

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4443898号
(P4443898)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.	F 1		
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004	503A	
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038	601	
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039	601	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30	502R	

請求項の数 7 (全 113 頁)

(21) 出願番号	特願2003-383817 (P2003-383817)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成15年11月13日 (2003.11.13)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-148291 (P2005-148291A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年6月9日 (2005.6.9)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成18年5月16日 (2006.5.16)		弁理士 高松 猛
前置審査		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	児玉 邦彦
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	和田 健二
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	前田 佳与子

最終頁に続く

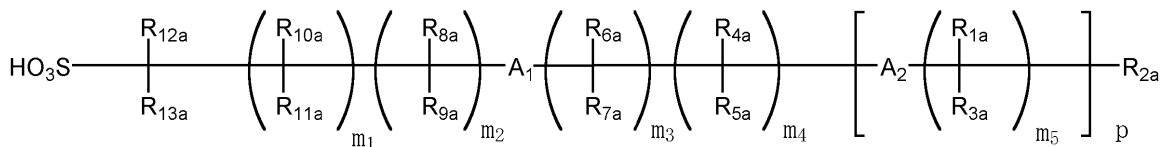
(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線または放射線の照射により、一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa)、(Xb)及び(Xg)のいずれかで表されるスルホン酸を発生する化合物、及び(B)下記一般式(AI)で表される繰り返し単位及び水酸基を2つ以上有する繰り返し単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有する感光性組成物。

【化1】



10

(X)

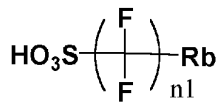
式(X)中、R_{1a}~R_{13a}、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

A₁及びA₂は、各々独立に、ヘテロ原子を有する2価の連結基または単結合を表す。但し、A₁及びA₂が同時に単結合の場合、R_{1a}~R_{13a}の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、またR_{1a}~R_{13a}の全てが同時に水素原子を表すことはない。

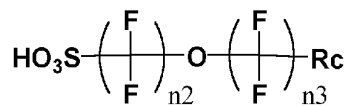
20

$m_1 \sim m_5$ は、各々独立に0～12の整数を表す。 p は0～4の整数を表す。

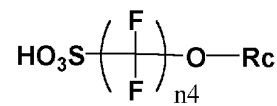
【化2】



(Xa)



(Xb)



(Xd)

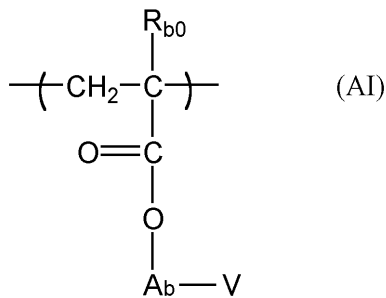
Rb は少なくとも1つの水素原子を有する基である。

$n_1 \sim n_4$ は、各々独立に、1～10の整数を表す。

Rc は、水素原子、ハロゲン原子、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。

10

【化3】



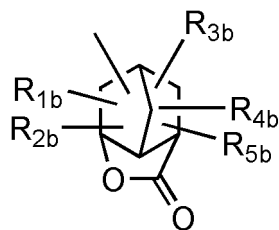
20

一般式(AI)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

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

V は、下記一般式(V-1)で示される基を表す。

【化4】



(V-1)

30

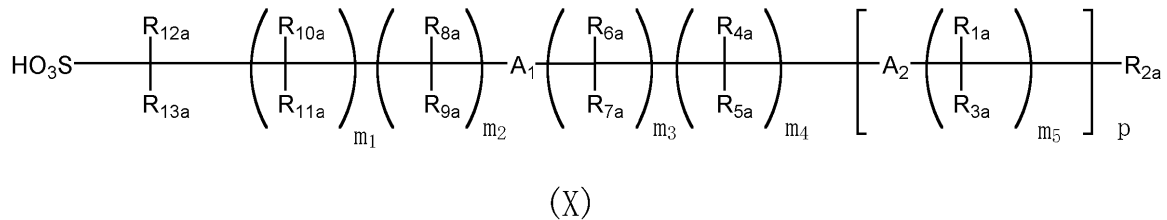
一般式(V-1)において、 $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

40

【請求項2】

(A) 活性光線または放射線の照射により、一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa-1)または(Xb-1)で表されるスルホン酸を発生する化合物、及び(B)水酸基を2つ以上有する繰り返し単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有する感光性組成物。

【化5】

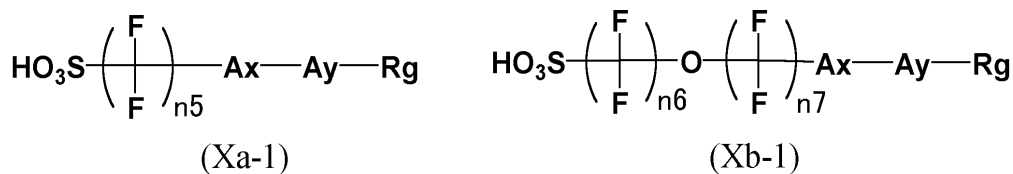


式(X)中、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ 、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

A_1 及び A_2 は、各々独立に、ヘテロ原子を有する2価の連結基または単結合を表す。但し、 A_1 及び A_2 が同時に単結合の場合、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、また $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時に水素原子を表すことはない。

$m_1 \sim m_5$ は、各々独立に0~12の整数を表す。pは0~4の整数を表す。

【化6】



Axは炭素数3以上の連結基を表す。

Ayは単結合または酸素原子を表す。

Rgはアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。

n_5 は1~4の整数を表す。

n_6 は1~4の整数を表す。

n_7 は1~4の整数を表す。

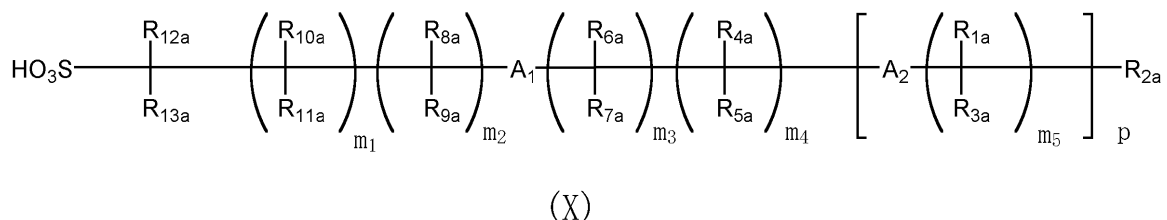
【請求項3】

更に、水酸基を含有する溶剤及び水酸基を含有しない溶剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の感光性組成物。

【請求項4】

(A) 活性光線または放射線の照射により、一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa)で表されるスルホン酸を発生する化合物、(D) アルカリ現像液に可溶性樹脂、(E) 酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤、水酸基を含有する溶剤及び水酸基を含有しない溶剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化7】

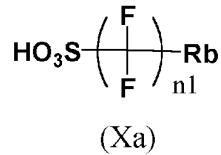


式(X)中、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ 、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

A_1 及び A_2 は、各々独立に、ヘテロ原子を有する2価の連結基または単結合を表す。但し、 A_1 及び A_2 が同時に単結合の場合、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、また $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時に水素原子を表すことはない。

$m_1 \sim m_5$ は、各々独立に0~12の整数を表す。pは0~4の整数を表す。

【化 8】



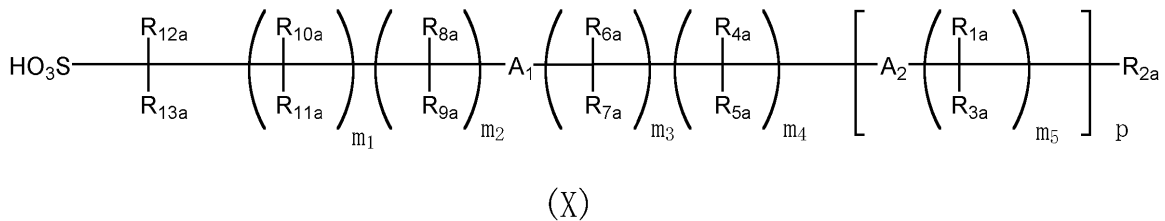
R b は少なくとも 1 つの水素原子を有する アルキル基又はアラルキル基を表す。
n 1 は、1 ~ 10 の整数を表す。

【請求項 5】

(A) 活性光線または放射線の照射により、一般式 (X) で表され、かつ一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸を発生する化合物、(D) アルカリ現像液に可溶性樹脂、及び (E) 酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤、水酸基を含有する溶剤及び水酸基を含有しない溶剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

10

【化 9】



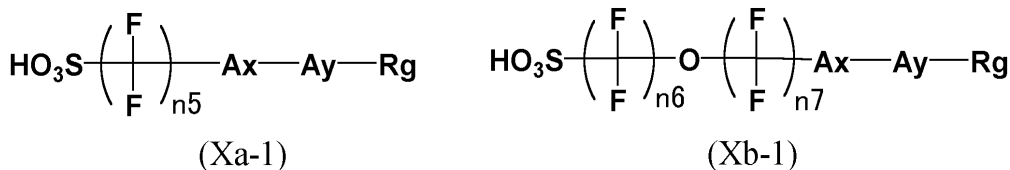
20

式 (X) 中、R_{1a} ~ R_{13a}、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

A₁ 及び A₂ は、各々独立に、ヘテロ原子を有する 2 価の連結基または単結合を表す。但し、A₁ 及び A₂ が同時に単結合の場合、R_{1a} ~ R_{13a} の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、また R_{1a} ~ R_{13a} の全てが同時に水素原子を表すことはない。

m₁ ~ m₅ は、各々独立に 0 ~ 12 の整数を表す。p は 0 ~ 4 の整数を表す。

【化 10】



30

式 (X a - 1) における A x は炭素数 3 以上の直鎖又は分岐アルキレン基を表す。

式 (X b - 1) における A x は炭素数 3 以上の連結基を表す。

A y は単結合または酸素原子を表す。

R g はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

n 5 は 1 ~ 4 の整数を表す。

n 6 は 1 ~ 4 の整数を表す。

n 7 は 1 ~ 4 の整数を表す。

40

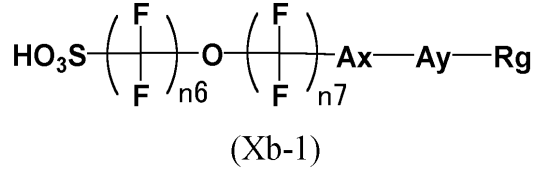
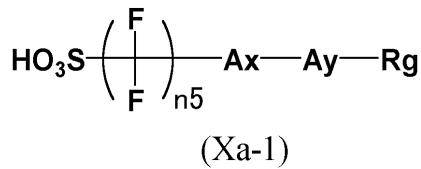
【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光性組成物より膜を形成し、該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 7】

活性光線または放射線の照射により一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸を発生する化合物。

【化 1 1】



式 (X a - 1) における A x は炭素数 3 以上の直鎖又は分岐アルキレン基を表す。

式 (X b - 1) における A x は炭素数 3 以上の連結基を表す。

一般式 (X a - 1) における A y は酸素原子を表し、一般式 (X b - 1) における A y は単結合または酸素原子を表す。

R g はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

n 5 は 1 ~ 4 の整数を表す。

n 6 及び n 7 は、各々独立に 1 ~ 1 0 の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程等に使用される感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

上記感光性組成物は、活性光線又は放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料として使用される。

このような感光性組成物に於いて、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する種々の酸発生剤が提案されている。

【0003】

特許文献 1 ~ 5 は、解像力、露光マージンなど種々のレジスト性能を向上すべく、特定のスルホン酸を発生する化合物を含有するレジスト組成物を開示している。

【0004】

しかしながら、未だ不十分な点が多く、種々の改善が望まれている。例えば、口径が大きいウエハを使用する場合、露光後のホットプレートなどによる加熱 (P E B) における温度のばらつきが、得られるパターンに影響を及ぼすことがわかってきており、良好なプロファイルとともに、このような P E B 温度依存性を改善することが望まれている。

更に P E B 温度依存性の改良と露光ラチチュードの拡大を両立することが困難であり、P E B 温度依存性と露光ラチチュードを同時に改良することが望まれている。

【0005】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 3 1 8 9 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 1 4 7 7 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 1 4 0 3 3 2 号公報

【特許文献 4】欧州特許出願公開第 1 2 7 0 5 5 3 号明細書

【特許文献 5】国際公開第 0 2 / 4 2 8 4 5 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、250nm以下、特に A r F エキシマレーザー光 (1 9 3 n m) 、 F 2 エキシマレーザー光 (1 5 7 n m) の露光波長において、P E B 温度依存性が小さく、露光ラチチュードが大きい、良好な感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

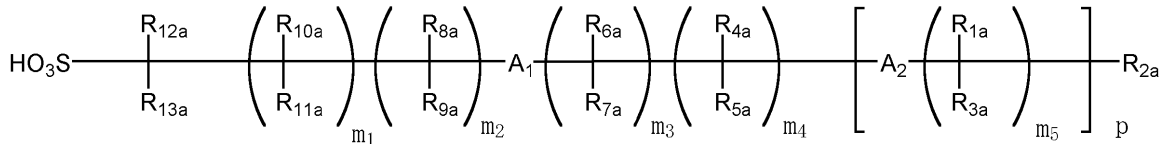
本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0008】

(1) (A) 活性光線または放射線の照射により、一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa)、(Xb)及び(Xg)のいずれかで表されるスルホン酸を発生する化合物、及び(B) 下記一般式(AI)で表される繰り返し単位及び水酸基を2つ以上有する繰り返し単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有する感光性組成物。

【0009】

【化1】



10

(X)

【0010】

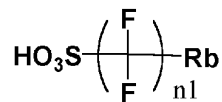
式(X)中、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ 、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

