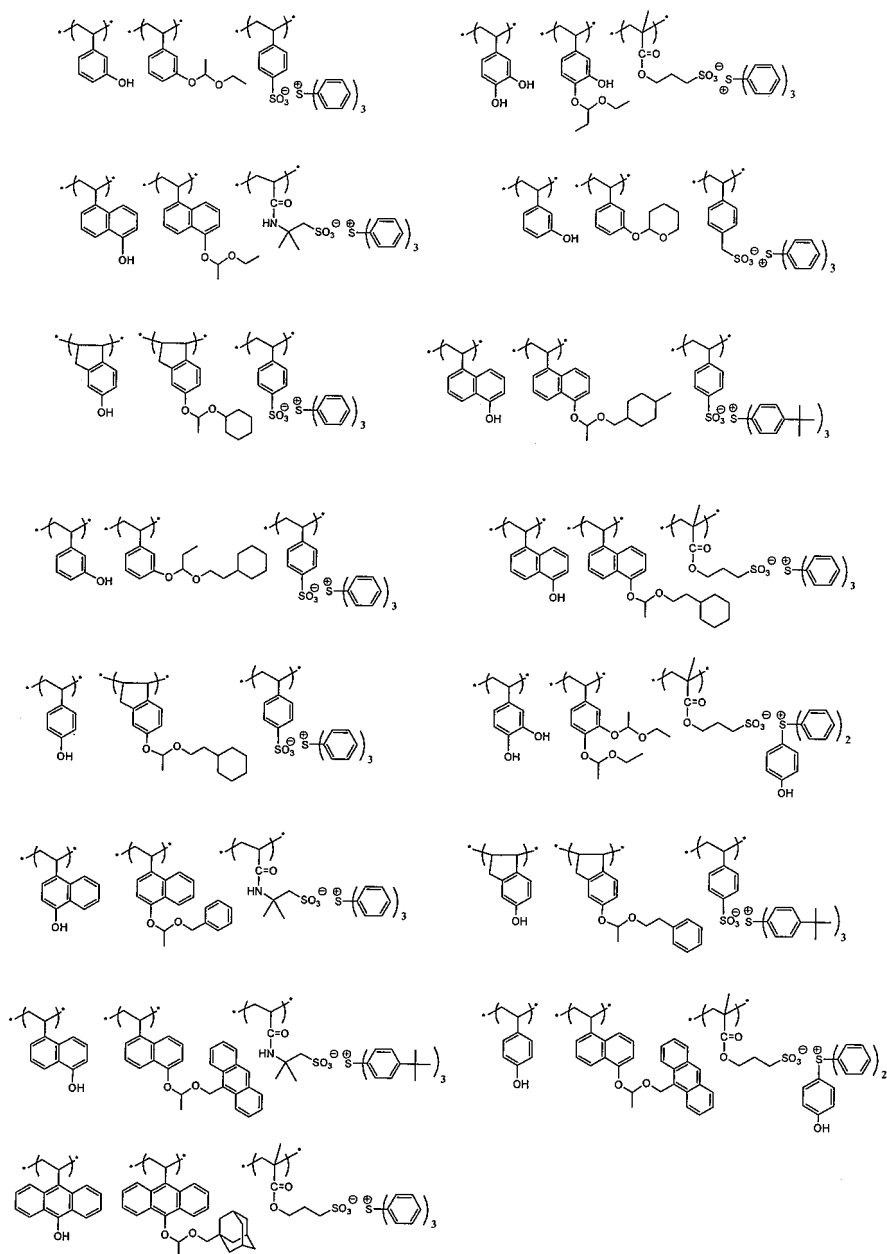


10

20

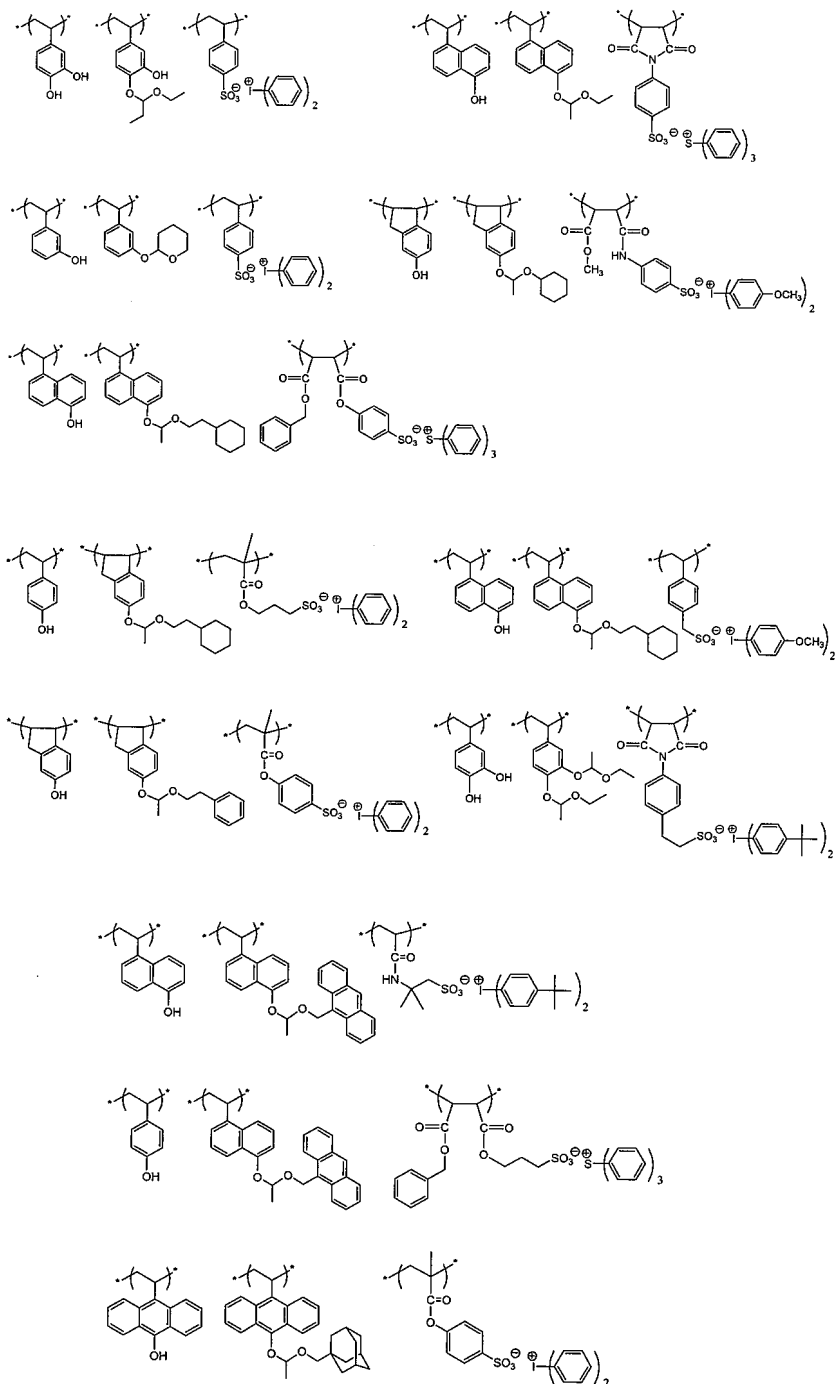
【 0 1 3 8】

【化 3 2】



【0 1 3 9】

【化 3 3】



【0140】

<その他の成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に、塩基性化合物、酸の作用により分解してアルカリ水溶性に対する溶解速度が増大する樹脂、従来型の光酸発生剤、有機溶剤、界面活性剤、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解促進性化合物、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物等を含有させることができる。

【0141】

<塩基性化合物>

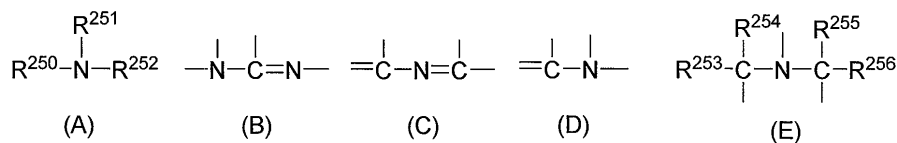
本発明のポジ型レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減あるいは、露光によって発生した酸の膜中拡散性を制御するために、塩基性化合物を含有してもよい。

【0142】

好ましい塩基性化合物として、下記一般式 (A) ~ (E) で示される構造を有する塩基性化合物を挙げることができる。

【0143】

【化34】



10

【0144】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1~20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3~20）又はアリール基（好ましくは炭素数6~20）であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。

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

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

20

【0145】

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

【0146】

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、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジンを挙げることができる。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。

30

【0147】

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

40

50

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。

【0148】

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。

【0149】

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

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）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。

【0150】

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、ハイドロキサイド、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、ハイドロキサイド、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。

【0151】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは

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

【0152】

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。

10

【0153】

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、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

20

【0154】

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。

【0155】

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。

30

【0156】

また、塩基性化合物として、感光性の塩基化合物を用いても良い。感光性の塩基化合物としては特に限定されないが、例えば、特表2003-524799号、J. Photopolym. Sci & Tech. Vol. 8, P. 543-553 (1995)等に記載の化合物を用いることができる。

40

【0157】

塩基性化合物の分子量は、250～2000であることが好ましく、更に好ましくは400～1000である。

【0158】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。

塩基性化合物の含有量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対して、0～8.0質量%であることが好ましく、更に好ましくは0～5.0質量%、特に好ましくは0～4.0質量%である。

【0159】

50

＜酸の作用により分解してアルカリ水溶性に対する溶解速度が増大する樹脂＞

本発明のポジ型レジスト組成物は、樹脂（P）以外に、酸の作用により分解してアルカリ水溶性に対する溶解速度が増大する樹脂を含有していてもよい。

【0160】

酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）は、樹脂の主鎖又は側鎖、或いは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（酸分解性基）を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0161】

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

酸分解性基としては、例えば、 $-COOH$ 基、 $-OH$ 基などのアルカリ可溶性基を有する樹脂において、左記のアルカリ可溶性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基が好ましい。

酸分解性基として具体的には、前述した本発明の樹脂で説明した酸分解性基（例えば、樹脂（P）における繰返し単位（B）として説明した酸分解性基）と同様の基を好ましい例として挙げるることができる。

【0162】

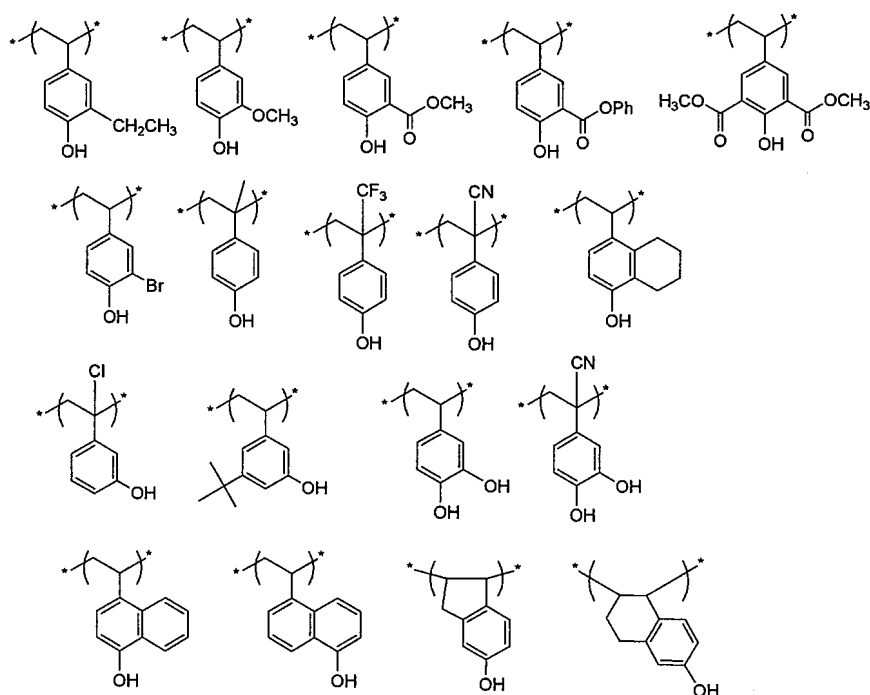
前記アルカリ可溶性基を有する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリ（*o*-ヒドロキシスチレン）、ポリ（*m*-ヒドロキシスチレン）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）及びこれらの共重合体、水素化ポリ（ヒドロキシスチレン）、下記構造で表される置換基を有するポリ（ヒドロキシスチレン）類、およびフェノール性水酸基を有する樹脂、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、（メタ）アクリル酸、ノルボルネンカルボン酸などのカルボキシル基を有する繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