A_1 及び A_2 は、各々独立に、ヘテロ原子を有する2価の連結基または単結合を表す。但し、 A_1 及び A_2 が同時に単結合の場合、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、また $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時に水素原子を表すことはない。

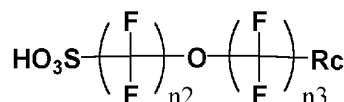
20

$\text{m}_1 \sim \text{m}_5$ は、各々独立に0~12の整数を表す。 p は0~4の整数を表す。

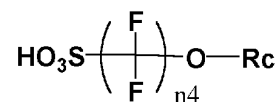
【化12】



(Xa)



(Xb)



(Xd)

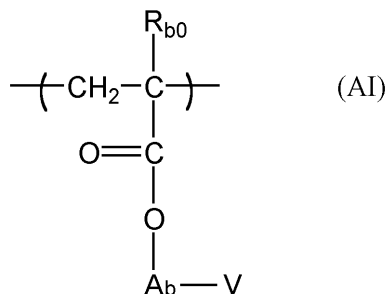
R_{b} は少なくとも1つの水素原子を有する基である。

30

$\text{n}_1 \sim \text{n}_4$ は、各々独立に、1~10の整数を表す。

R_{c} は、水素原子、ハロゲン原子、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13】



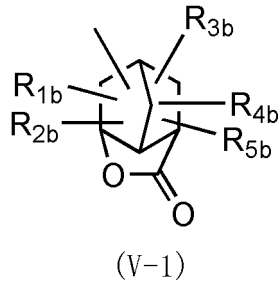
40

一般式(AI)中、 $\text{R}_{\text{b}0}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表す。

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

V は、下記一般式(V-1)で示される基を表す。

【化14】



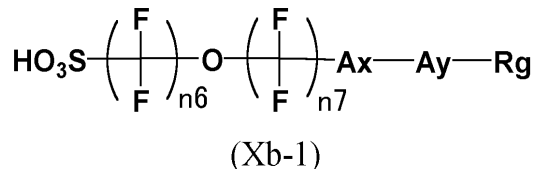
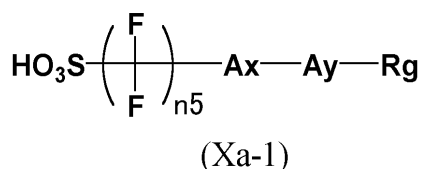
一般式(V-1)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0014】

(2) (A) 活性光線または放射線の照射により、上記一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa-1)または(Xb-1)で表されるスルホン酸を発生する化合物、及び(B)水酸基を2つ以上有する繰り返し単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有する感光性組成物。

【0015】

【化3】



【0016】

Axは炭素数3以上の連結基を表す。

Ayは単結合または酸素原子を表す。

Rgはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

n5は1~4の整数を表す。

n6は1~4の整数を表す。

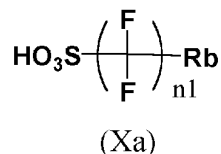
n7は1~4の整数を表す。

【0017】

(3) 更に、水酸基を含有する溶剤及び水酸基を含有しない溶剤を含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載の感光性組成物。

(4) (A) 活性光線または放射線の照射により、一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa)で表されるスルホン酸を発生する化合物、(D)アルカリ現像液に可溶性樹脂、(E)酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤、水酸基を含有する溶剤及び水酸基を含有しない溶剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化15】



Rbは、少なくとも1つの水素原子を有するアルキル基又はアラルキル基を表す。

n1は、1~10の整数を表す。

(5) (A) 活性光線または放射線の照射により、一般式(X)で表され、かつ一般式(Xa-1)または(Xb-1)で表されるスルホン酸を発生する化合物、(D)アルカリ現像液に可溶性樹脂、及び(E)酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋す

10

20

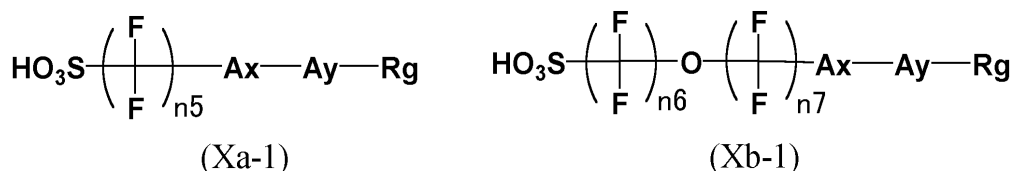
30

40

50

る酸架橋剤、水酸基を含有する溶剤及び水酸基を含有しない溶剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化16】



式(Xa-1)におけるAxは炭素数3以上の直鎖又は分岐アルキレン基を表す。

式(Xb-1)におけるAxは炭素数3以上の連結基を表す。

Ayは単結合または酸素原子を表す。

Rgはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

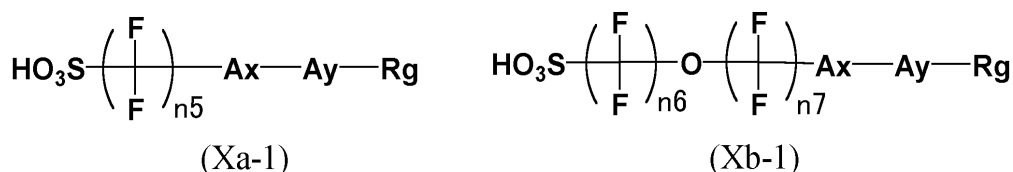
n5は1~4の整数を表す。

n6は1~4の整数を表す。

n7は1~4の整数を表す。

(6) 活性光線または放射線の照射により一般式(Xa-1)または(Xb-1)で表されるスルホン酸を発生する化合物。

【化17】



式(Xa-1)におけるAxは炭素数3以上の直鎖又は分岐アルキレン基を表す。

式(Xb-1)におけるAxは炭素数3以上の連結基を表す。

一般式(Xa-1)におけるAyは酸素原子を表し、一般式(Xb-1)におけるAyは単結合または酸素原子を表す。

Rgはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

n5は1~4の整数を表す。

n6及びn7は、各々独立に1~10の整数を表す。

【0021】

更に、好ましい様態として以下の構成が挙げられる。

【0022】

(7) (B)の水酸基を2つ以上有する繰り返し単位がジヒドロキシアダマンタン構造またはトリヒドロキシアダマンタン構造を含有する繰り返し単位である上記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0023】

(8) (B)が単環または多環の環状炭化水素構造を有する繰り返し単位を含有する上記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(9) (B)がラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂である上記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(10) 樹脂(B)がメタクリル酸エステルまたはメタクリル酸に由来する繰り返し単位を少なくとも1種とアクリル酸エステルまたはアクリル酸に由来する繰り返し単位を少なくとも1種を含有する樹脂を含有する樹脂である上記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0024】

(11) 樹脂(B)が、主鎖あるいは側鎖にフッ素原子を有す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感光性組成物。

10

20

30

40

50

(12) 樹脂(B)が、ヘキサフルオロイソプロパノール構造を有す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感光性組成物。

(13) 更に、(C)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物を含有す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感光性組成物。

【0025】

(14) 更に、(F)塩基性化合物及び/又は(G)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)～(5)、(7)～(13)のいずれかに記載の感光性組成物。

(15) 上記(1)～(5)、(7)～(14)のいずれかに記載の感光性組成物より膜を形成し、該膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

10

【0026】

(16) (B)成分が2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートまたはジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートから選ばれる繰り返し単位少なくとも1種、ラクトン構造を有する繰り返し単位少なくとも1種、および水酸基を2つ以上有する繰り返し単位少なくとも1種を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の感光性組成物。

【0027】

(17) (B)成分が更にカルボキシル基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(16)に記載の感光性組成物。

20

【0028】

(18) (B)成分が2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートまたはジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートから選ばれる繰り返し単位少なくとも1種、およびヒドロキシスチレン構造を有する繰り返し単位少なくとも1種を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の感光性組成物。

【発明の効果】

【0029】

250nm以下の露光波長において、PEB温度依存性が小さく、露光ラチチュードが大きい、良好な感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明について詳細に説明する。

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

【0031】

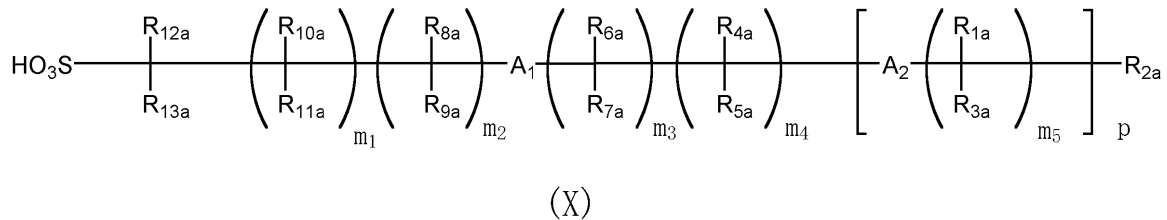
(1) 活性光線又は放射線の照射により一般式(X)で表されるスルホン酸を発生する化合物(A)

40

本発明の感光性組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)として、一般式(X)で表されるスルホン酸を発生する化合物(以下、(A)成分又はスルホン酸発生剤ともいう)を含有する。

【0032】

【化4】



【0033】

一般式(X)中、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ 、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

10

A_1 及び A_2 は、各々独立に、ヘテロ原子を有する2価の連結基または単結合を表す。但し、 A_1 及び A_2 が同時に単結合の場合、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、また $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時に水素原子を表すことはない。

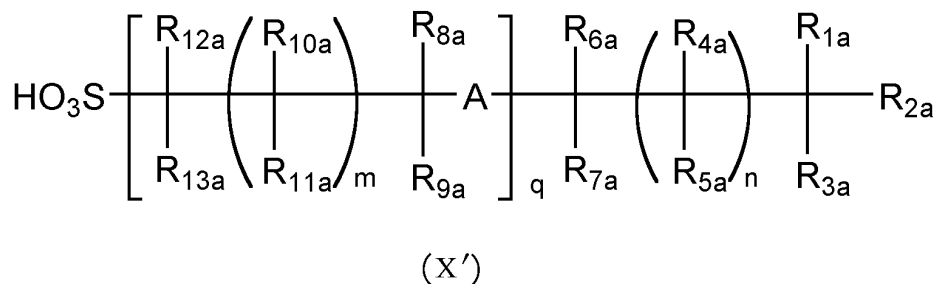
$m_1 \sim m_5$ は、各々独立に0~12の整数を表す。 p は0~4の整数を表す。

【0034】

一般式(X)で表されるスルホン酸として、下記一般式(X')で表されるスルホン酸が好ましい。

【0035】

【化5】



20

【0036】

一般式(X')中、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水酸基を表す。

30

Aは、ヘテロ原子を有する2価の連結基または単結合を表す。但し、Aが単結合の場合、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時にフッ素原子を表すことはなく、また $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ の全てが同時に水素原子を表すことはない。

m は0~12の整数を表す。 n は0~12の整数を表す。 q は1~3の整数を表す。

【0037】

式(X)または(X')中、 $\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ のアルキル基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数1~20、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基等が挙げられる。

40

【0038】

$\text{R}_{1\text{a}} \sim \text{R}_{13\text{a}}$ のシクロアルキル基としては単環型でも多環型でもよく、置換基を有していてもよい。単環型としては好ましくは炭素数3~8のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては好ましくは炭素数6~20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピレニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。但し、上記単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

50

【 0 0 3 9 】

$R_{1a} \sim R_{13a}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、沃素原子等が挙げられる。

$R_{1a} \sim R_{13a}$ のアルキル基及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基として好ましくは、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 5 ~ 20）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4 個）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 10）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20）、ニトロ基、酸分解性基（3級エステル基、アセタールエーテル基、アセタールエステル基、シリルエーテル基）が挙げられる。

10

シクロアルキル基については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

A_1 、 A_2 またはAにおけるヘテロ原子を有する2価の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-CONRCO-$ 、 $-SO_2NRCO-$ 、 $-SO_2NRSO_2-$ 、 $-OCONR-$ 等が挙げられる。ここで、Rは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を表す。Rのアルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）で置換されていてもよい。Rは $R_{1a} \sim R_{13a}$ のうちのいずれか1つ以上と結合して環を形成していてもよい。またその環のなかに酸素原子、窒素原子、硫黄原子、 $-CO-$ などの連結基を含有していてもよい。

20

【 0 0 4 1 】

上記一般式(X)または(X')で表されるスルホン酸としては、 $R_{1a} \sim R_{13a}$ の少なくとも1つがハロゲン原子を表すものが好ましく、さらに好ましくは $R_{1a} \sim R_{13a}$ の少なくとも1つがフッ素原子を表すものが好ましく、特に好ましくは R_{12a} 及び R_{13a} のうちの1つまたは両方がフッ素原子であることが好ましい。

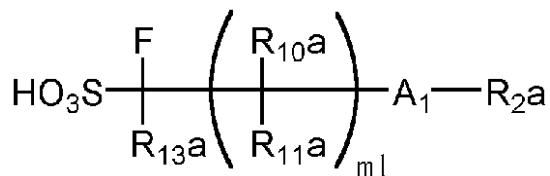
【 0 0 4 2 】

上記の中でも、さらに好ましくは、 $CF_3(CF_2)_k[A(CF_2)_k]_qSO_3H$ 、 $CF_3(CF_2)_k(CH_2)_k \cdot SO_3H$ 、 $CH_3(CH_2)_k(CF_2)_k \cdot SO_3H$ {ここで、kは0 ~ 12の整数を表す。kは1 ~ 12の整数を表す。A及びqは前述と同義である}、又は下記式で表されるで表されるスルホン酸である。

30

【 0 0 4 3 】

【化6】



(X'')

【 0 0 4 4 】

式(X'')中、 R_{2a} 、 R_{10a} 、 R_{11a} 、 R_{13a} 、 $m1$ 及び A_1 は、式(X)におけるのと同様である。

40

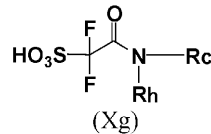
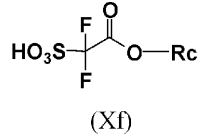
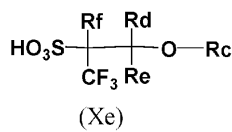
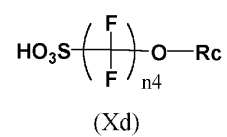
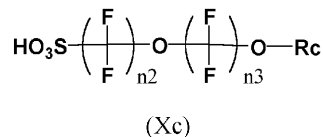
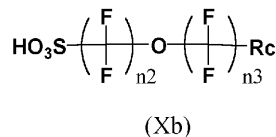
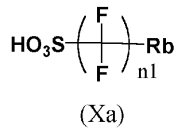
$m1$ は、好ましくは0 ~ 3の整数、より好ましくは0または1を表し、 A_1 は単結合、酸素原子、 $-CONR-$ 又は $-COO-$ が好ましい。

【 0 0 4 5 】

更に一般式(X)で表されるスルホン酸として最も好ましくは下記一般式(Xa) ~ (Xh)で表されるスルホン酸である。

【 0 0 4 6 】

【化 7】



【 0 0 4 7 】

R b は少なくとも 1 つの水素原子を有する基である。好ましくは水素原子、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 5 ~ 20）、アリアル基（好ましくは炭素数 6 ~ 10）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7 ~ 15）、水酸基を表し、少なくとも 1 つの水素原子を有する。

R b におけるアルキル基、シクロアルキル基としては R_{1a} ~ R_{13a} で挙げたアルキル基、シクロアルキル基を挙げることができる。

R b におけるアリアル基としてはフェニル基、ナフチル基をあげることができる。

【 0 0 4 8 】

R b におけるアラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基をあげることができる。

R f はフッ素原子又はフッ素原子を有する基であり、R f としてのフッ素原子を有する基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 5、好ましくはフッ素原子数 1 ~ 11、より好ましくは 1 ~ 9、更に好ましくは 3 ~ 7 である。R f は、好ましくはフッ素原子、フロロアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）、より好ましくはフッ素原子、トリフロロメチル、ペンタフロロエチル、ヘプタフロロプロピルである。

R h は水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を表す。

【 0 0 4 9 】

n₁ ~ n₄ は 1 ~ 10 の整数を表す。好ましくは 2 ~ 4 の整数である。

R c、R d 及び R e は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、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 5 ~ 20）、アリアル基（好ましくは炭素数 6 ~ 10）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7 ~ 15）を表す。

R c、R d 及び R e におけるアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基としては、R b で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

R b、R c、R d 及び R e におけるアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基は、置換されていてもよく、またアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。

R b、R c、R d 及び R e が有していてもよい好ましい置換基としては、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 5 ~ 20）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、アリアル基（好ましくは炭素数 6 ~ 10）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 6）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 15）、ニトロ基、酸分解基（3 級エステル基、アセタールエーテル基、アセタールエステル基、シリルエーテル基など）等が挙げられる。

これらの基におけるシクロ環、アリアル環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

一般式 (X a) ~ (X g) で表されるスルホン酸の中でも一般式 (X a) 又は (X b)

10

20

30

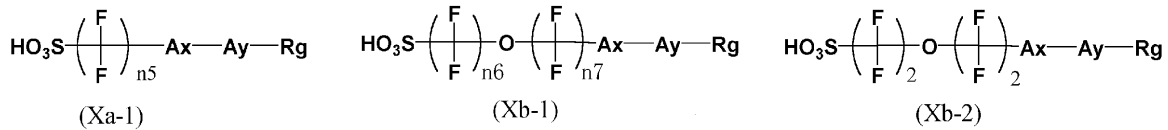
40

50

で表されるスルホン酸が好ましく、さらに好ましくは下記一般式 (X a - 1) 又は (X b - 1) で表されるスルホン酸であり、最も好ましくは下記一般式 (X b - 2) で表されるスルホン酸である。

【 0 0 5 2 】

【 化 8 】



【 0 0 5 3 】

A x は炭素数 3 以上の連結基であり、好ましくは炭素数 3 ~ 2 0 の連結基、より好ましくは炭素数 3 ~ 1 5 の芳香環を有さない連結基、最も好ましくは炭素数 3 ~ 1 5 の直鎖、分岐、環状アルキレン基である。このアルキレン基は置換されていてもよく、またアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。

【 0 0 5 4 】

A x としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基などのアリーレン基、ベンジレン基、キシリレン基などのアラルキレン基、好ましくはプロピレン基、ジメチルメチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基などの直鎖、分岐、環状アルキレン基が挙げられる。より好ましくはプロピレン基である。

【 0 0 5 5 】

A y は単結合または酸素原子を表し、好ましくは酸素原子である。

R g はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。R g におけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基としては、R b で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を挙げることができる。これらアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換されていてもよく、またアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。

好ましい置換基としては、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 5 ~ 2 0)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 1 0)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 6)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 1 5)、ニトロ基、酸分解基 (3 級エステル基、アセタールエーテル基、アセタールエステル基、シリルエーテル基など) 等が挙げられる。

これらの基におけるシクロ環、アリール環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5) を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

R g は、好ましくは、炭素数 6 ~ 2 0 である直鎖もしくは分岐アルキル基又はシクロアルキル基、炭素数 7 ~ 2 0 であるエーテル連結基を 2 つ以上有する直鎖もしくは分岐アルキル基又はシクロアルキル基、炭素数 7 ~ 2 0 である、シクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、例えば、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 - ピレニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、メトキシエトキシエチル基、メトキシエトキシエトキシエチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

ここで A x と R g の炭素数の和が 4 ~ 4 0 であることが好ましく、より好ましい A x と R g の炭素数の和は 6 ~ 3 0 であり、更に好ましくは 8 ~ 2 5 であり最も好ましくは 1 0 ~ 2 0 である。A x および R g の炭素数を調整することによりレジスト膜中での酸の拡散を制御でき、解像力、プロファイル、露光マージンが向上する。

【 0 0 5 7 】

n 5 は 1 ~ 4 の整数を表す。

10

20

30

40

50

n 6 及び n 7 は、各々独立に、1 ~ 4 の整数、好ましくは 2 ~ 4 の整数、更に好ましくは 2 又は 3、最も好ましくは 2 である。

【 0 0 5 8 】

一般式 (X)、(X ')、(X ")、(X a) ~ (X g)、(X a - 1)、(X b - 1) 又は (X b - 2) で表されるスルホン酸の総炭素数は 4 ~ 4 0 が好ましく、より好ましくは炭素数 6 ~ 3 0、更に好ましくは炭素数 8 ~ 2 5、最も好ましくは炭素数 1 0 ~ 2 0 である。

【 0 0 5 9 】

一般式 (X) で表されるスルホン酸に含有されるフッ素原子の数は 2 0 個以下が好ましく、更に好ましくは 1 5 個以下、最も好ましくは 9 個以下である。また、一般式 (X) で表されるスルホン酸に含有されるフッ素原子の数が、水素原子の数より少ないものが、酸発生剤の親水性が向上し、現像欠陥が低減する。

10

【 0 0 6 0 】

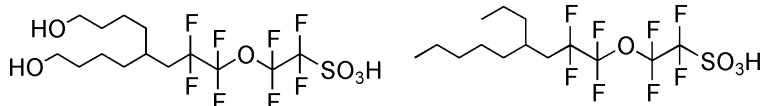
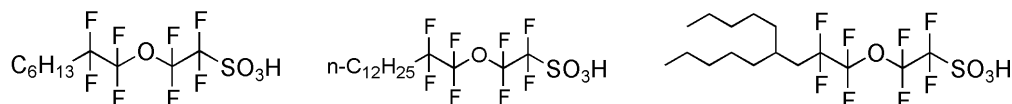
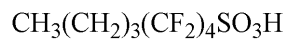
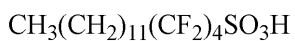
一般式 (X)、(X ')、(X ")、(X a) ~ (X g)、(X a - 1)、(X b - 1) 又は (X b - 2) で表されるスルホン酸に含有される芳香環数は 1 つ以下が好ましく、更には芳香環を含有しないことが好ましい。

【 0 0 6 1 】

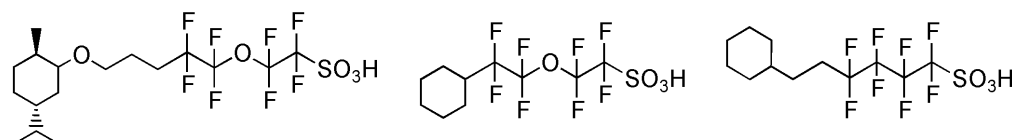
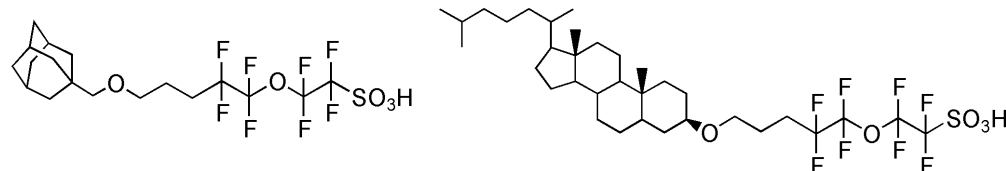
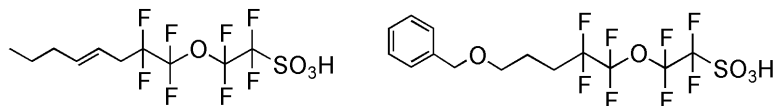
以下に一般式 (X) で表されるスルホン酸の具体例を示す。

【 0 0 6 2 】

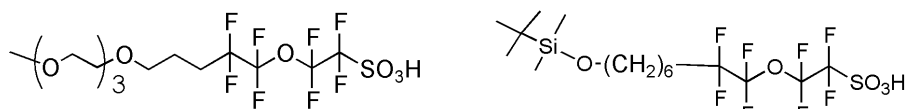
【化 9】



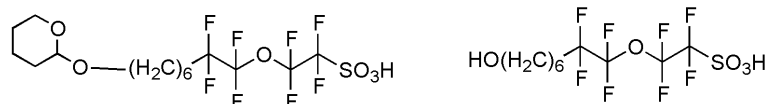
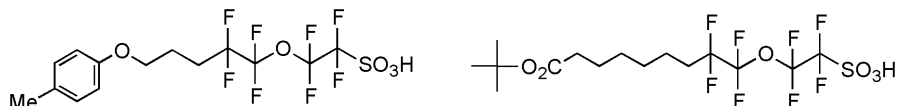
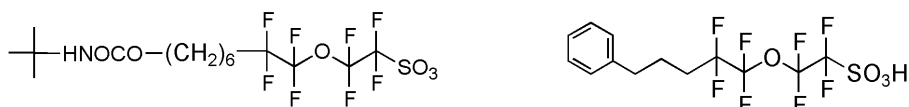
10



20



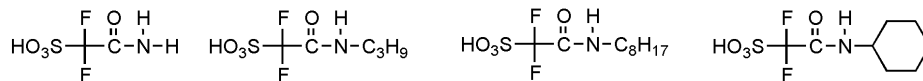
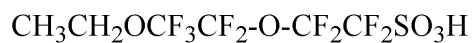
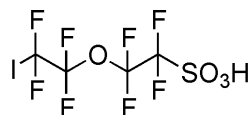
30



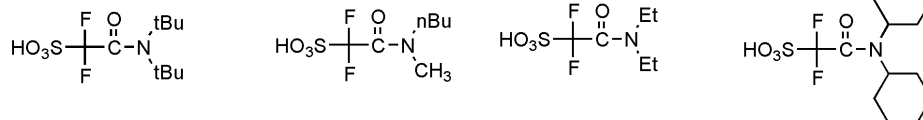
【 0 0 6 3 】

40

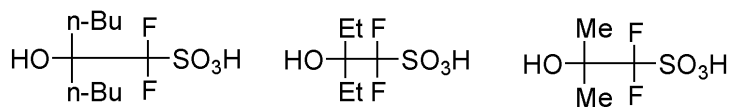
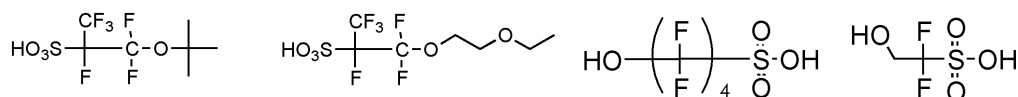
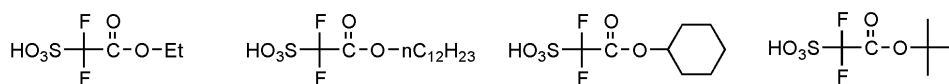
【化 1 0】