【0163】

10

20

【化 3 5】



10

20

【0164】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）で測定（23℃）して170 Å/秒以上が好ましい。特に好ましくは330 Å/秒以上である。

【0165】

前記アルカリ可溶性樹脂モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、アルキルカルボニルオキシスチレン（例えば、*tert*-ブトキシカルボニルオキシスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、1-アルコキシエトキシスチレン、*tert*-ブトキシスチレン）、（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル（例えば、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアルキル（1-アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートなど）等を挙げることができる。

30

【0166】

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

【0167】

酸分解性樹脂としては、特に限定されないが、芳香族基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、ヒドロキシスチレンを繰り返し単位として有する酸分解性樹脂（例えば、ポリ（ヒドロキシスチレン／酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン）、ポリ（ヒドロキシスチレン／酸分解基で保護された（メタ）アクリル酸）など）がより好ましい。

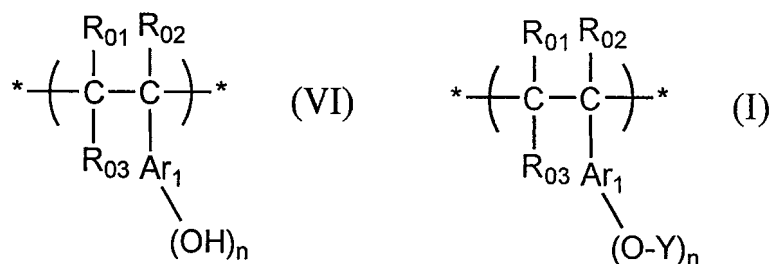
40

【0168】

酸分解性樹脂としては、特に下記一般式（VI）で表される繰り返し単位及び一般式（I）で表される繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0169】

【化 3 6】



10

【0170】

一般式 (VI) は、前記一般式 (VI) と同様のものであり、一般式 (I) は、前記一般式 (I) と同様のものである。

【0171】

また、酸分解性樹脂は、他の重合性モノマー由来の繰り返し単位を有していてもよい。

その他の重合性モノマー由来の繰り返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰り返し単位に対して一般的に50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。使用することができるその他の共重合モノマー由来の繰り返し単位としては、前記のその他の重合性モノマー由来の繰り返し単位と同様の繰り返し単位を挙げることができる。

【0172】

20

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

【0173】

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

【0174】

酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、50,000以下が好ましく、より好ましくは1,000～20,000、特に好ましくは、1,000～10,000である。

30

酸分解性樹脂の分散度 (M_w/M_n) は、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.05～2.0であり、更に好ましくは1.1～1.7である。

【0175】

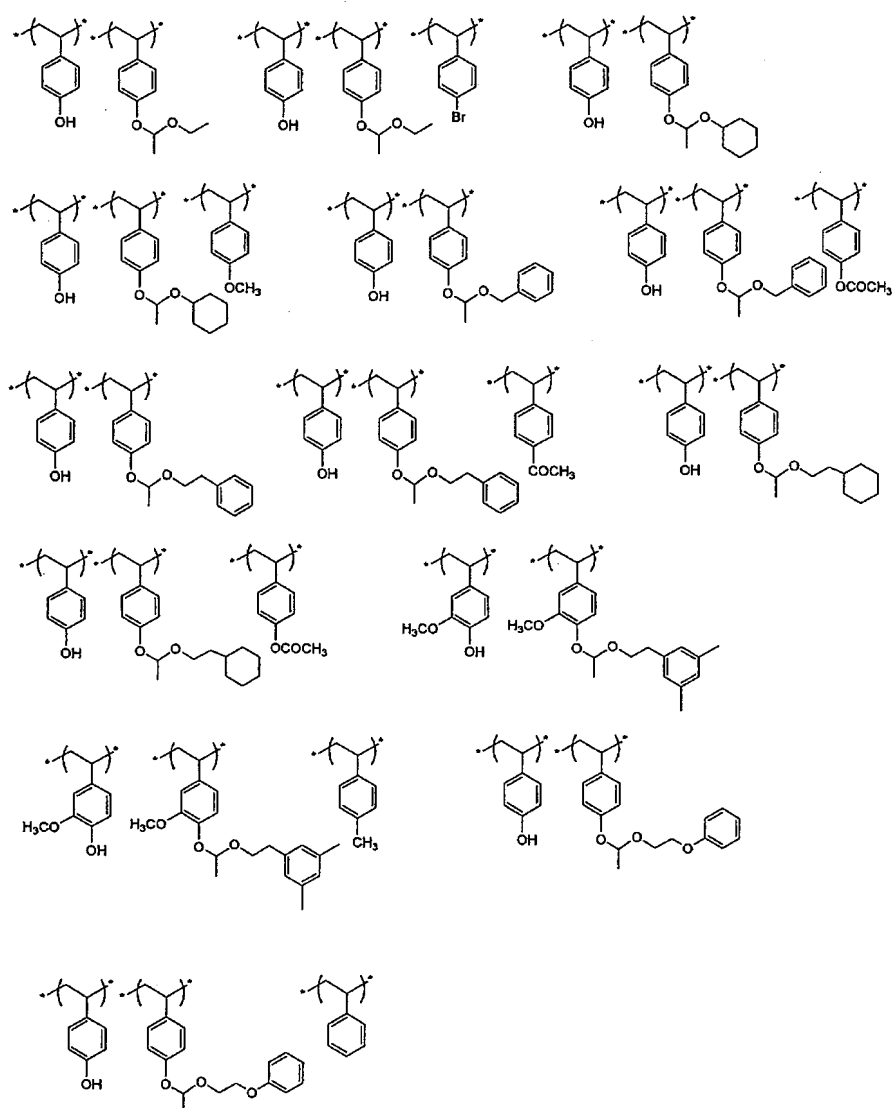
また、酸分解性樹脂は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0176】