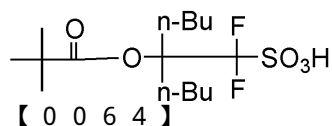
10



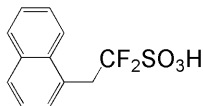
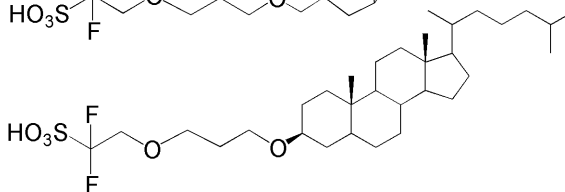
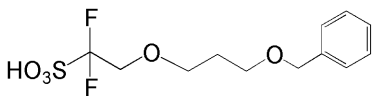
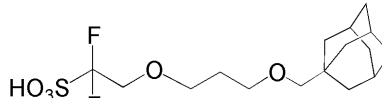
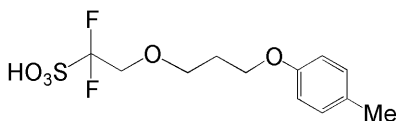
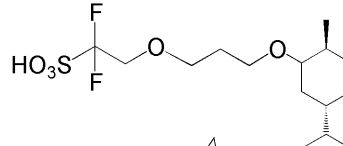
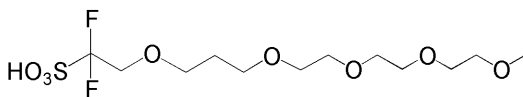
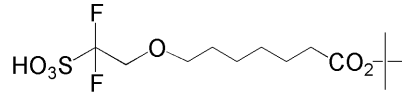
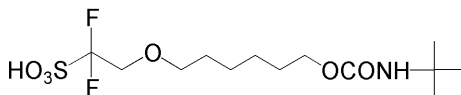
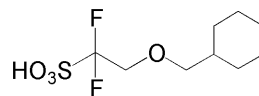
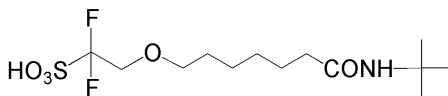
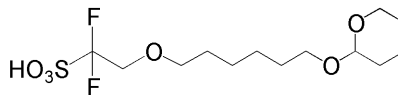
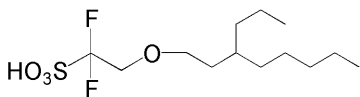
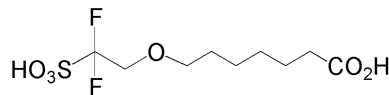
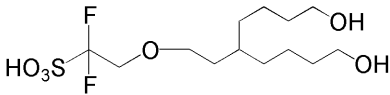
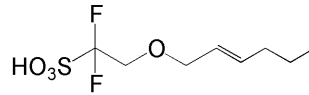
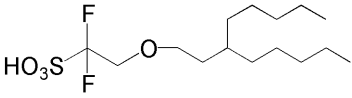
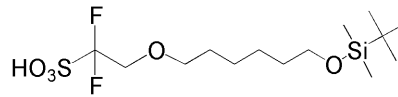
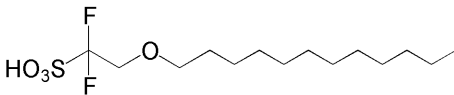
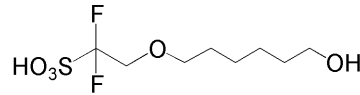
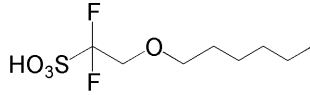
20



30

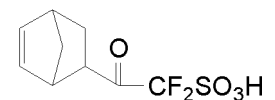
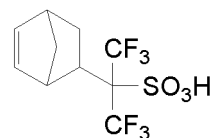
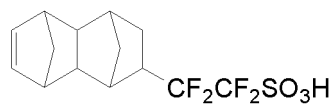
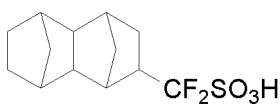
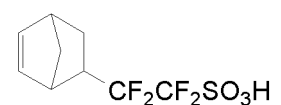
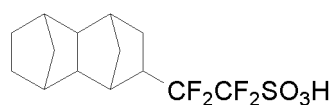
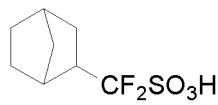
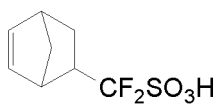


【化 1 1】



【 0 0 6 5】

【化 1 2】



【 0 0 6 6】

10

20

30

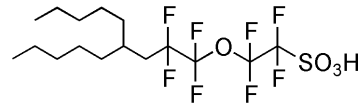
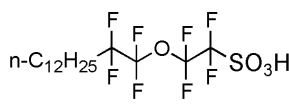
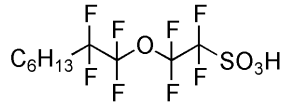
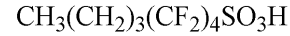
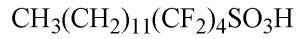
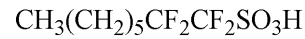
40

50

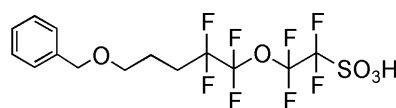
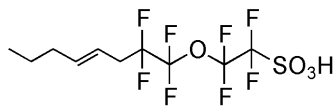
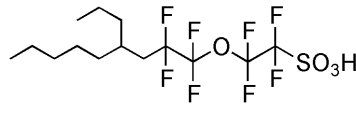
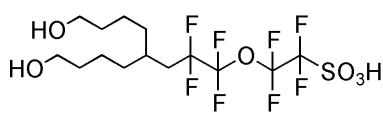
より好ましい一般式 (X a - 1) 又は (X b - 1) で表されるスルホン酸の具体例を以下に示す。

【 0 0 6 7 】

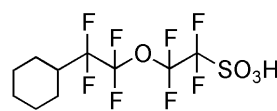
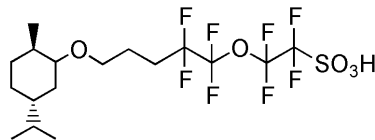
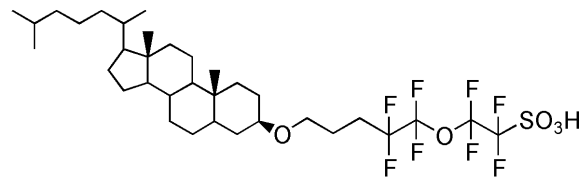
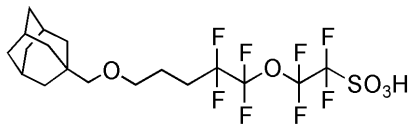
【 化 1 3 】



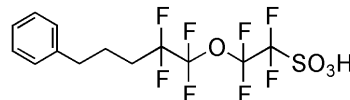
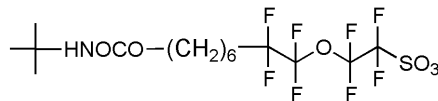
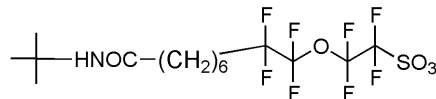
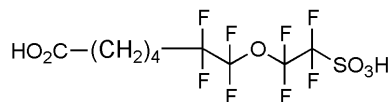
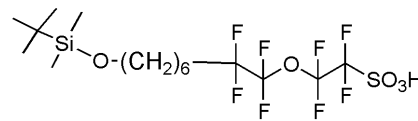
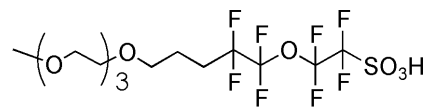
10



20



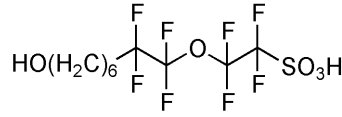
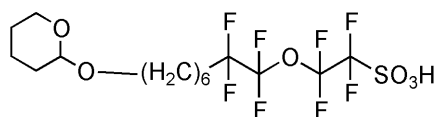
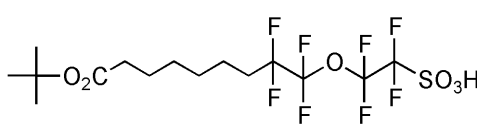
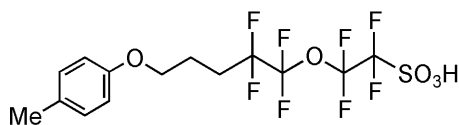
30



40

【 0 0 6 8 】

【 化 1 4 】



50

【 0 0 6 9 】

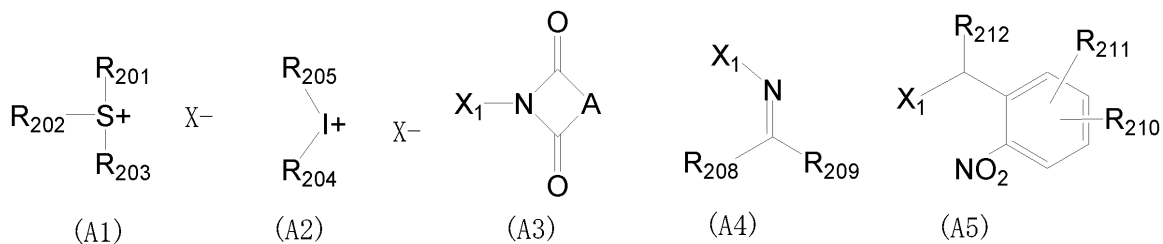
(A) 活性光線または放射線の照射により一般式 (X) で表されるスルホン酸を発生する化合物としては、一般式 (X) で表されるスルホン酸のスルホニウム塩化合物またはヨードニウム塩化合物から選ばれる 1 種、または一般式 (X) で表されるスルホン酸のエステル化合物から選ばれる 1 種が好ましく、更に好ましくは一般式 (A 1) ~ (5) のいずれかで表される化合物である。

【 0 0 7 0 】

活性光線または放射線の照射により一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸を発生する化合物としては、例えば、一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸のスルホニウム塩化合物またはヨードニウム塩化合物又は一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸のエステル化合物を挙げることができ、好ましくは下記一般式 (A 1) 又は (A 2) で表される化合物において X - が一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸アニオンである化合物、または下記一般式 (A 3) ~ (A 5) で表される化合物において X₁ が一般式 (X a - 1) または (X b - 1) で表されるスルホン酸の - S O₃H の水素原子がとれて 1 価の基として結合した化合物を挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

【 化 1 5 】



【 0 0 7 2 】

上記一般式 (A 1) において、 R₂₀₁、 R₂₀₂ 及び R₂₀₃ は、各々独立に有機基を表す。 X⁻ は一般式 (X) のスルホン酸の - S O₃H の水素原子がとれたスルホン酸アニオンを表す。

R₂₀₁、 R₂₀₂ 及び R₂₀₃ としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0 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、アミド結合又は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。

R₂₀₁、 R₂₀₂ 及び R₂₀₃ としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (A 1 a)、 (A 1 b)、及び (A 1 c) における対応する基を挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

尚、一般式 (A 1) 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 (A 1) で表される化合物の R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の少なくともひとつが、一般式 (A 1) 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。

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

【 0 0 7 4 】

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

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

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、また、これらの化合物におけるアルキル基がシクロアルキル基である化合物を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

【0075】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有してもよい置換基としては、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、フェニルチオ基などを挙げることができる。また、各基におけるアリール環、シクロ環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基(例えば炭素数1～15)を挙げることができる。

【0076】

好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、アリール基については、さらに置換基としてアルキル基(例えば炭素数1～15)を挙げることができる。また、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。

【0077】

次に、化合物(A1b)について説明する。

化合物(A1b)は、式(A1)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基(置換アルキル基として特にアルコキシカルボニルメチル基)、シクロアルキル基、鎖中に2重結合を有していてもよい直鎖、分岐、環状オキソアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～20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)である。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0078】

$R_{201} \sim R_{203}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状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。

$R_{201} \sim R_{203}$ の置換アルキル基としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての各基は、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、ニトロ基等によって置換されていてもよい。

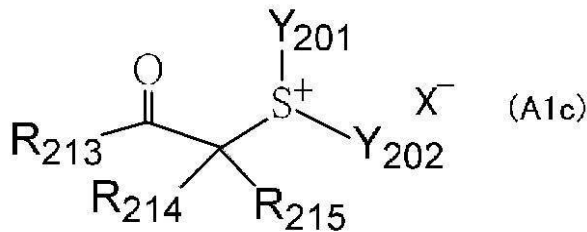
$R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

【0079】

化合物(A1c)とは、以下の一般式(A1c)で表される化合物であり、アリールアシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0080】

【化16】



【0081】

R_{213} はアリール基を表し、置換基を有していてもよく、好ましくはフェニル基又はナフチル基である。 R_{213} のアリール基が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基が挙げられる。

R_{214} 及び R_{215} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Y_{201} 及び Y_{202} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はビニル基を表す。

【0082】

R_{213} と R_{214} は結合して環構造を形成しても良く、 R_{214} と R_{215} は結合して環構造を形成しても良く、 Y_{201} と Y_{202} は、それぞれ結合して環構造を形成しても良い。これらの環構造は、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。

Y_{201} 及び Y_{202} としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、アルキレン鎖中にオキシ基を有していてもよく、炭素数1～20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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基）が好ましい。

置換基を有するアルキル基としては、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基を挙げることができ、オキシ基を有するアルキル基としては、2-オキソアルキル基を挙げることができる。

【0083】

2-オキソアルキル基は、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アルキル基におけるアルコキシカルボニル基については、炭素数2～20アルコキシカルボニル基が好ましい。

【0084】

Y_{201} 及び Y_{202} としてのシクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基（例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基）が好ましく、上記アルキル基と同様に、置換基を有していてもよく、アルキレン鎖中にオキシ基を有していてもよい。

【0085】

Y_{201} 及び Y_{202} としてのアリール基はフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好まし

10

20

30

40

50

くはフェニル基である。

【0086】

Y_{201} 及び Y_{202} 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。

【0087】

R_{214} 、 R_{215} 、 Y_{201} 及び Y_{202} としての各基は、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。また、各基におけるアリール環、シクロ環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基（例えば炭素数1～15）を挙げることができる。

10

【0088】

Y_{201} 及び Y_{202} 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4から16、更に好ましくは4から12のアルキル基又はシクロアルキル基である。

また、 R_{214} または R_{215} の少なくとも1つはアルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、更に好ましくは R_{214} 、 R_{215} の両方がアルキル基又はシクロアルキル基である。

【0089】

一般式(A2)中、 R_{204} 及び 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。

20

R_{204} 及び 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} 及び R_{205} として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。

【0090】

一般式(A3)中、

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。

X_1 は一般式(X)のスルホン酸の $-SO_3H$ の水素原子がとれて1価の基となったものを表す。

30

【0091】

式(A4)中、

R_{208} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{209} はアルキル基、シクロアルキル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表し、好ましくはハロゲン置換アルキル基もしくはシクロアルキル基、又はシアノ基である。

【0092】

R_{209} としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、アルキレン鎖中にオキシ基を有するオキシアルキル基であってもよい。

【0093】

式(A5)中、

R_{210} 及び R_{211} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシカルボニル基を表し、好ましくはハロゲン置換アルキル基もしくはシクロアルキル基、ニトロ基又はシアノ基である。

40

【0094】

R_{212} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

【0095】

上記一般式(A2)～(A5)における各基は、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

50

~ 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。また、各基におけるアリール環、シクロ環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基(例えば炭素数1~15)を挙げることができる。

【0096】

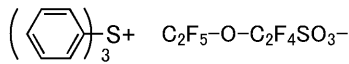
好ましくは、一般式(A1)で表される化合物であり、更に好ましくは一般式(A1a)~(A1c)で表される化合物である。

【0097】

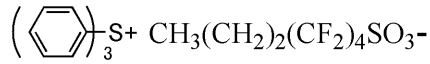
好ましい(A)成分の具体例を以下に挙げる。

【0098】

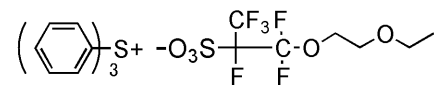
【化17】



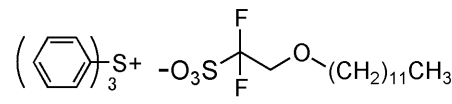
(A-1)



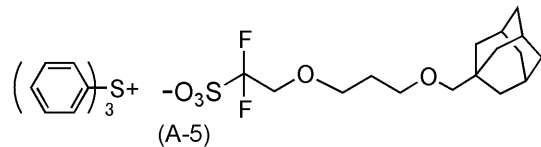
(A-2)



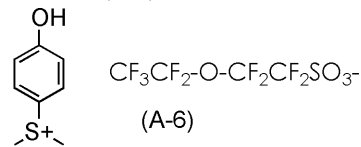
(A-3)



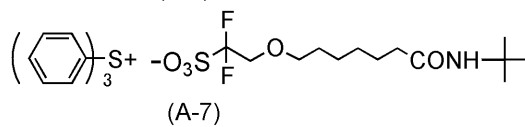
(A-4)



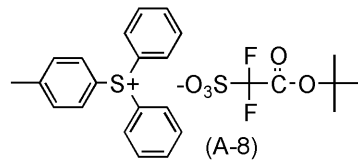
(A-5)



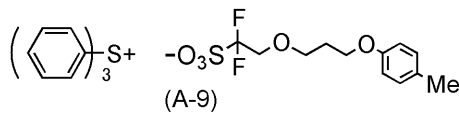
(A-6)



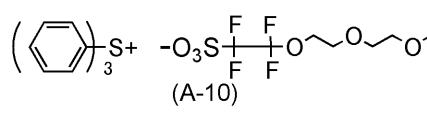
(A-7)



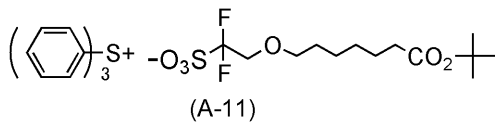
(A-8)



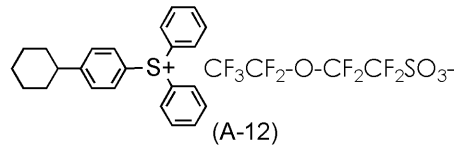
(A-9)



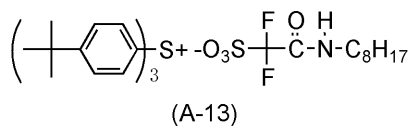
(A-10)



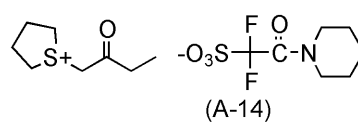
(A-11)



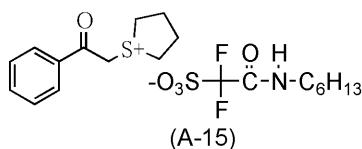
(A-12)



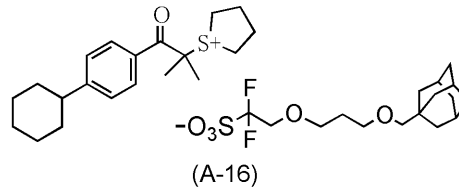
(A-13)



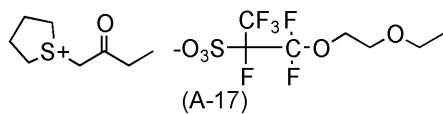
(A-14)



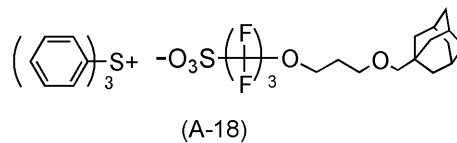
(A-15)



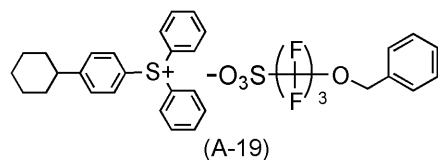
(A-16)



(A-17)



(A-18)



(A-19)

【0099】

10

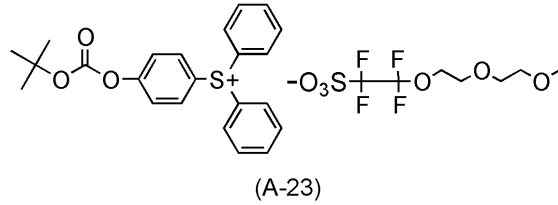
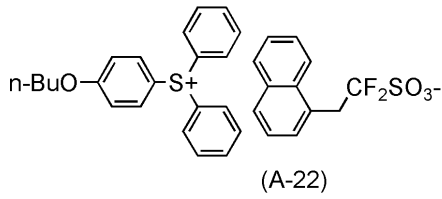
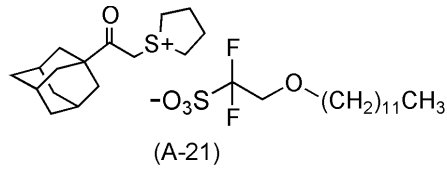
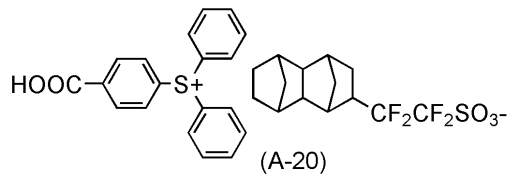
20

30

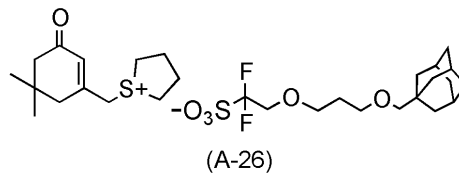
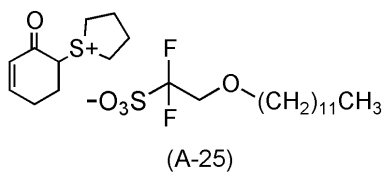
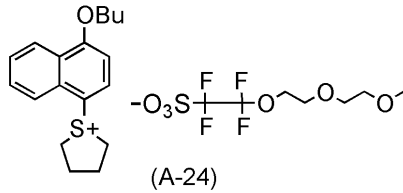
40

50

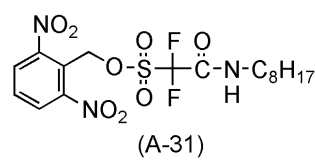
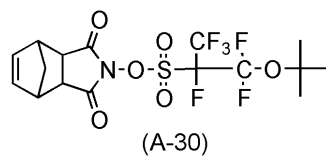
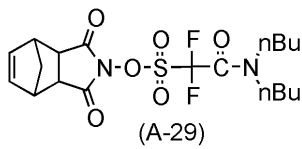
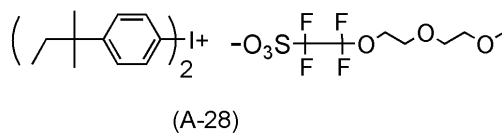
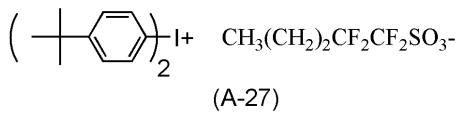
【化18】



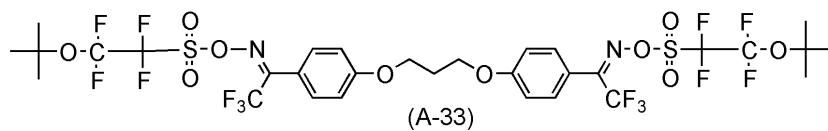
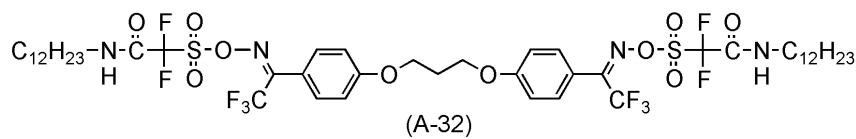
10



20



30



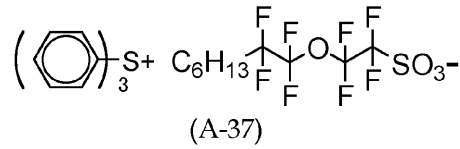
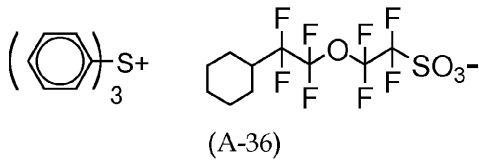
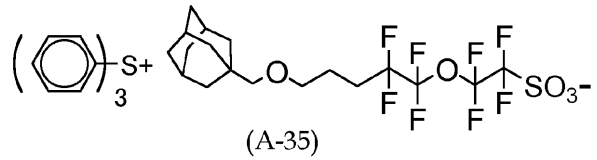
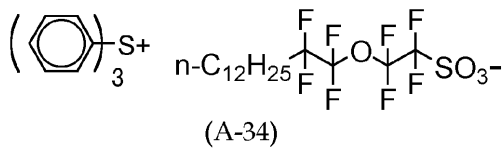
【0100】

より好ましい(A)成分を以下に挙げる。

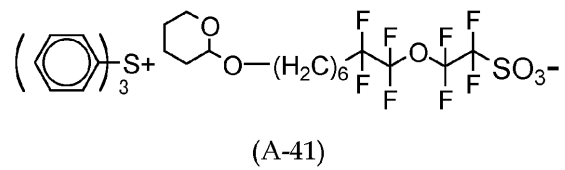
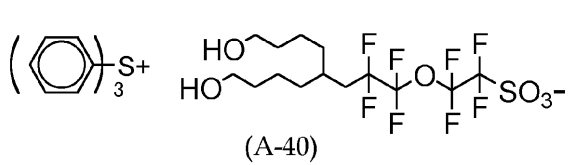
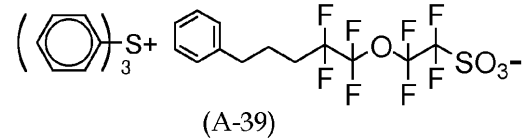
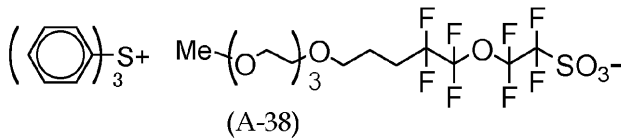
【0101】

40

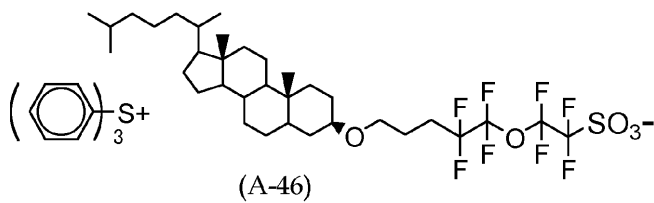
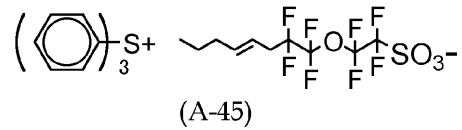
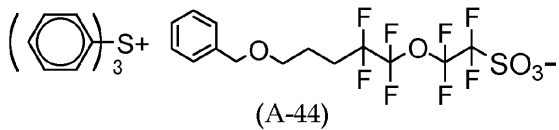
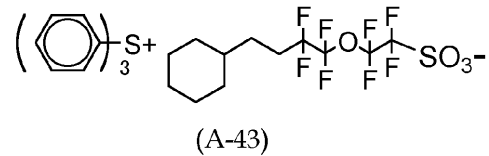
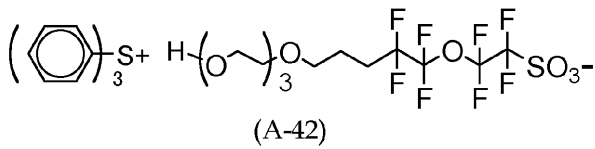
【化 1 9】



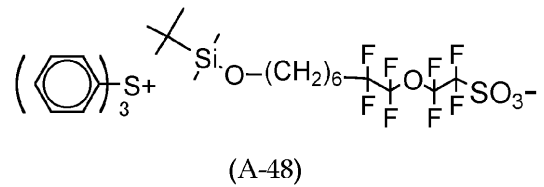
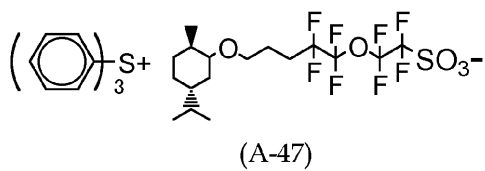
10