酸分解性樹脂の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

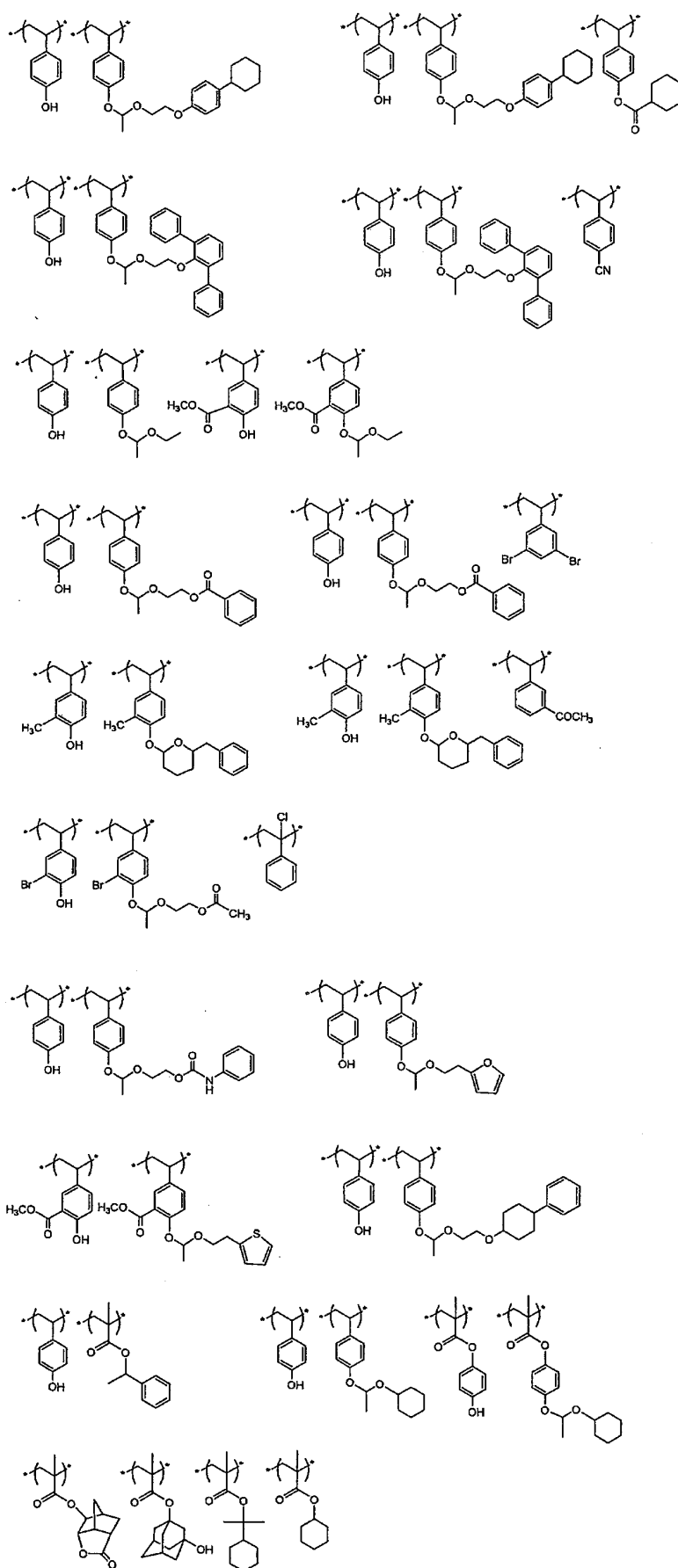
【0177】

【化 3 7】



【0 1 7 8】

【化 3 8】



【0179】

10

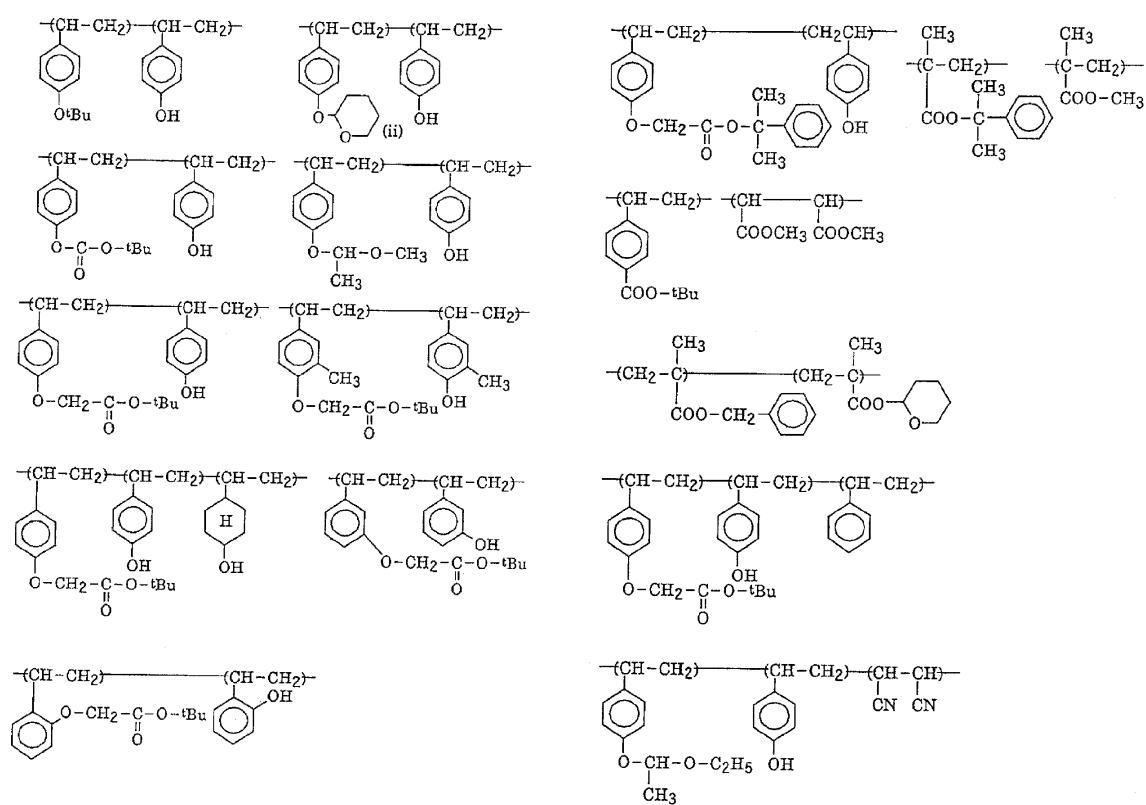
20

30

40

50

【化 3 9】

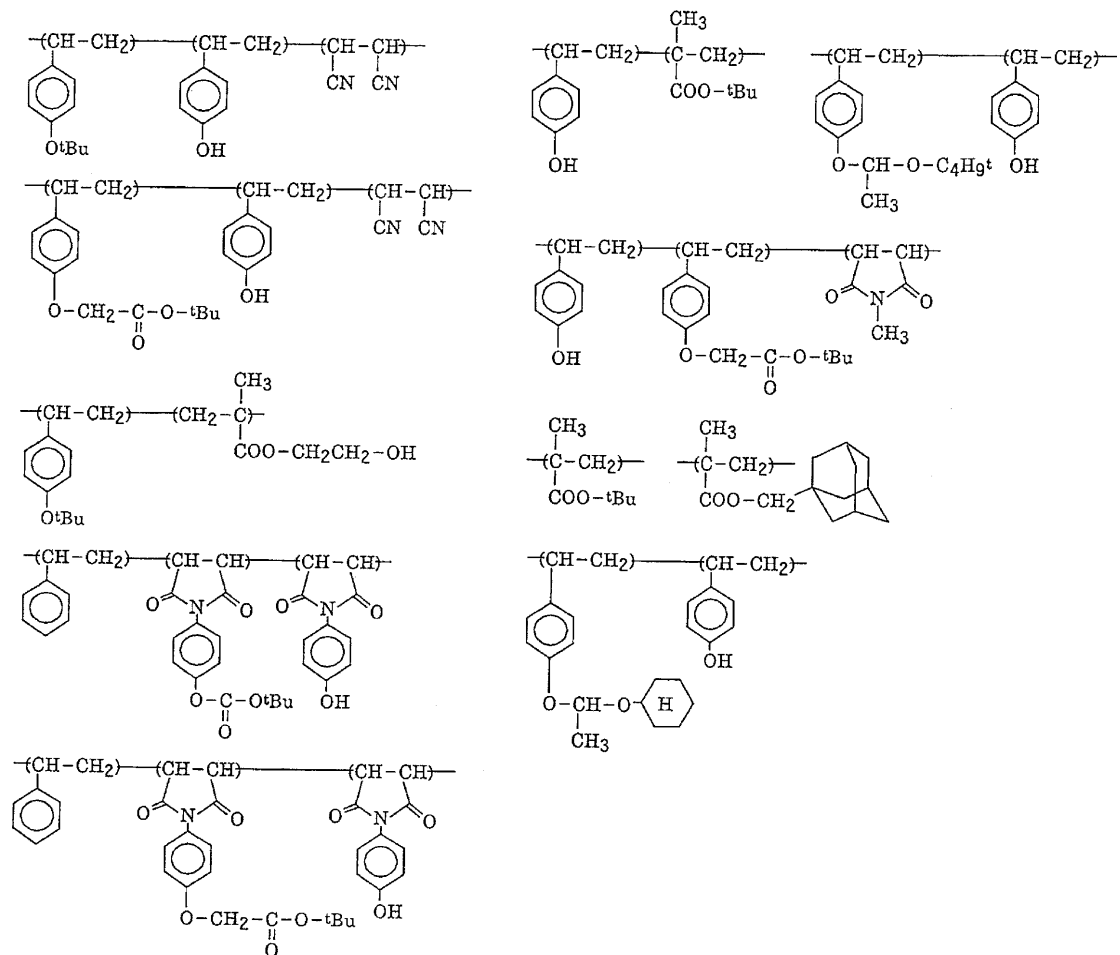


10

20

【0180】

【化 4 0】



10

20

【0181】

本発明のポジ型レジスト組成物において、樹脂（P）を除く酸分解性樹脂の組成物中の配合量は、組成物の全固形分中0～70質量％が好ましく、より好ましくは0～50質量％、更により好ましくは0～30質量％である。

30

【0182】

<酸発生剤>

本発明のポジ型レジスト組成物では、光酸発生構造を有する樹脂（P）を含有しているが、該樹脂（P）以外に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する低分子の化合物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有してもよい。

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

40

【0183】

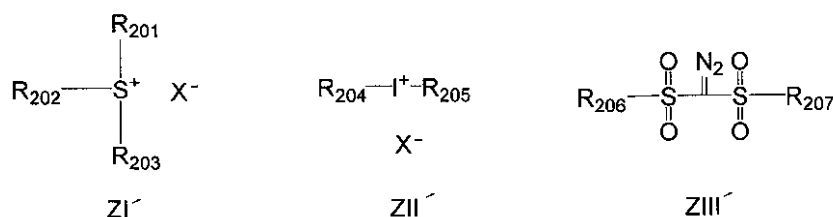
たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0184】

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

【0185】

【化 4 1】



【0186】

10

一般式（Z I'）及び（Z I I'）において、

$\text{R}_{201} \sim \text{R}_{205}$ は、前記一般式（Z I）及び（Z I I）における $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{205}$ と同義である。

X^- は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス（アルキルスルホニル）アミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などが挙げられ、好ましくは炭素原子を含有する有機アニオンである。

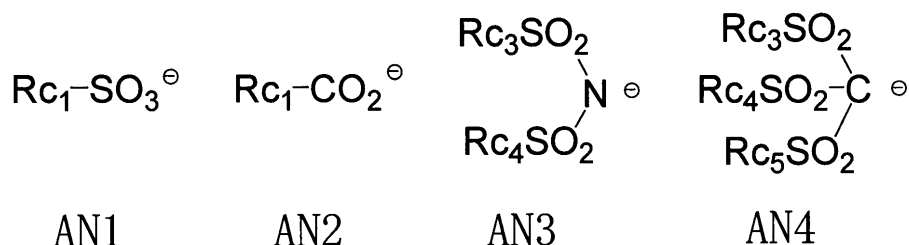
【0187】

より好ましい有機アニオンとしては、下記一般式（AN 1）～（AN 4）に示す有機アニオンが挙げられる。

20

【0188】

【化 4 2】



30

【0189】

一般式（AN 1）及び（AN 2）に於いて、 Rc_1 は、有機基を表す。

【0190】

Rc_1 における有機基として炭素数1～30のものが挙げられ、好ましくは置換していてもよいアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}_1)-$ などの連結基で連結された基を挙げることができる。

Rd_1 は水素原子、アルキル基を表し、結合しているアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

40

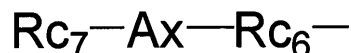
Rc_1 の有機基としてより好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。 Rc_1 において炭素原子を5個以上有する時、少なくとも1つの炭素原子は全ての水素原子がフッ素原子で置換されているのではなく、水素原子の一部が残されていることが好ましく、水素原子の数がフッ素原子より多いことがより好ましい。炭素数5以上のパーフロロアルキル基を有さないことにより生態への毒性が軽減する。

Rc_1 の最も好ましい様態としては、下記一般式で表される基である。

50

【0191】

【化43】



【0192】

上記一般式に於いて、

Rc₆は、炭素数4以下、より好ましくは2～4、更に好ましくは2～3のパーフロロアルキレン基、又は1～4個のフッ素原子及び／又は1～3個のフロロアルキル基で置換されたフェニレン基を表す。

10

Axは連結基（好ましくは単結合、—O—、—CO₂—、—S—、—SO₃—、—SO₂N(Rd₁)—）を表す。Rd₁は水素原子、アルキル基を表し、Rc₇と結合して環構造を形成してもよい。

Rc₇は、水素原子、フッ素原子、置換していてもよい、直鎖若しくは分岐状アルキル基、単環または多環のシクロアルキル基又はアリール基を表す。置換していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基は置換基としてフッ素原子を含有しないことが好ましい。

【0193】

20

前記一般式（AN3）及び（AN4）に於いて、

Rc₃、Rc₄及びRc₅は、有機基を表す。

【0194】

一般式（AN3）及び（AN4）に於ける、Rc₃、Rc₄、Rc₅の有機基として、好ましくはRc₁における好ましい有機基と同じものを挙げることができる。

Rc₃とRc₄が結合して環を形成していてもよい。

Rc₃とRc₄が結合して形成される基としてはアルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数2～4のパーフロロアルキレン基である。Rc₃とRc₄が結合して環を形成することにより光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上し、好ましい。

30

【0195】

尚、一般式（Z1'）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（Z1'）で表される化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくともひとつが、一般式（Z1'）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。

【0196】

前記一般式（Z111'）中、

R₂₀₆～R₂₀₇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。

R₂₀₆～R₂₀₇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。

40

R₂₀₆～R₂₀₇としてのアルキル基は、直鎖、分岐状のいずれであってもよく、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）を挙げることができる。

R₂₀₆～R₂₀₇としてのシクロアルキル基は、好ましくは、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。

R₂₀₆～R₂₀₇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。

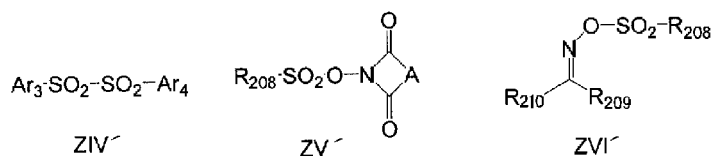
【0197】

50

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

【0198】

【化44】



10

【0199】

一般式（Z I V'）～（Z V I'）中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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。

R_{209} 及び R_{210} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は電子求引性基を表す。 R_{209} として好ましくは、アリール基である。 R_{210} として好ましくは、電子求引性基であり、より好ましくはシアノ基、フロロアルキル基である。

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。

これらの基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、 $R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