20



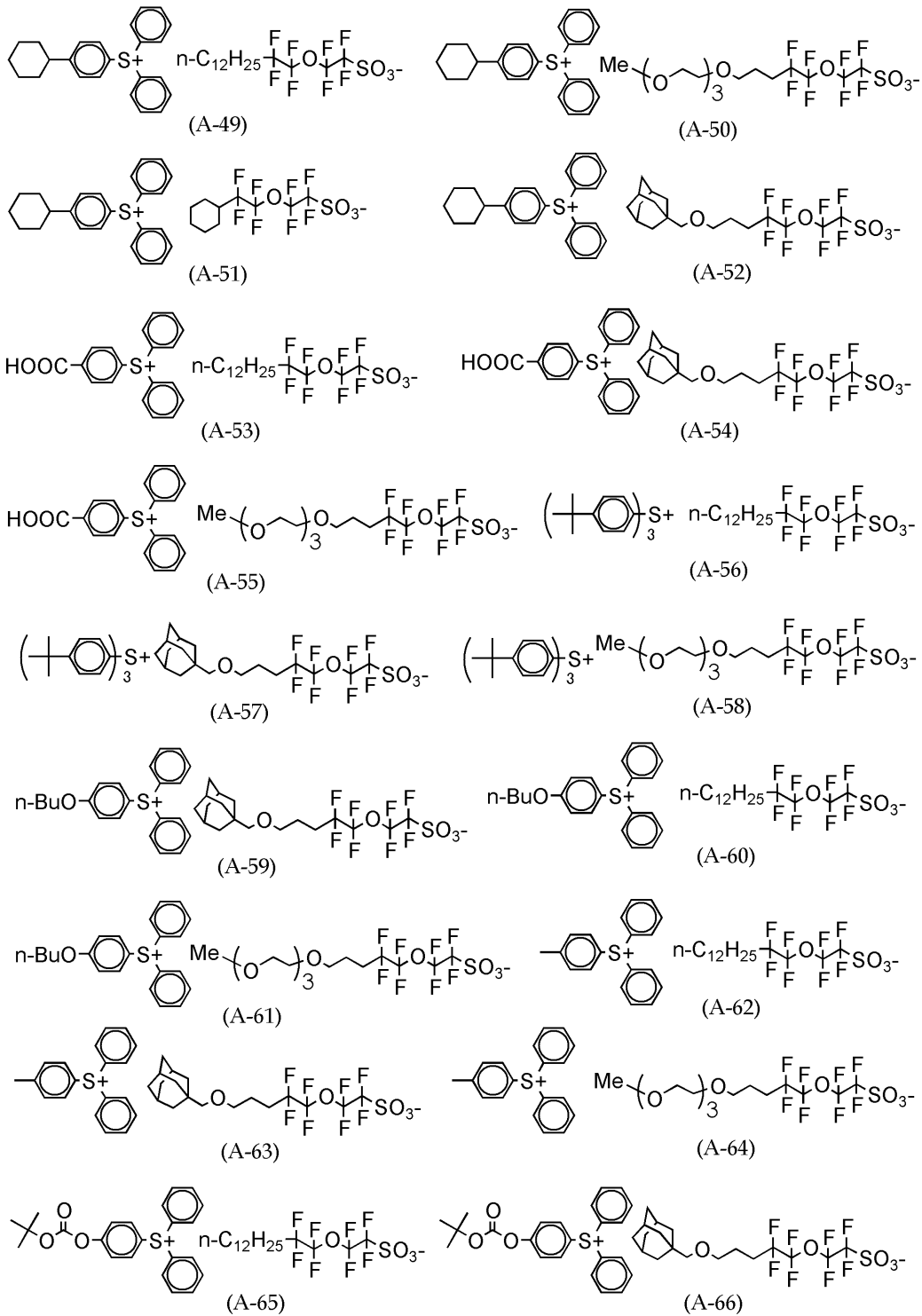
30



40

【 0 1 0 2 】

【化 2 0】



【 0 1 0 3】

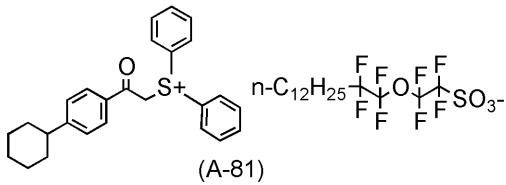
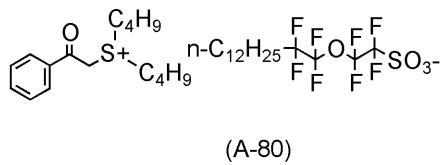
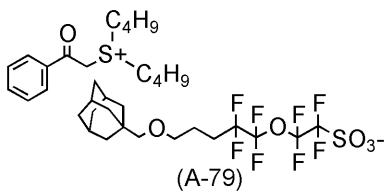
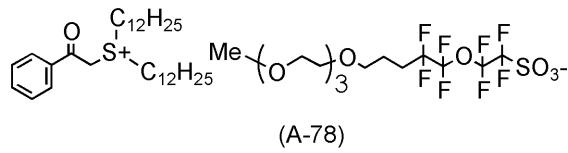
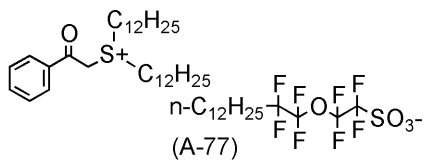
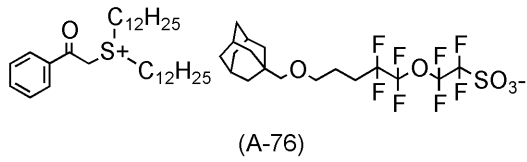
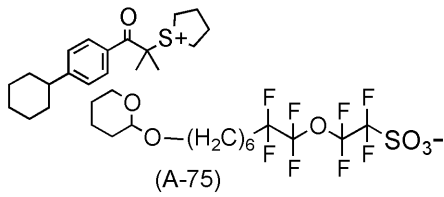
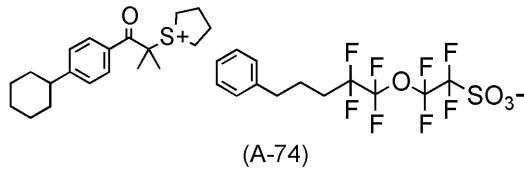
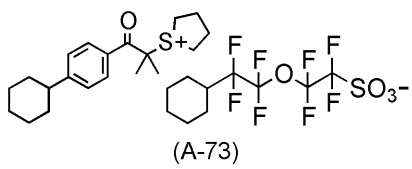
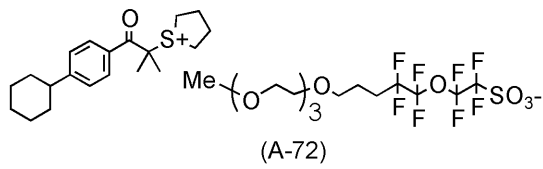
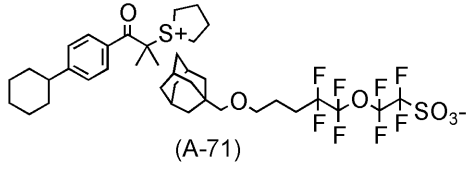
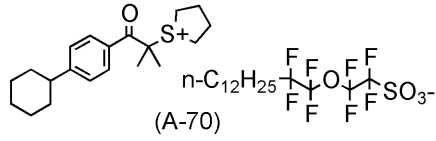
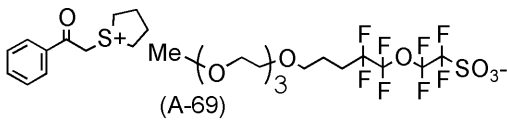
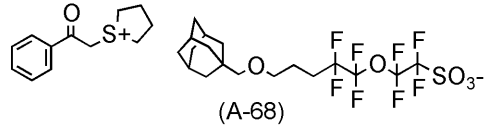
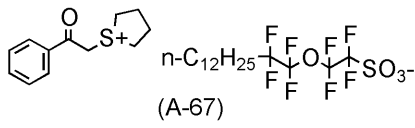
10

20

30

40

【化 2 1】



【 0 1 0 4】

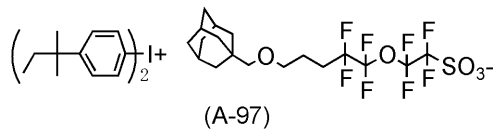
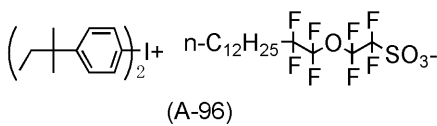
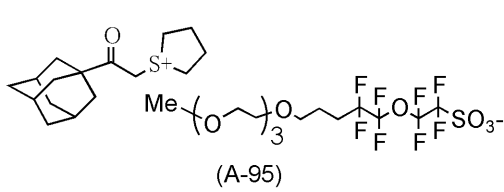
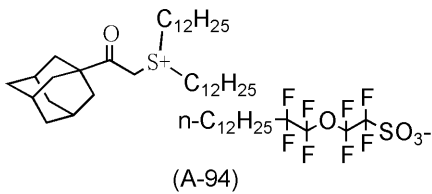
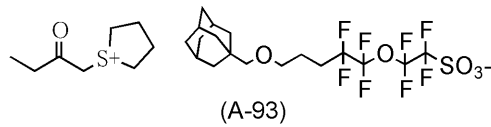
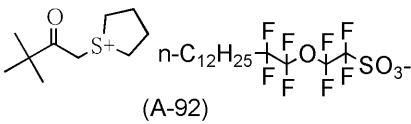
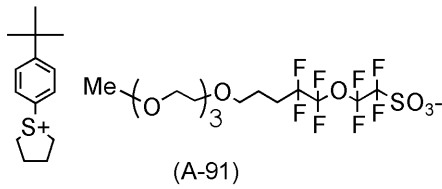
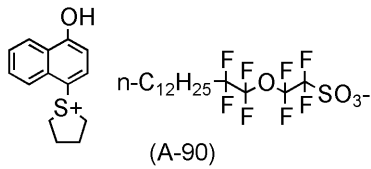
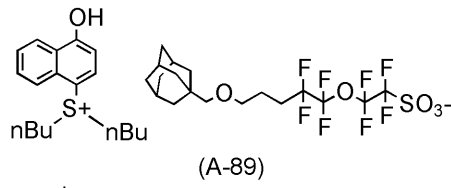
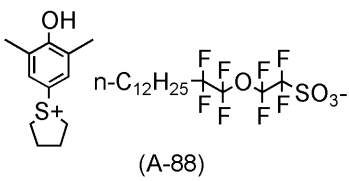
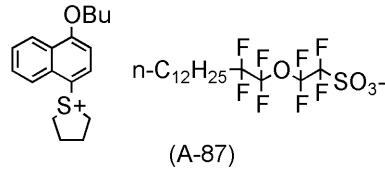
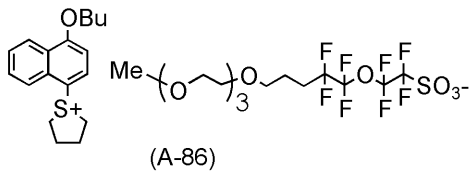
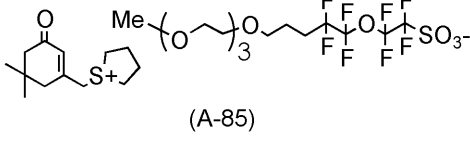
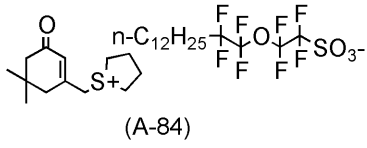
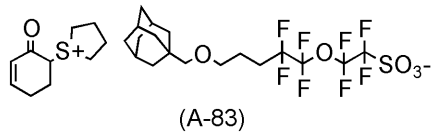
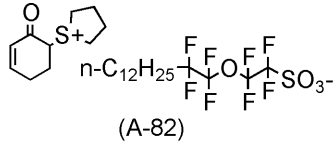
10

20

30

40

【化 2 2】



【 0 1 0 5 】

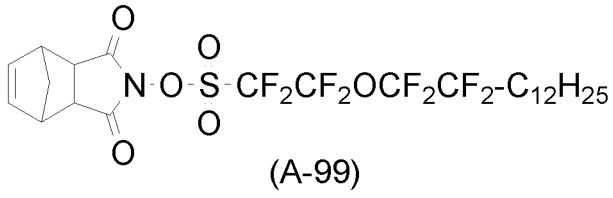
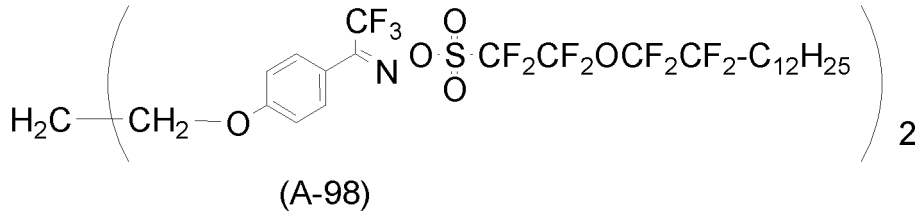
10