20

【0200】

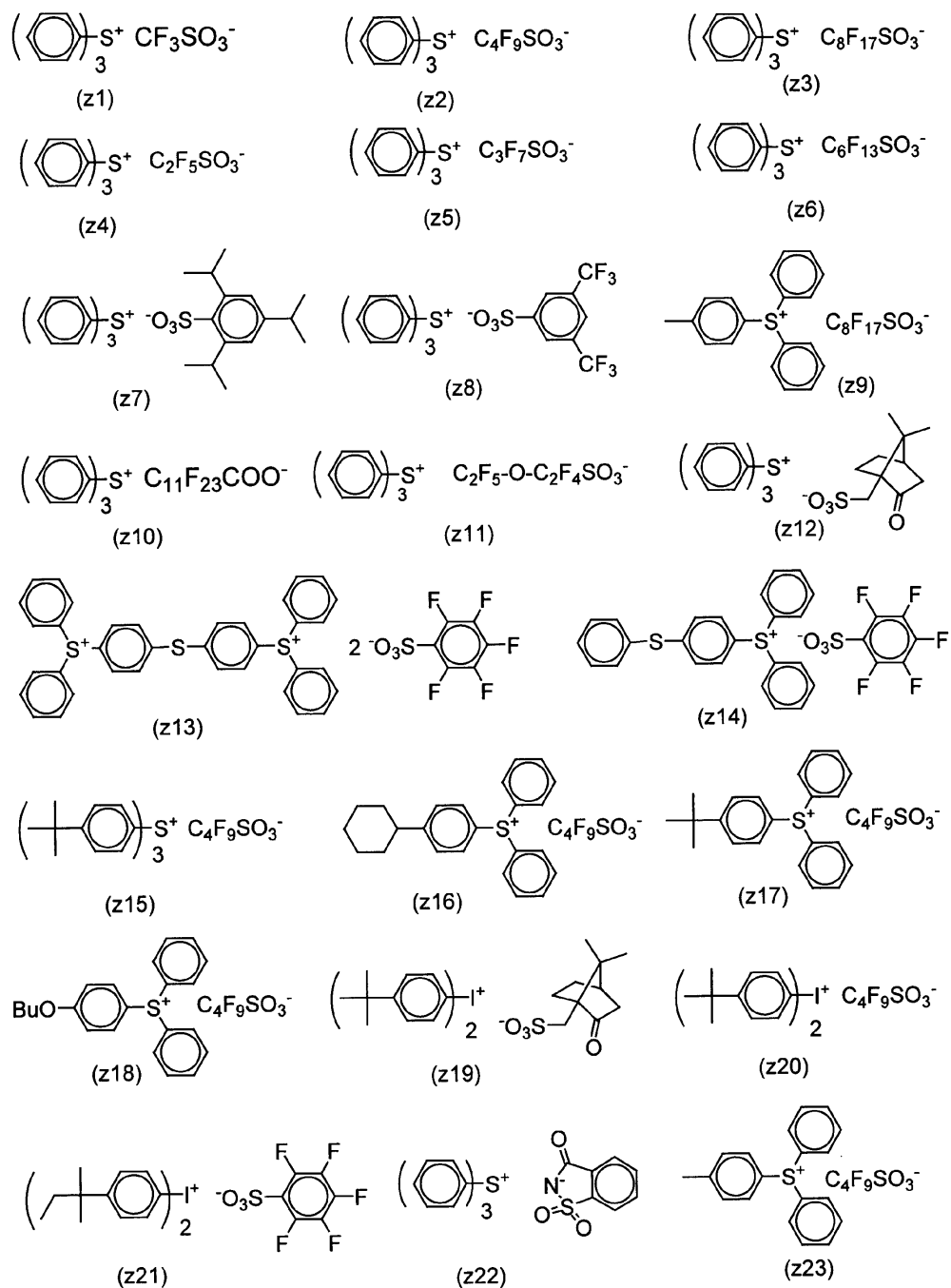
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、より好ましくは、一般式（Z I'）、（Z I I I'）、（Z V I'）で表される化合物であり、更に好ましくは、一般式（Z I - 1'）、（Z I I I'）、（Z V I'）で表される化合物である。

【0201】

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

【0202】

【化 4 5】



10

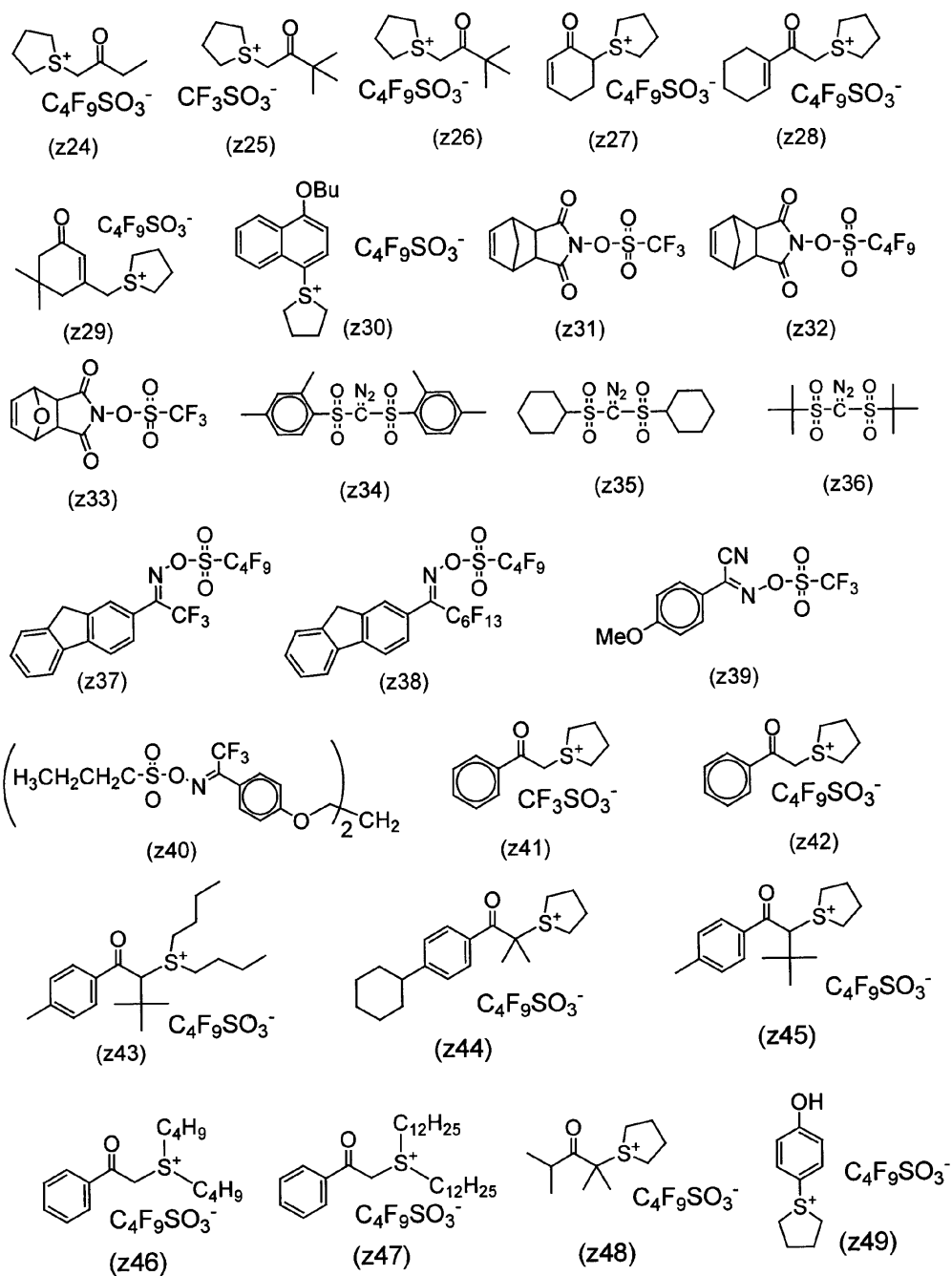
20

30

40

【 0 2 0 3】

【化 4 6】



10

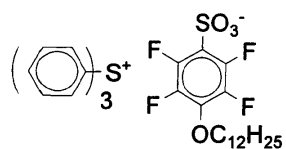
20

30

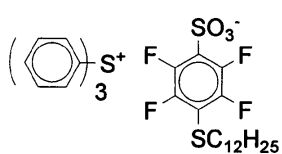
【 0 2 0 4 】

40

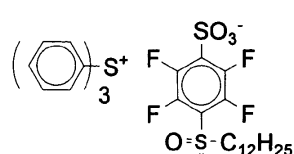
【化 4 7】



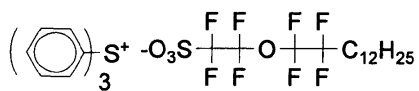
(z50)



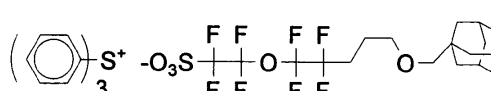
(z51)



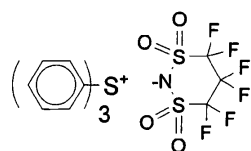
(z52)



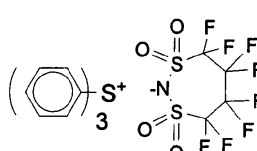
(z53)



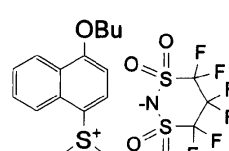
(z54)



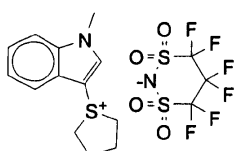
(z55)



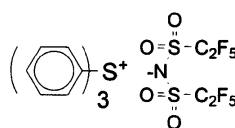
(z56)



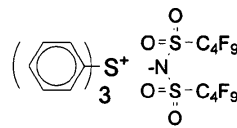
(z57)



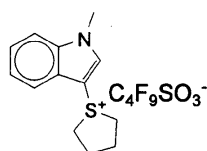
(z58)



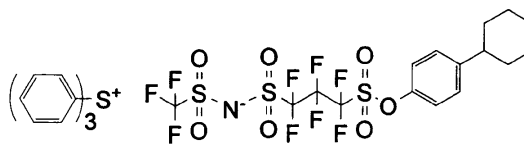
(z59)



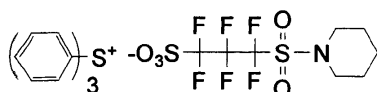
(z60)



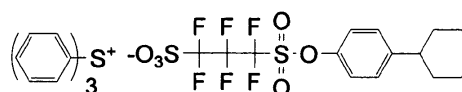
(z61)



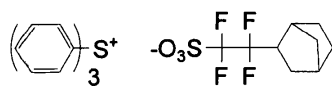
(z62)



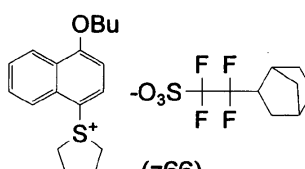
(z63)



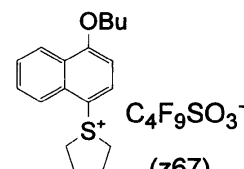
(z64)



(z65)



(z66)



(z67)

【 0 2 0 5】

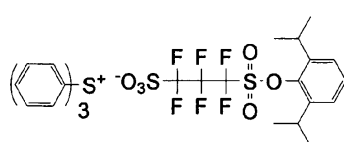
10

20

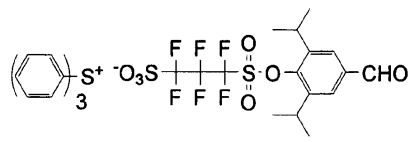
30

40

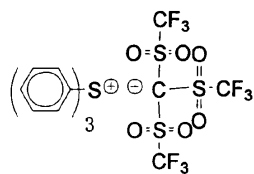
【化 4 8】



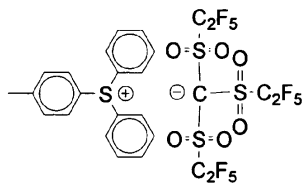
(z68)



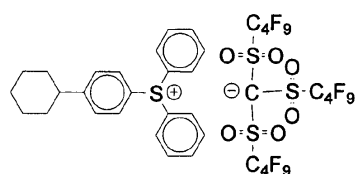
(z69)



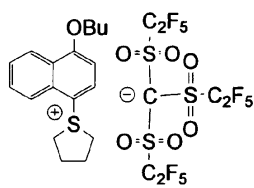
(z70)



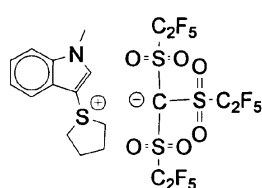
(z71)



(z72)



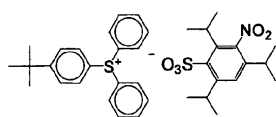
(z73)



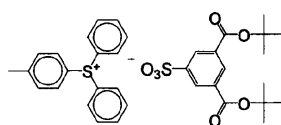
(z74)

【 0 2 0 6】

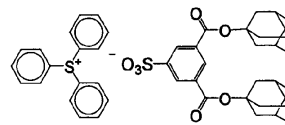
【化 4 9】



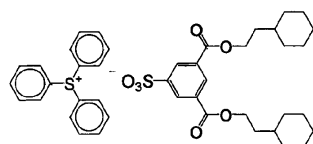
(z75)



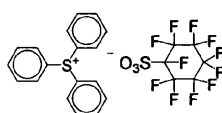
(z76)



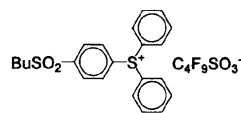
(z77)



(z78)



(z79)



(z80)

【 0 2 0 7】

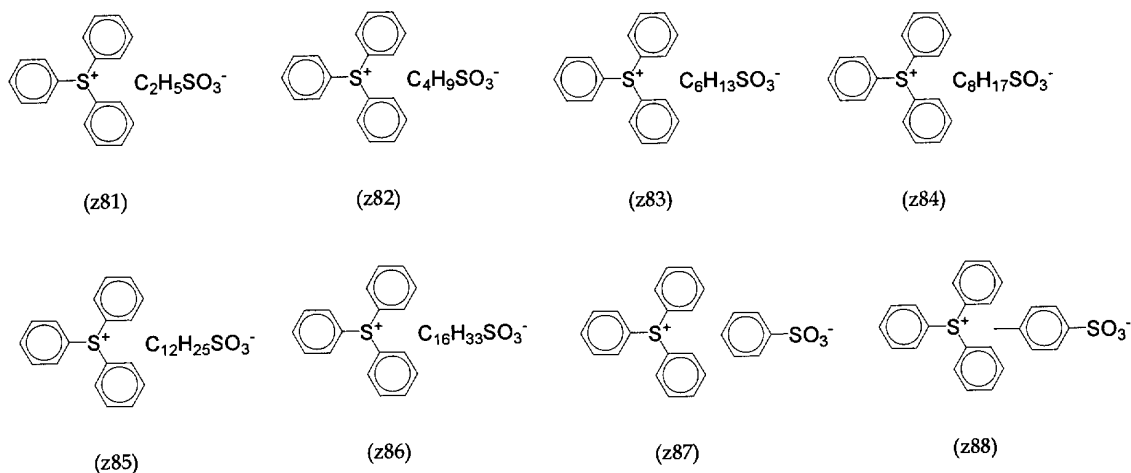
10

20

30

40

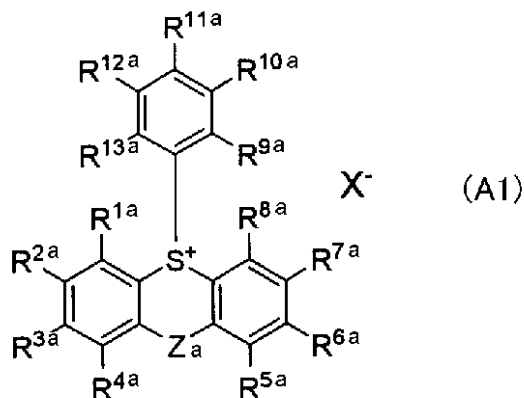
10



また酸発生剤の好ましい例として、下記一般式（A 1）で表される化合物を挙げることができる。

20

【化 5 1】



一般式 (A 1) 中、

$R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つはアルコール性水酸基を含む置換基である。

Z a は、単結合または 2 価の連結基である。

X⁻は、対アニオンを表す。

40

本発明におけるアルコール性水酸基とはアルキル基の炭素原子に結合した水酸基を表す

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含む置換基である場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、 $-W-Y$ で表される。ただし、 Y は、水酸基で置換されたアルキル基であり、 W は、単結合または2価の連結基である。

Yのアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基

、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができ、好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基であり、更に好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基である。Yは、特に好ましくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 構造を含有する。

【0214】

Wで表される2価の連結基としては、特に制限は無いが、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などの一価の基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基を挙げることができる。

【0215】

Wとして好ましくは単結合、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基であり、更に好ましくは単結合、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基である。

【0216】

$\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{13a}$ がアルコール性水酸基を含む置換基である場合、含まれる炭素数は好ましくは2～10個であり、更に好ましくは2～6個であり、特に好ましくは2～4個である。

$\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{13a}$ としてのアルコール性水酸基を含む置換基は、アルコール性水酸基を2つ以上有しても良い。 $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{13a}$ としてのアルコール性水酸基を含む置換基の有するアルコール性水酸基の数としては1個から6個であり、好ましくは1個から3個が好ましく、更に好ましくは1個であることが好ましい。

一般式(A1)で表される化合物の有するアルコール性水酸基の数は、 $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{13a}$ すべてあわせて1個から10個であり、好ましくは1個から6個であり、更に好ましくは1個から3個である。

【0217】

$\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{13a}$ は、各々独立に水素原子または置換基であり、置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-\text{B}(\text{OH})_2$ ）、ホスファト基（ $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ）、スルファト基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0218】

また、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうちの隣接する2つが、共同して環（芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わせられて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサ

10

【0219】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、好ましくは水素原子又はハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリー

20

【0220】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、更に好ましくは水素原子又はハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、シアノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

30

更に、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含有しない場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、特に好ましくは水素原子又はアルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、ハロゲン原子、アルコキシ基である。

【0221】

一般式(A1)中、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つはアルコール性水酸基を含み、好ましくは、 $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも1つがアルコール性水酸基を含む。

【0222】

Zaは、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては例えば、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ジスルフィド基、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、等であり、置換基を有しても良い。これらの置換基としては上の $R^{1a} \sim R^{13a}$ に示した置換基と同様である。Zaとして好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基など電子求引性を持たない置換基であり、更に好ましくは単結合、エーテル基、チオエーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

40

【0223】

一般式(A1)における X^- としての対アニオンは、前述の酸発生剤、一般式(ZI')または(ZII')で表される酸発生剤における X^- としての非求核性アニオンと同様

50

のものを挙げることができる。

【0224】

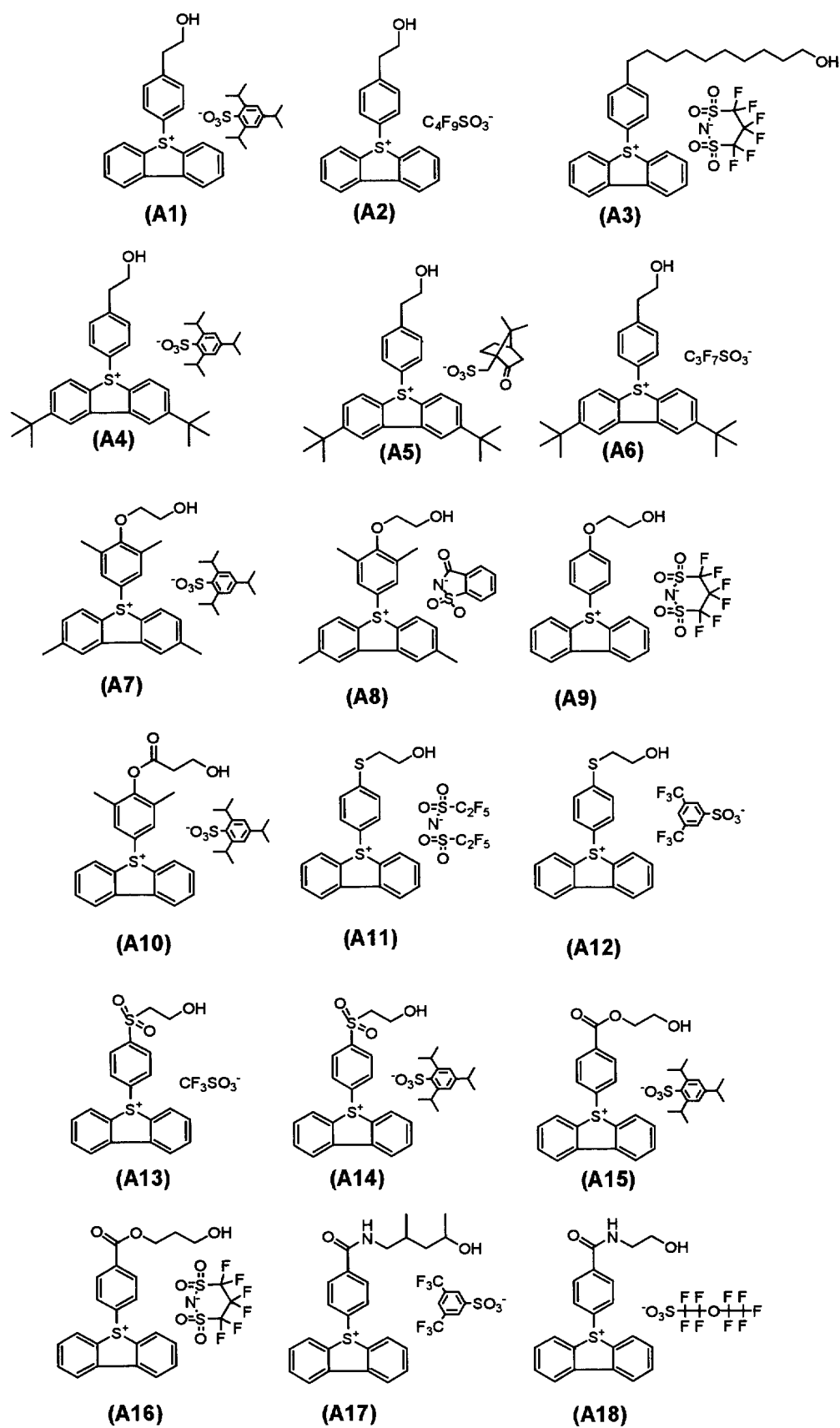
一般式(A1)で表される化合物の分子量は、200～2000が好ましく、特に好ましくは400～1000である。

【0225】

以下に、一般式(A1)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

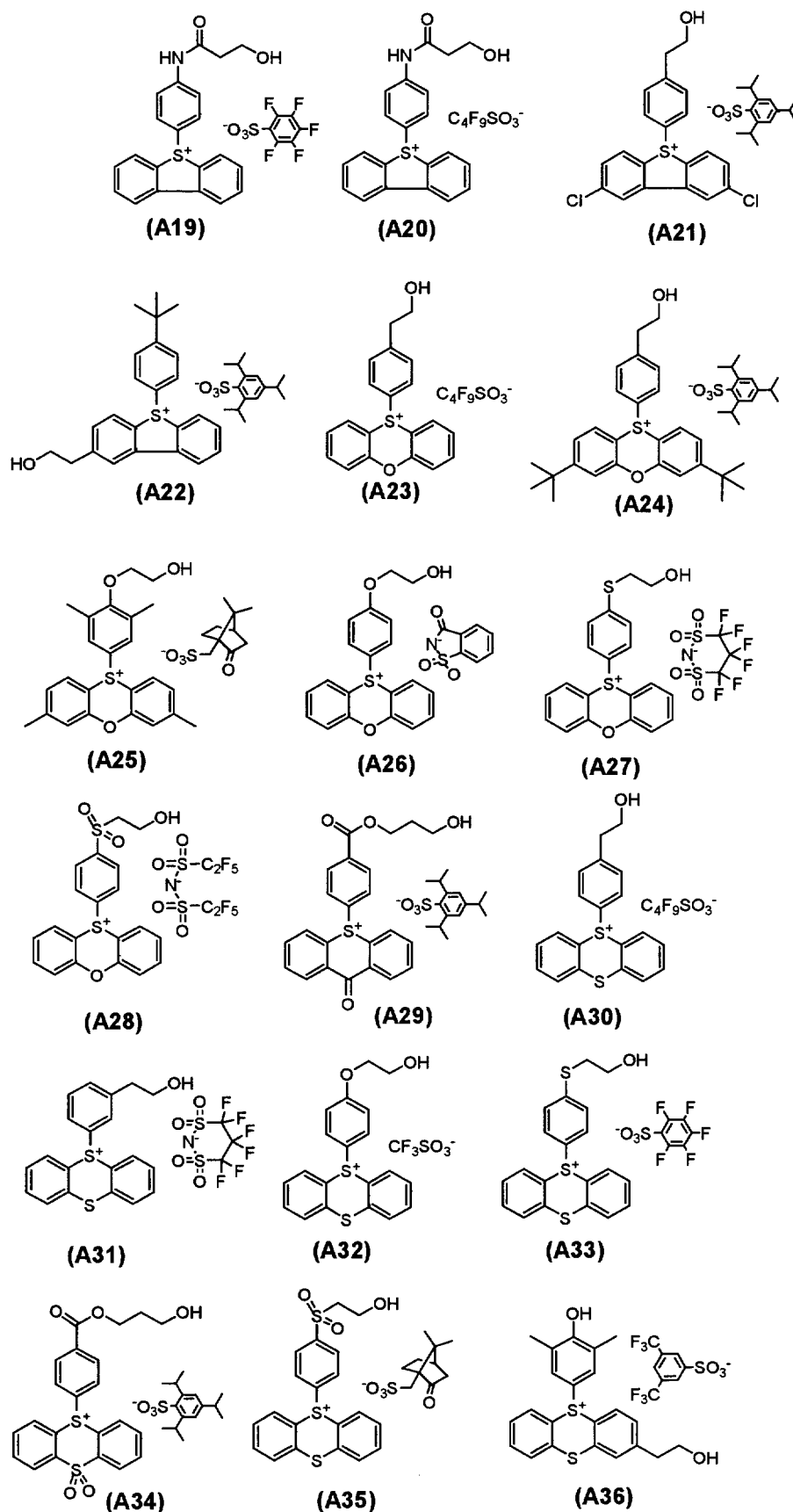
【0226】

【化 5 2】



【 0 2 2 7】

【化 5 3】



【0228】

一般式(A1)で表される酸発生剤は、例えば、特開2007-210904号公報に記載の方法に従って合成することができる。

10

20

30

40

50

【0229】

本発明のポジ型レジスト組成物において、光酸発生構造を有する樹脂（P）以外に、酸発生剤を用いる場合には、酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。2種以上を組み合わせて使用する際には、水素原子を除く全原子数が2以上異なる2種の有機酸を発生する化合物を組み合わせたことが好ましい。