20

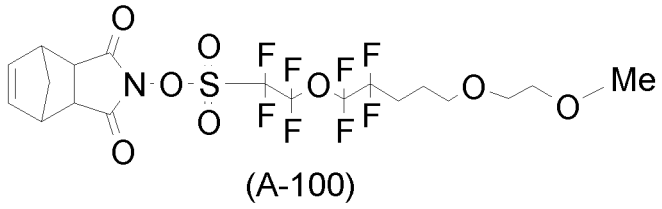
30

40

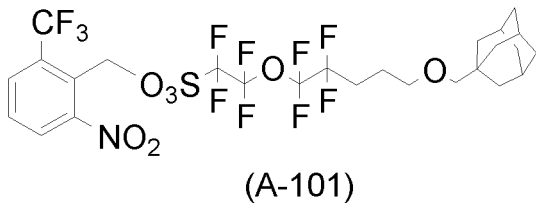
【化 2 3】



10

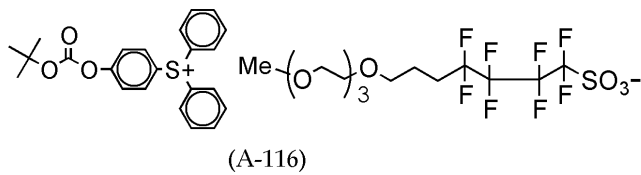
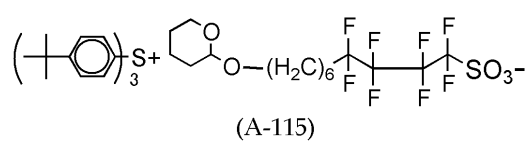
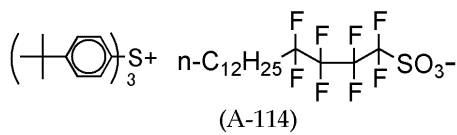
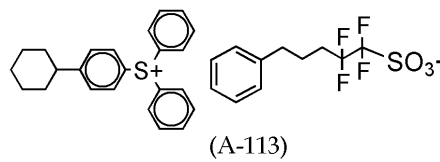
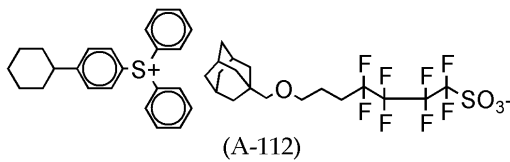
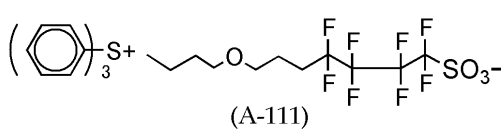
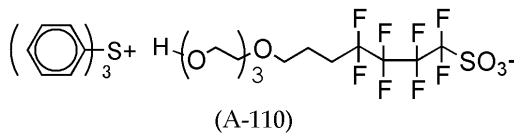
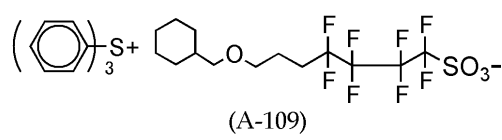
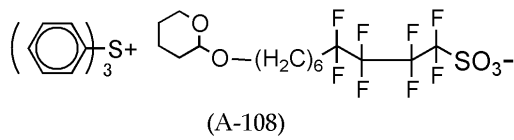
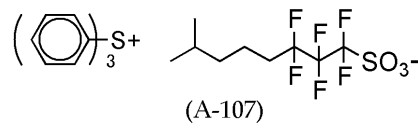
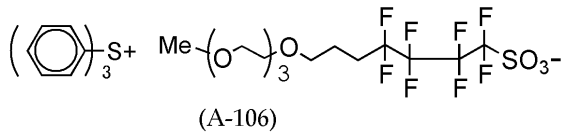
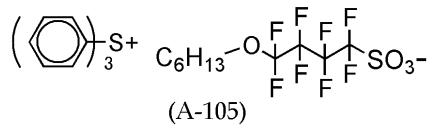
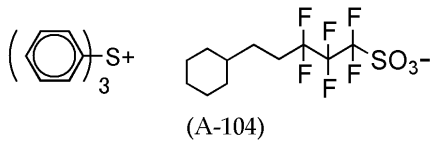
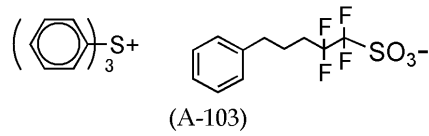
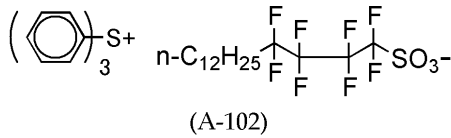


20



【 0 1 0 6】

【化 2 4】



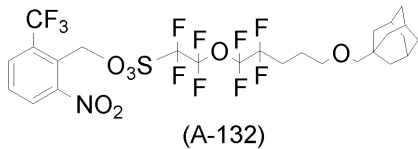
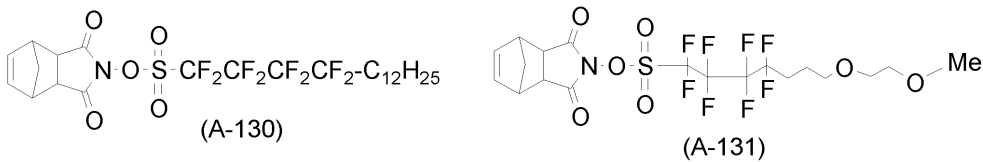
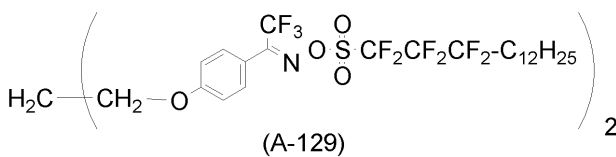
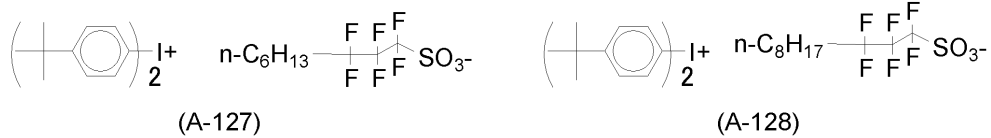
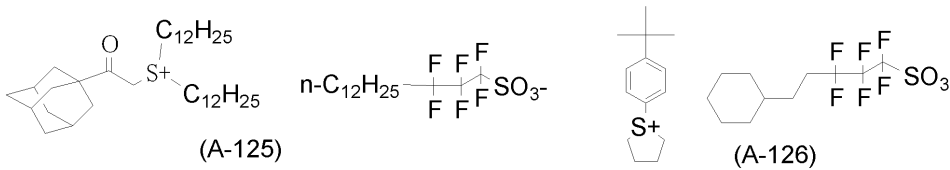
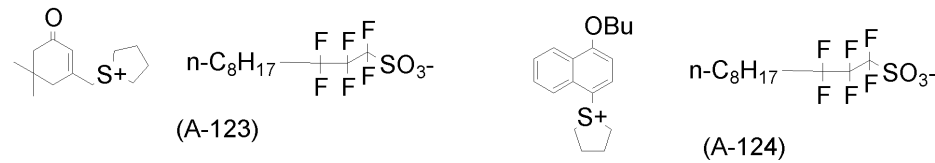
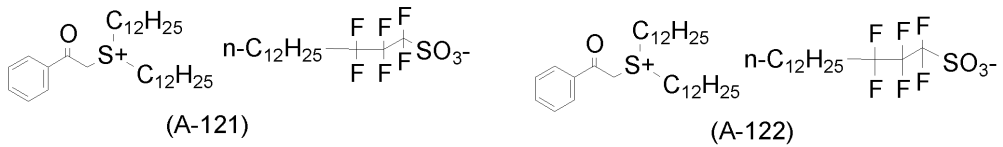
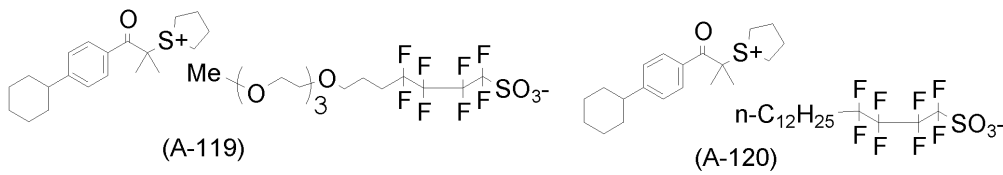
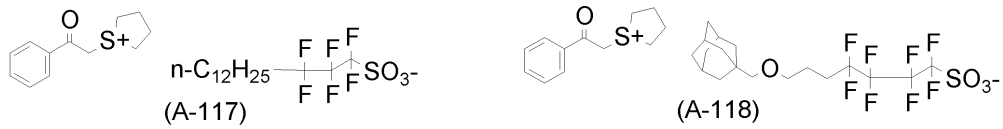
【 0 1 0 7 】

10

20

30

【化 2 5】



【 0 1 0 8 】

(A) 成分の化合物は一般式 (X) で表されるスルホン酸の誘導体を合成した後、オニウムハライドあるいはオニウムカルボキシレートなどと塩交換あるいは水酸基含有化合物とエステル化することによって合成できる。一般式 (X) で表されるスルホン酸の誘導体は、例えばTetrahedron Vol.50, No.35, (1994), p10459などに記載の方法を用いヨウ素置換スルホン酸誘導体とオレフィン化合物をパラジウム化合物または3級ホスフィン化合物またはヒドロサルファイト塩またはパーオキソ硫酸塩などを用いてラジカルカップリングし、必要に応じて亜鉛、テトラフェニルジシラン、トリブチルチンヒドريدなどで還元することにより合成することができる。

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

50

(A)成分の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

(A)成分の化合物の本発明の感光性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

【0110】

(併用酸発生剤)

本発明においては、(A)成分以外に、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を更に併用してもよい。

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

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。

【0114】

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

【0115】

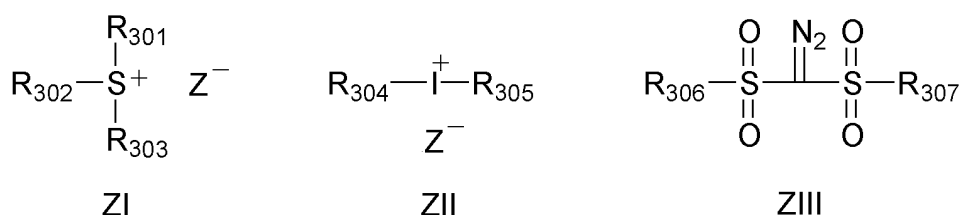
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0116】

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

【0117】

【化26】



【0118】

上記一般式(ZI)において、R₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃は、各々独立に有機基を表す。R₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃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、R₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に

10

20

30

40

50

酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。

R_{301} 、 R_{302} 及び R_{303} の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【0119】

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

【0120】

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

【0121】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【0122】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0123】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル部位はアルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

【0124】

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0125】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

【0126】

このような置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

【0127】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル部位としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びシクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0128】

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

【0129】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～

10

20

30

40

50

12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0130】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリアルカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基及びアラ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、アリアルスルホン酸アニオンにおける同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0131】

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

10

【0132】

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

【0133】

20

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

【0134】

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

30

【0135】

R₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃としての有機基の具体例としては、後述する化合物(Z1-1)、(Z1-2)、(Z1-3)における対応する基を挙げることができる。

【0136】

尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物のR₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物のR₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃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。

40

【0137】

更に好ましい(ZI)成分として、以下に説明する化合物(Z1-1)、(Z1-2)、及び(Z1-3)を挙げることができる。

【0138】

化合物(Z1-1)は、上記一般式(ZI)のR₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃の少なくともひとつがアリアル基である、アリアルスルホニウム化合物、即ち、アリアルスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0139】

アリアルスルホニウム化合物は、R₃₀₁、R₃₀₂及びR₃₀₃の全てがアリアル基でもよいし、R₂₀₁~R₂₀₃の一部がアリアル基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよ

50

い。

【0140】

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

【0141】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0142】

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

【0143】

$R_{301} \sim R_{303}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～14)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{301} \sim R_{303}$ 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、 $R_{301} \sim R_{303}$ 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。

【0144】

次に、化合物(Z1-2)について説明する。

化合物(Z1-2)は、式(ZI)における $R_{301} \sim R_{303}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

【0145】

$R_{301} \sim R_{303}$ 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。

【0146】

$R_{301} \sim R_{303}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

【0147】

$R_{301} \sim R_{303}$ 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、ノルボルニル基)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。

【0148】

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。

【0149】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

【0150】

$R_{301} \sim R_{303}$ 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。

【0151】

$R_{301} \sim R_{303}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{301} \sim R_{303}$ 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。

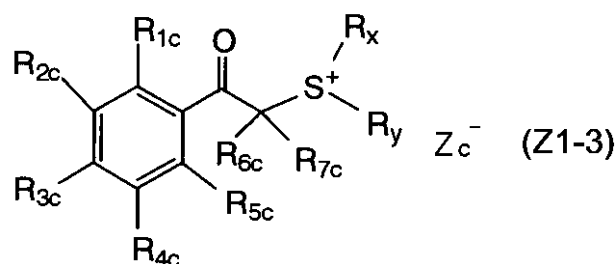
10

【0152】

化合物（Z1-3）とは、以下の一般式（Z1-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0153】

【化27】



20

【0154】

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

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

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

30

【0155】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

【0156】

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

【0157】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）

40

シクロアルキル基としては、例えば炭素数 3 ~ 8 個の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

【0158】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

50

【 0 1 5 9 】

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

【 0 1 6 0 】

R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基と同様のものを挙げることができ、2 - オキソアルキル基、2 - オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【 0 1 6 1 】

2 - オキソアルキル基及び 2 - オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の 2 位に $> C=O$ を有する基を挙げるができる。

【 0 1 6 2 】

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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げるができる。

【 0 1 6 3 】

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げるができる。

【 0 1 6 4 】

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。

【 0 1 6 5 】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{304} \sim R_{307}$ 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。

【 0 1 6 6 】

$R_{304} \sim R_{307}$ 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。

【 0 1 6 7 】

$R_{304} \sim R_{307}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3 ~ 10 の環状アルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げるができる。