酸発生剤の組成物中の含量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0～20質量％が好ましく、より好ましくは0～10質量％、更に好ましくは0～7質量％である。

【0230】

<有機溶剤>

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

【0231】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；1-メトキシ-2-プロパノール）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

【0232】

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

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

【0233】

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

【0234】

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

2, 4, 4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2, 2-ジメチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、2, 2, 6-トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン、3-メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

【0235】

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

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

10

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、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が好ましく挙げられる。

【0236】

好ましく使用できる溶剤としては、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。特に好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

20

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

【0237】

<界面活性剤>

本発明のポジ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。

【0238】

30

本発明のポジ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。

40

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、35

50

2、EF801、EF802、EF601（（株）ジェムコ製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520（OMNOVA社製）、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポ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。

【0239】

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

【0240】

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。

【0241】

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アルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、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。

【0242】

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。

【0243】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0244】

＜酸分解性溶解阻止化合物＞

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）を含有することができる。

溶解阻止化合物としては、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、前記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

10

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

【0245】

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

【0246】

溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対し、好ましくは0～50質量%であり、より好ましくは0～40質量%である。

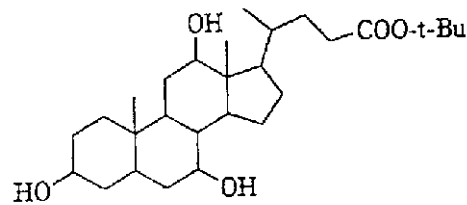
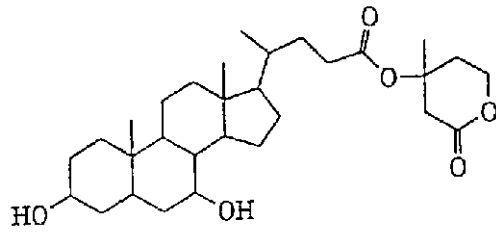
20

【0247】

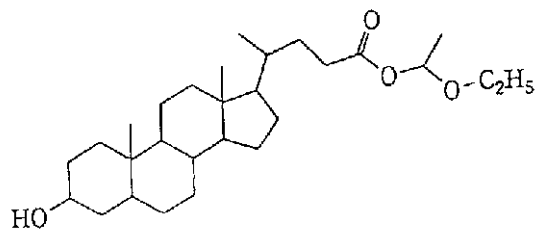
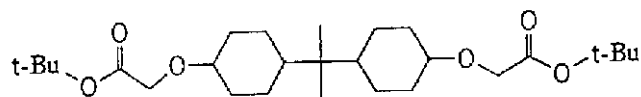
以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0248】

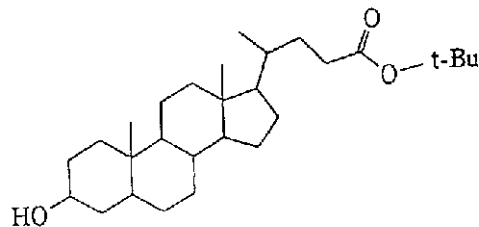
【化 5 4】



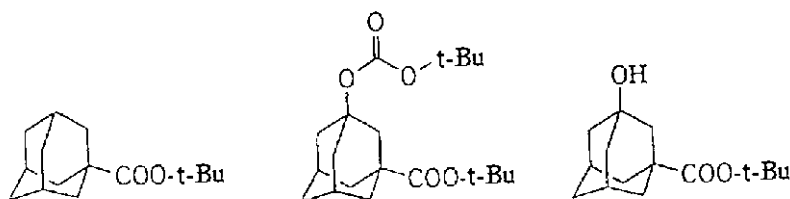
10



20



30



【0249】

<染料>

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、ローダミンB（CI 45170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）等を挙げることができる。

40

【0250】

露光による酸発生効率を向上させるため、さらに、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン

50

、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0251】

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

10

【0252】

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、酸分解性樹脂に対して0~50質量%であり、さらに好ましくは0~30質量%である。現像残渣抑制、現像時パターン変形防止の点で50質量%以下が好ましい。

【0253】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

20

【0254】

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

【0255】

また、特開2006-208781号公報や、特開2007-286574号公報等に記載の、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物も、本願組成物に対して好適に用いることができる。

【0256】

30

<パターン形成方法>

本発明のポジ型レジスト組成物は、基板など支持体上に塗布され、レジスト膜を形成する。このレジスト膜の膜厚は、0.02~0.1 μmが好ましい。

【0257】

基板上に塗布する方法としては、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000~3000 rpmが好ましい。

【0258】

例えば、ポジ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。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。

40

当該レジスト膜に、通常はマスクを通して、電子線(EB)、X線又はEUV光を照射し、好ましくはベーク(加熱)を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

【0259】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、ト

50

リエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【実施例】

【0260】

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

【0261】

合成例1（モノマー（M-1）の合成）

酢酸エチル80質量部に、p-ヒドロキシシスチレン10質量部、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩0.01質量部を室温で溶解させた。この液を攪拌させながら、エチルビニルエーテル6.1質量部と酢酸エチル20質量部の混合液を室温で滴下した。滴下後、更に室温で24時間反応させた。

反応液にトリエチルアミンを加えて塩基性にし、イオン交換水で洗浄した後、有機層を濃縮し、ヘキサン／酢酸エチルでカラムクロマトグラフィー精製することにより、下記モノマー（M-1）を10.5質量部得た。

【0262】

合成例2（モノマー（M-2）の合成）

合成例1において、エチルビニルエーテルの代わりにシクロヘキシルビニルエーテルを10.7質量部用いた以外は、合成例1と同様にして反応させ、下記モノマー（M-2）を12.3質量部得た。

【0263】

合成例3（モノマー（M-3）の合成）

合成例1において、エチルビニルエーテルの代わりに2-シクロヘキシルエチルビニルエーテルを13.1質量部用いた以外は、合成例1と同様にして反応させ、下記モノマー（M-3）を14.7質量部得た。

【0264】

合成例4（モノマー（M-4）の合成）

合成例1において、エチルビニルエーテルの代わりに2-（4-シクロヘキシルフェノキシ）エチルビニルエーテルを20.9質量部用いた以外は、合成例1と同様にして反応させ、下記モノマー（M-4）を19.3質量部得た。

【0265】

合成例5（モノマー（M-5）の合成）

トリフェニルスルホニウムBr塩50質量部をメタノール50質量部に溶解させた。この液に、4-スチレンスルホン酸Na塩30質量部とメタノール50質量部とイオン交換水130質量部の混合液を室温で攪拌下、滴下した。

イオン交換水とクロロホルムを加えて抽出・洗浄を行った。有機層を濃縮後、析出した固体をヘキサン／酢酸エチル中でリソラリー、ろ過することで、下記モノマー（M-5）を48質量部得た。

【0266】

合成例6（モノマー（M-6）の合成）

合成例5において、トリフェニルスルホニウムBr塩50質量部を4,4-ビス（メトキシフェニル）ヨードニウムBr塩61.3質量部に変えた以外は、合成例5と同様にして下記モノマー（M-6）を65質量部得た。

【0267】

合成例7（モノマー（M-7）の合成）

トリフェニルスルホニウム Br 塩 3.4 質量部をメタノール 1.5 質量部とイオン交換水 1.5 質量部の混合溶媒に溶解させた。この液に、メタクリル酸 3-スルホプロピルカリウム 2.4 質量部とメタノール 1.5 質量部とイオン交換水 1.5 質量部の混合液を室温で攪拌下、滴下した。

2 時間反応させた後、イオン交換水とクロロホルムを加えて抽出・洗浄を行った。有機層を濃縮することで、下記モノマー (M-7) を 2.8 質量部得た。

【0268】

合成例 8 (モノマー (M-8) の合成)

スルファニル酸ナトリウム塩 19.5 質量部をピリジン 7.5 質量部に溶解させ、この溶液に無水マレイン酸を 9.8 質量部を添加し、室温にて 1 時間攪拌した。その後、更に無水酢酸を 10.2 質量部添加して、80℃で 4 時間、加熱攪拌した。反応液をイオン交換水に投入し、多量の塩化ナトリウムを加えることで固体を析出させた。得られた固体を濾取・洗浄することで、4-フェニルマレイミドスルホン酸ナトリウム塩を得た。

合成例 7 と同様にして、4-フェニルマレイミドスルホン酸ナトリウム塩をトリフェニルスルホニウム Br 塩とアニオン交換反応させることで、下記モノマー (M-8) を得た。

【0269】

合成例 9 (モノマー (M-9) の合成)

無水マレイン酸 9.8 質量部をテトラヒドロフラン 200 質量部に溶解させ、ピリジン 23.8 質量部を加えた後、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩 19.6 質量部を添加し、5 時間加熱還流させた。放冷後、反応液をイオン交換水に投入し、多量の塩化ナトリウムを加えることで固体を析出させた。得られた固体を濾取・洗浄し、合成例 7 と同様にして、トリフェニルスルホニウム Br 塩とアニオン交換反応させることで、下記モノマー (M-9) を得た。

合成例 10A (モノマー (M-10) の合成)

国際公開第 06/121096 号パンフレットの実施例 4 に記載の方法に準じて、下記モノマー (M-10) を合成した。

合成例 11A (モノマー (M-11) の合成)

米国特許出願公開第 2007/0117043 号明細書の Example 5 に記載の方法に準じて、下記モノマー (M-11) を合成した。

合成例 12A (モノマー (M-12) の合成)

米国特許出願公開第 2007/0117043 号明細書の Example 3 に記載の方法に準じて、下記モノマー (M-12) を合成した。

合成例 13A (モノマー (M-13) の合成)

国際公開第 06/121096 号パンフレットの実施例 2 に記載の方法に準じて、下記モノマー (M-13) を合成した。

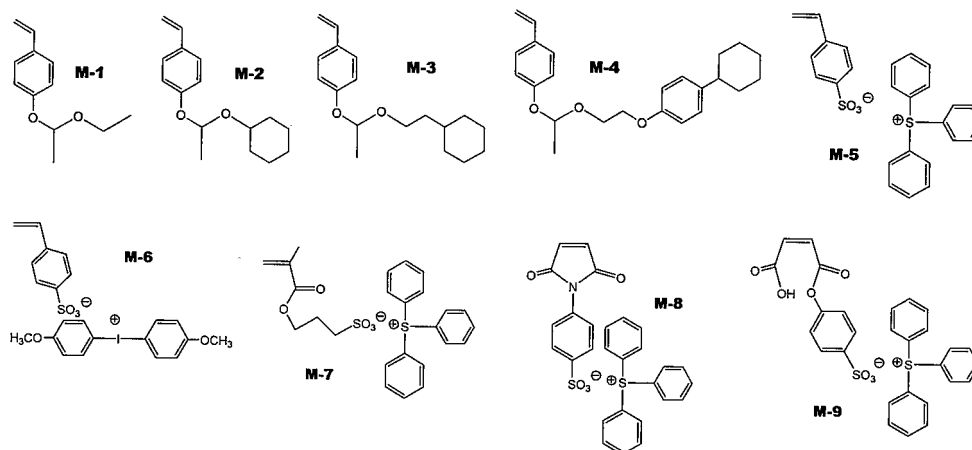
【0270】

10

20

30

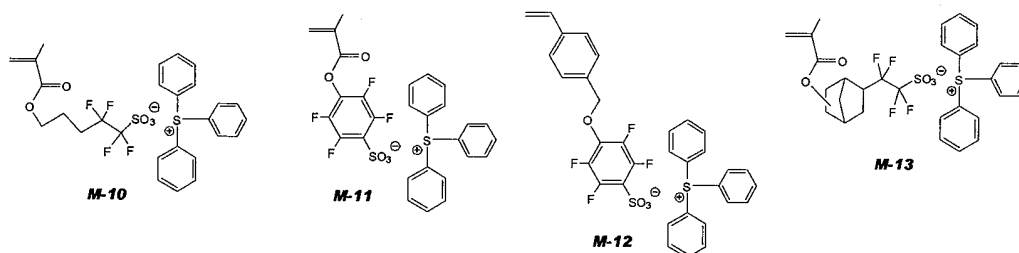
【化 5 5】



10

【0 2 7 1】

【化 5 6】



20

【0 2 7 2】

合成例 10（樹脂（P-1）の合成）

1-メトキシ-2-プロパノール 4.66 質量部を窒素気流下、80℃に加熱した。この液を攪拌しながら、4-ヒドロキシスチレン（以下、「HOST」ともいう）2.98 質量部、上記合成例 1 にて得られたモノマー（M-1）6.23 質量部、上記合成例 5 にて得られたモノマー（M-5）0.79 質量部、1-メトキシ-2-プロパノール 18.6 質量部、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業（株）製〕1.36 質量部の混合溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で更に 4 時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のヘキサン／酢酸エチルで再沈殿・真空乾燥を行うことで、本発明の樹脂（P-1）を 5.9 質量部得た。

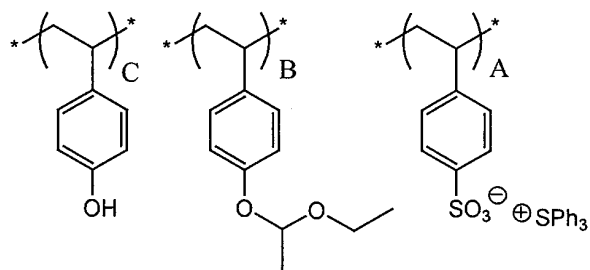
30

得られた樹脂の¹H NMRを測定したところ、図 1 に示す通り、9.0 ppm 付近に 4-ヒドロキシスチレンの OH 基に由来すると考えられるピーク、5.3 ppm 付近にモノマー（M-1）の -O-CH(CH₃)-O-基の CH に由来すると考えられるピーク、7.8 ppm 付近にモノマー（M-5）のトリアリールスルホニウムカチオンのアリール基に由来すると考えられるピークを観測し、樹脂（P-1）が、下記構造単位から成る樹脂であることを確認した。またこれらのピーク面積比から、樹脂の組成比（モル比）を算出した。また、GPC（キャリア：N-メチル-2-ピロリドン（NMP））から求めた重量平均分子量（M_w：ポリスチレン換算）は、M_w = 15100、M_w/M_n（以下、「MWD」ともいう） = 1.72 であった。

40

【0 2 7 3】

【化 5 7】

**P-1**

C / B / A = 41 / 54 / 5 mol%

Mw=15100

Mw/Mn=1.72

10

【0 2 7 4】

合成例 1 1 ~ 2 1 (樹脂 (P-2) ~ (P-13) の合成)

以下、合成例 1 0 と同様にして、本発明に使用される樹脂 (P-2) ~ (P-13) を合成した。

使用した構造単位、その仕込み (質量部)、重合濃度 (反応液濃度: 質量%)、重合開始剤仕込み (質量部)、および生成した樹脂の組成比 (モル比)、重量平均分子量、数平均分子量、分散度 (MWD) を下表 1 に示す。

【0 2 7 5】

20

【表 1】

表 1

樹脂	仕込み組成(質量部)					重合 濃度	V-601 質量部	ポリマー組成(mol%)					分子量(NMP GPC)		
	繰返し単位C繰返し単位A	繰返し単位B繰返し単位A	繰返し単位C繰返し単位A	繰返し単位D繰返し単位A	繰返し単位E繰返し単位A			繰返し単位C繰返し単位A	繰返し単位D繰返し単位A	繰返し単位E繰返し単位A	繰返し単位F繰返し単位A	Mw	Mn	MWD	
P-1	HOST 2.98	M-1 6.23	M-5 0.79			30	1.36	HOST 41	M-1 54	M-5 5			15100	8800	1.72
P-2	HOST 2.89	M-1 5.37	M-5 1.75			30	1.28	HOST 41	M-1 47	M-5 12			20600	11600	1.78
P-3	HOST 2.13	M-1 6.19	M-5 1.68			30	1.24	HOST 33	M-1 54	M-5 13			21100	12600	1.67
P-4	HOST 4.28	M-2 4.95	M-5 0.77			30	1.32	HOST 61	M-2 33	M-5 6			15900	9200	1.73
P-5	HOST 4.57	M-3 4.67	M-5 0.76			30	1.31	HOST 65	M-3 29	M-5 6			16100	9400	1.71
P-6	HOST 3.54	M-3 4.88	M-5 1.59			30	1.17	HOST 57	M-3 31	M-5 12			23100	13300	1.74
P-7	HOST 5.21	M-4 3.05	M-5 1.74			30	1.28	HOST 76	M-4 12	M-5 12			20800	11900	1.75
P-8	HOST 2.57	M-1 6.66	M-5 0.77			20	3.99	HOST 36	M-1 59	M-5 5			3900	2300	1.70
P-9	HOST 3.54	M-3 4.88	M-5 1.59			20	3.51	HOST 56	M-3 32	M-5 12			4800	2800	1.71
P-10	HOST 2.80	M-1 5.21	M-6 1.99			30	1.25	HOST 41	M-1 48	M-6 11			22000	12400	1.77
P-11	HOST 3.05	M-1 6.12	M-7 0.83			30	1.36	HOST 41	M-1 54	M-7 5			8900	5100	1.75
P-12	HOST 3.17	M-1 6.22	M-8 0.62			30	1.38	HOST 42	M-1 54	M-8 4			14700	8500	1.73
P-13	HOST 2.80	M-1 6.88	M-9 0.32			30	1.37	HOST 37	M-1 60	M-9 3			15300	8900	1.72

【0 2 7 6】

以下、本発明の樹脂（P-1）～（P-13）および（P-19）～（P-23）について、それぞれの構造、組成比、重量平均分子量、分散度を示す。

【0 2 7 7】

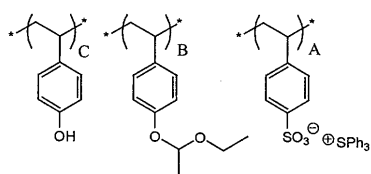
10

20

30

40

【化 5 8】

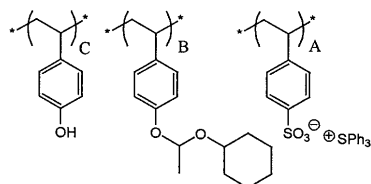


P-1
C / B / A = 41 / 54 / 5 mol%
Mw=15100 (Mw/Mn=1.72)

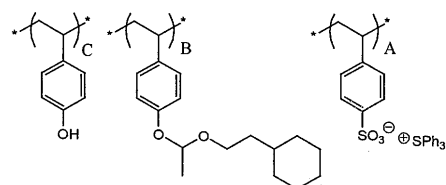
P-3
C / B / A = 33 / 54 / 13 mol%
Mw=21100 (Mw/Mn=1.67)

P-2
C / B / A = 41 / 47 / 12 mol%
Mw=20600 (Mw/Mn=1.78)

P-8
C / B / A = 36 / 59 / 5 mol%
Mw=3900 (Mw/Mn=1.70)



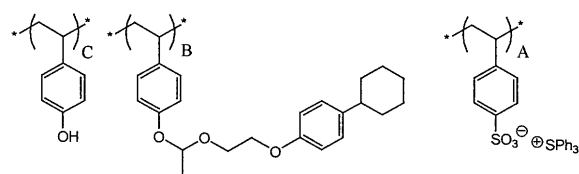
P-4
C / B / A = 61 / 33 / 6 mol%
Mw=15900 (Mw/Mn=1.73)



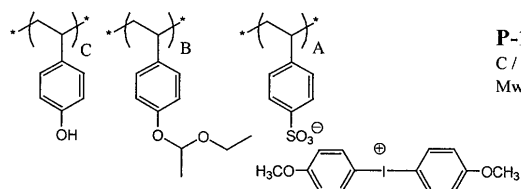
P-5
C / B / A = 65 / 29 / 6 mol%
Mw=16100 (Mw/Mn=1.71)

P-6
C / B / A = 57 / 31 / 12 mol%
Mw=23100 (Mw/Mn=1.74)

P-9
C / B / A = 56 / 32 / 12 mol%
Mw=4800 (Mw/Mn=1.71)



P-7
C / B / A = 76 / 12 / 12 mol%
Mw=20800 (Mw/Mn=1.75)



P-10
C / B / A = 41 / 48 / 11 mol%
Mw=22000 (Mw/Mn=1.77)

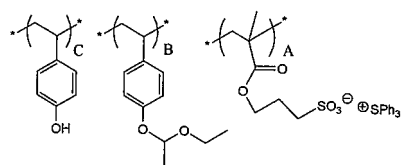
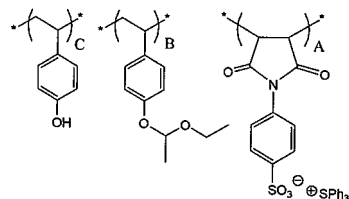
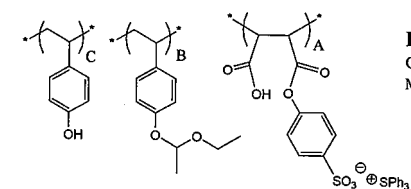
【 0 2 7 8 】

10

20

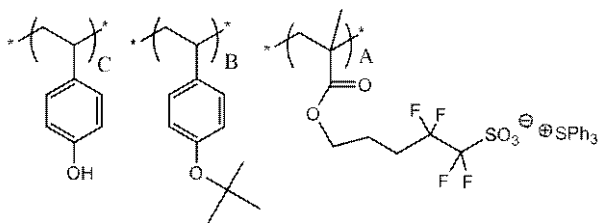
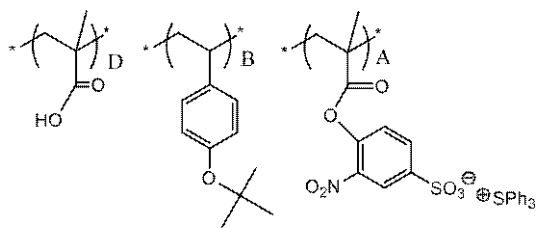
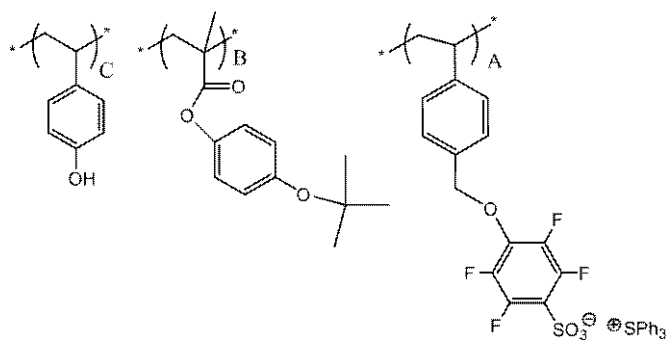
30

【化 5 9】

**P-11**C / B / A = 41 / 54 / 5 mol%
Mw=8900 (Mw/Mn=1.75)**P-12**C / B / A = 42 / 54 / 4 mol%
Mw=14700 (Mw/Mn=1.73)**P-13**C / B / A = 37 / 60 / 3 mol%
Mw=15300 (Mw/Mn=1.72)

【 0 2 7 9 】

【化 6 0】

**P-19**C / B / A = 65/32/3 mol%
Mw=16500 (Mw/Mn=1.70)**P-20**D / B / A = 10 / 86 / 4 mol%
Mw= 7200 (Mw/Mn= 1.68)**P-21**C / B / A = 60/35/ 5 mol%
Mw= 16300 (Mw/Mn= 1.73)

【 0 2 8 0 】

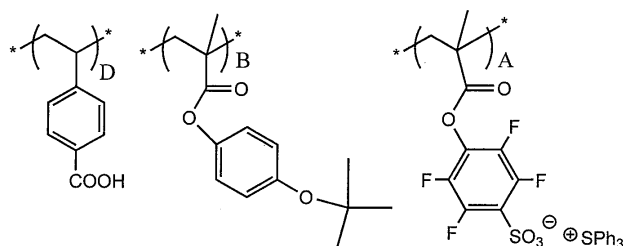
10

20

30

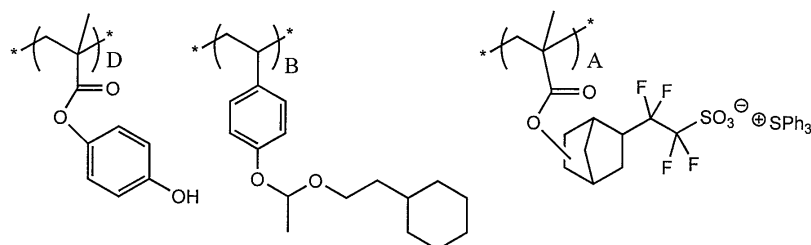
40

【化 6 1】

**P-22**

D / B / A = 10 / 85 / 5 mol%

Mw = 9500 (Mw/Mn = 1.71)

**P-23**

D / B / A = 60 / 37 / 3 mol%

Mw = 8800 (Mw/Mn = 1.69)

【0281】

以降、実施例 11、23、27 は、それぞれ、参考例 11、23、27 に読み替えるものとする。下記表 2 においても同様である。

〔実施例 1～27 及び比較例 1～5〕

<レジスト調製>

下記表 2 に示した成分を、表 2 に示した混合溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して表 2 に示す全固形分濃度（質量％）のポジ型レジスト溶液を調製し、下記のとおり評価を行った。表 2 に記載した各成分の濃度（質量％）は、全固形分を基準とする。

【0282】

<レジスト評価（EB）>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、電子線照射装置（（株）日立製作所製HL750、加速電圧50keV）を用いて電子線照射を行った。照射後直ちに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成し、得られたパターンを下記方法で評価した。

〔感度〕

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて観察した。100nmライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

〔解像力〕

上記の感度を示す照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。

〔ラインエッジラフネス（LER）〕

上記の感度を示す照射量における100nmラインパターンの長さ方向50μmにおける任意の30点について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。

〔パターン形状〕

上記の感度を示す照射量における100nmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察し、矩形、ややテーパー、テーパーの3段階評価を行った。

【0283】

【表2】

表2 EB露光での評価結果										全固形分濃度	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	パターン形状	LER (nm)
実施例	本発明の樹脂	濃度	その他の樹脂	濃度	従来酸発生剤	濃度	塩基性化合物	濃度	有機溶剤(D)	質量比	界面活性剤	濃度		
実施例1	P-1	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.8
実施例2	P-2	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.3
実施例3	P-3	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	0.05	矩形	4.2
実施例4	P-4	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-3	0.05	矩形	5.0
実施例5	P-5	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.0
実施例6	P-6	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.1
実施例7	P-7	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.6
実施例8	P-8	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	3.9
実施例9	P-9	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	3.7
実施例10	P-10	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.7
実施例11	P-11	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.8
実施例12	P-12	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	0.05	矩形	5.0
実施例13	P-13	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-3	0.05	矩形	5.1
実施例14	P-2	84.95	P-14	15	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	5.6
実施例15	P-2	99.95	無し		無し		TPI	0.1	S1/S2	40/60	W-3	0.05	矩形	3.8
実施例16	P-2	99.95	無し		無し		TOA	0.05	S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	3.8
実施例17	P-2	98.65	無し		PAG-1	1	TBAH	0.05	S1/S2	40/60	W-2	0.05	矩形	5.3
実施例18	P-6	99.93	無し		無し		TOA	0.12	S1/S2/S3	30/60/10	W-3	0.05	矩形	3.9
実施例19	P-6	69.95	P-15	30	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	5.1
実施例20	P-6	97.45	無し		PAG-1	2	TBAH	0.5	S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	4.2
実施例21	P-6	49.85	P-7	50	無し		TOA	0.1	S1/S2	30/70	W-2	0.05	矩形	4.0
実施例22	P-8	29.85	P-9	70	無し		TOA	0.1	S1/S2/S3	30/60/10	W-3	0.05	矩形	3.6
実施例23	P-19	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	0.05	矩形	5.3
実施例24	P-20	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-3	0.05	矩形	5.6
実施例25	P-21	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	矩形	5.8
実施例26	P-22	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	0.05	矩形	5.9
実施例27	P-23	99.95	無し		無し		無し		S1/S2	40/60	W-2	0.05	矩形	5.2
比較例1	無し		P-14	91.95	PAG-1	8	無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	100nmL/Sパターン形成ができなかった。	
比較例2	無し		P-14	90.95	PAG-1	8	TPI	1	S1/S2	40/60	W-1	0.05	90	12.6
比較例3	無し		P-14	50	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	テーパー	10.2
比較例4	無し		P-16	49.95	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	テーパー	
比較例5	無し		P-17	99.95	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	100nmL/Sパターン形成ができなかった。	
比較例5	無し		P-18	99.95	無し		無し		S1/S2	40/60	W-1	0.05	75	6.8

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

【0284】

なお、表2の「その他の樹脂」の欄における樹脂P-7及びP-9は、本発明の樹脂で

10

20

30

40

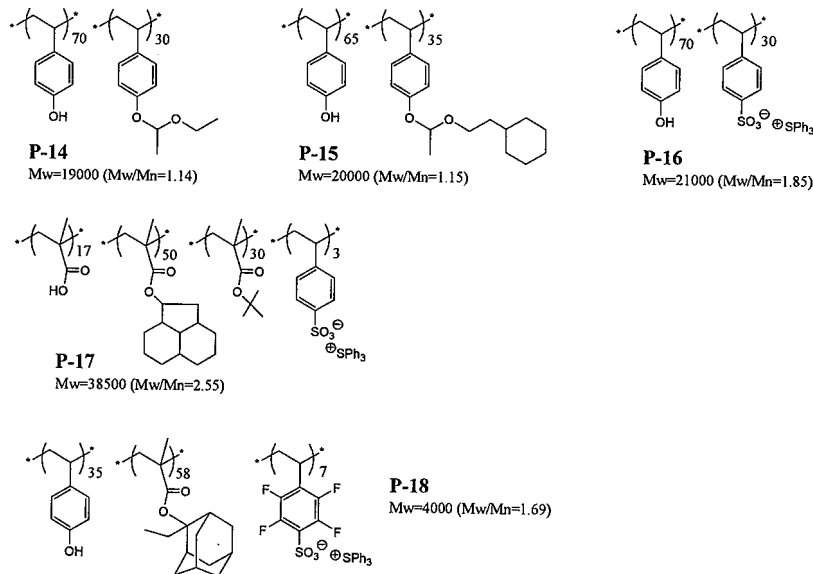
50

ある。

実施例、比較例で用いた素材（その他の樹脂、従来の酸発生剤、塩基性化合物）の構造を以下に示す。

【0285】

【化62】

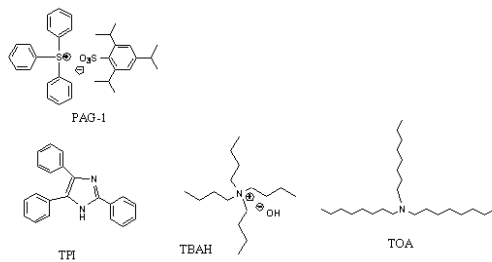


10

20

【0286】

【化63】



30

【0287】

実施例、比較例で用いた界面活性剤、溶剤を以下に示す。

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（信越化学工業（株）製、シリコン系）

S 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（PGMEA）

S 2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

S 3：乳酸エチル

【0288】

比較例 1 及び 4 では、100 nm のラインアンドスペースパターン（L / S = 1 / 1）が形成できなかった。

表 2 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足することが明らかである。

【0289】

〔実施例 28～30〕

<レジスト評価（EUV 光）>

50

下記表 3 に示した成分を、表 3 に示した混合溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して表 3 に示す全固形分濃度（質量％）のポジ型レジスト溶液を調製し、下記のとおり評価を行った。表 3 に記載した各成分の濃度（質量％）は、全固形分を基準とする。なお、表 3 中に記載の化合物の記号は、表 2 におけるものと同様である。

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成させた。

レジスト膜を、EUV露光装置（リソテックジャパン社製、波長13nm）で照射し、照射後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターン（ライン：スペース＝1：1）を形成し、得られたパターンを下記方法で評価した。

10

〔感度〕

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて観察した。100nmライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

〔パターン形状〕

上記の感度を示す照射量における100nmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察し、矩形、ややテーパー、テーパーの3段階評価を行った。

20

【0290】

【表 3】

表3 EUV露光での評価結果

	本発明 の樹脂	濃度	その他の 樹脂	濃度	従来 の樹脂	濃度	従来 の樹脂	濃度	有機 溶剤(D)	質量 比	界面 活性剤	濃度	全固形分 濃度	感度 (mJ/cm2)	パターン 形状
実施例28	P-2	99.95	無し	無し	無し	無し	無し	無し	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	26.8	矩形
実施例29	P-6	99.95	無し	無し	無し	無し	無し	無し	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	25.2	矩形
実施例30	P-9	99.95	無し	無し	無し	無し	無し	無し	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	26.3	矩形

【0291】

表3から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV光においても、高感度、良好なパ
ターン形状を同時に満足することが明らかである。

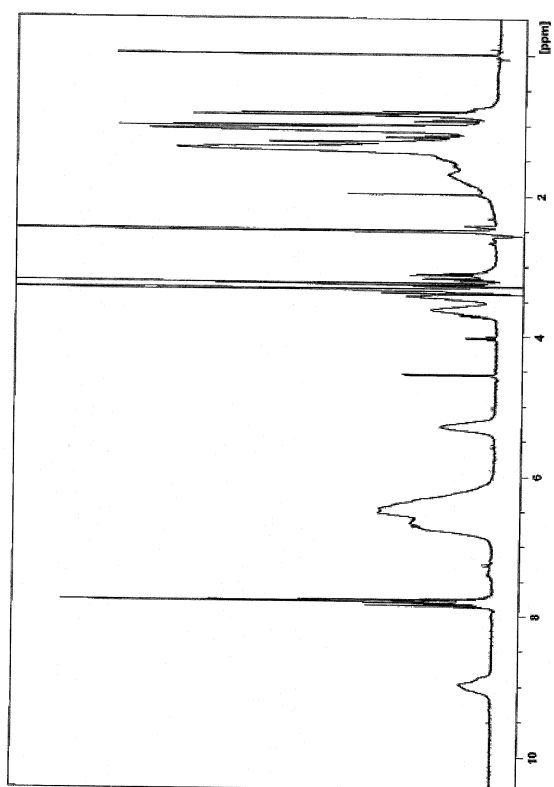
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 土橋 徹
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 山下 克宏
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 西川 尚之
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2009-155304 (JP, A)
特開2009-211051 (JP, A)
特開2008-133448 (JP, A)
特開2006-259509 (JP, A)
特開2006-178317 (JP, A)
特開2009-145714 (JP, A)
特開2009-169406 (JP, A)
特開2009-211050 (JP, A)
特開2010-077404 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
CAplus/REGISTRY (STN)