【 0 1 6 8 】

$R_{304} \sim R_{307}$ 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。

【 0 1 6 9 】

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

【 0 1 7 0 】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の内为好ましい化合物として、更に、下記一般式 (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。

【 0 1 7 1 】

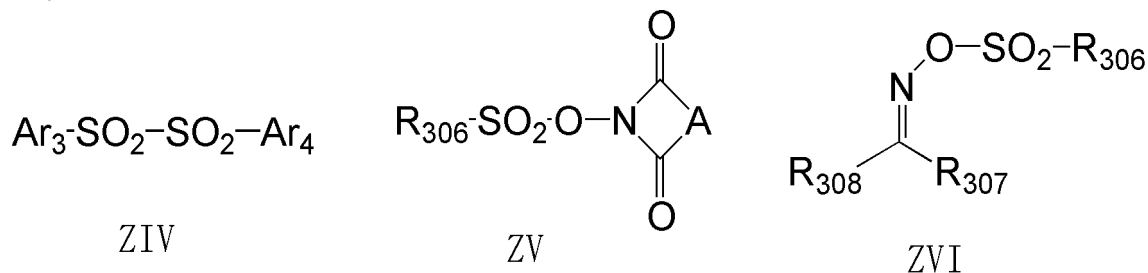
10

20

30

40

【化 2 8】



【0172】

一般式(ZIV)~(ZVI)中、Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

10

【0173】

R₃₀₆、R₃₀₇及びR₃₀₈は、アルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0174】

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

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

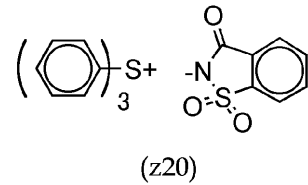
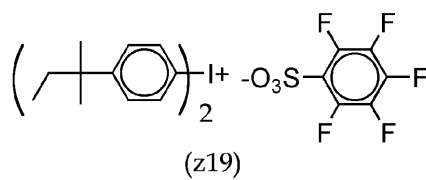
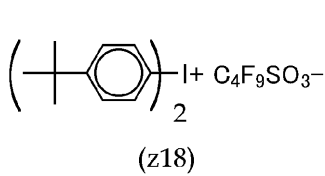
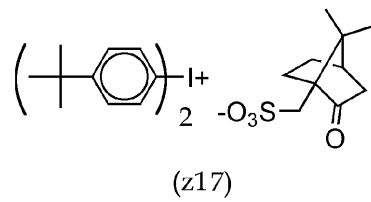
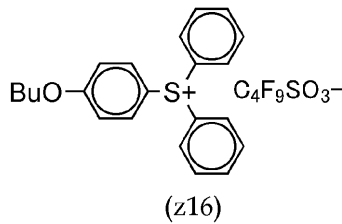
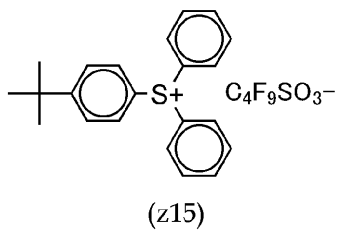
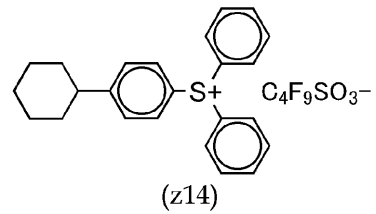
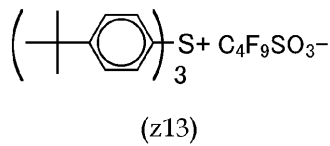
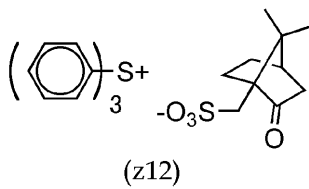
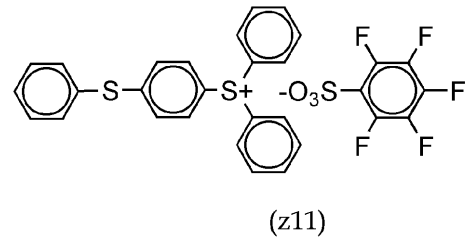
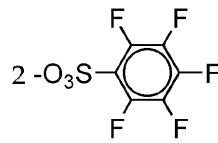
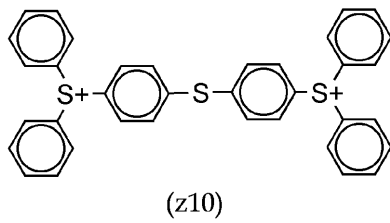
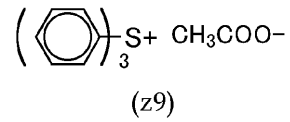
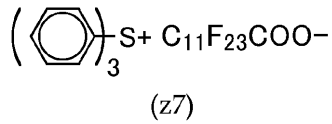
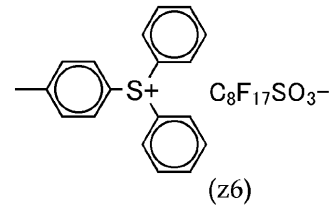
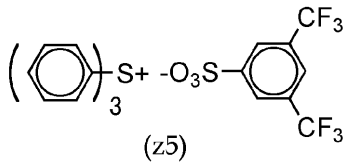
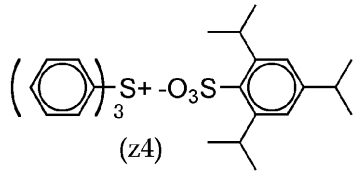
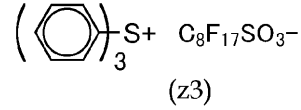
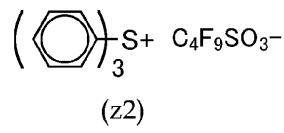
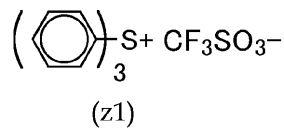
20

【0175】

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

【0176】

【化 2 9】



【 0 1 7 7 】

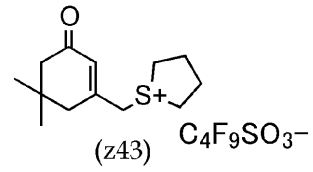
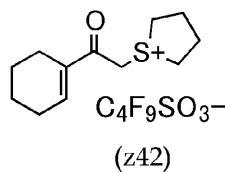
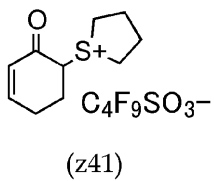
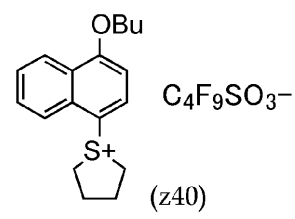
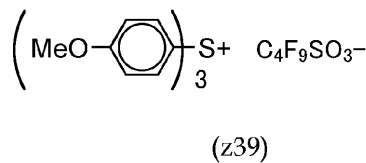
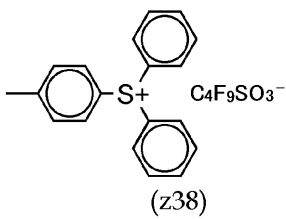
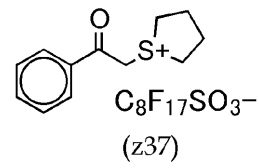
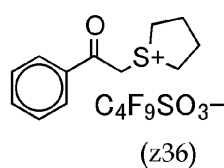
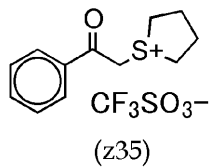
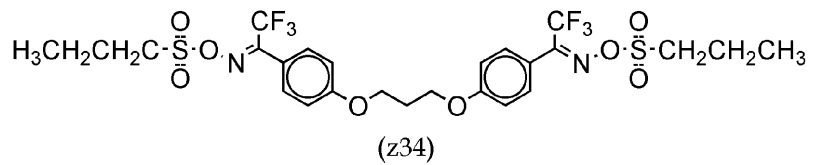
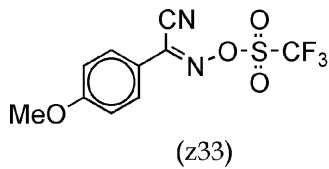
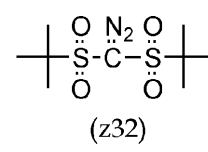
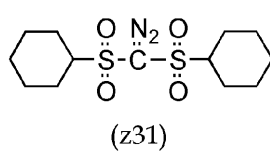
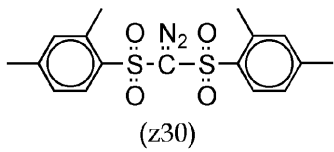
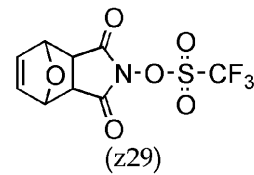
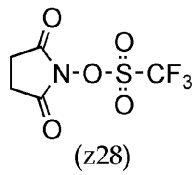
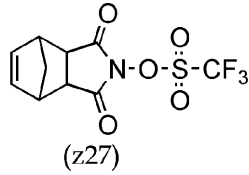
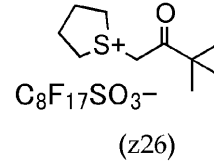
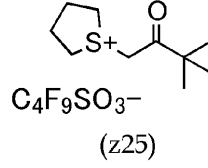
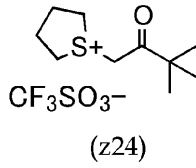
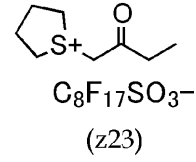
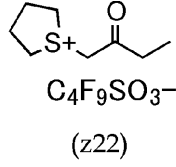
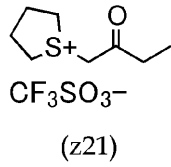
10

20

30

40

【化30】



【0178】

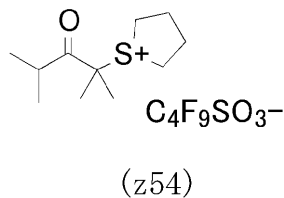
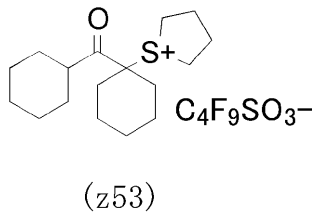
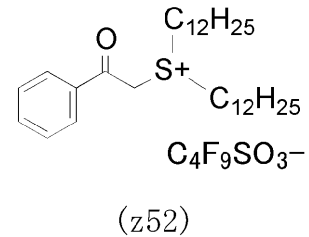
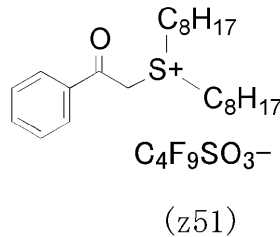
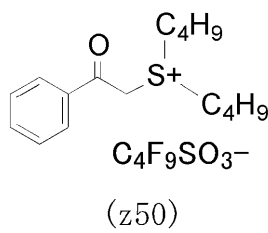
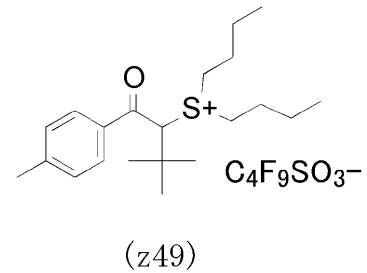
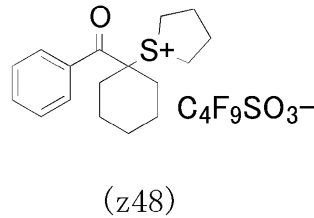
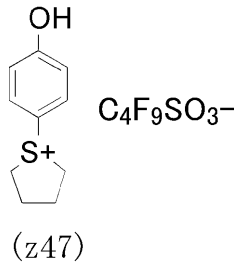
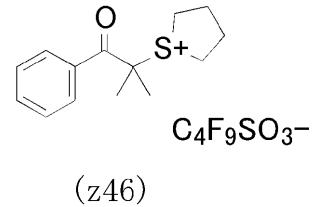
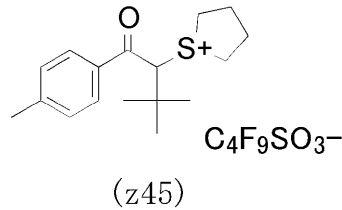
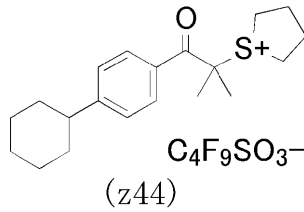
10

20

30

40

【化31】



【0179】

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

本発明のポジ型感光性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0180】

酸で分解し得る基として好ましい基は、-COOH基、-OH基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は3級エステル基である。

【0181】

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

【0182】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。

【0183】

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲ

10

20

30

40

50

ンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、
 -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

【0184】

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

【0185】

本発明に用いられる(B)成分は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に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。

【0186】

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

- p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
- p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
- p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
- 4-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、
- p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、
- m-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、
- o-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、
- p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、
- クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、
- 4-t-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、
- ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、
- p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、
- p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、
- t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、
- スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、
- p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、
- スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、
- p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、
- スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、
- p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、
- t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、
- p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、
- p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルメチ

10

20

30

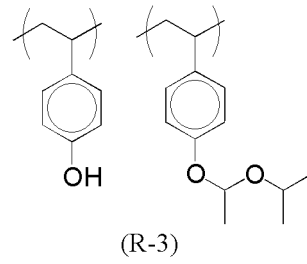
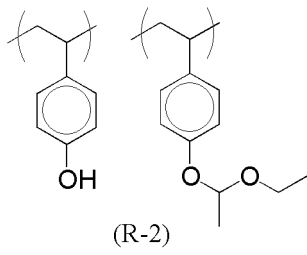
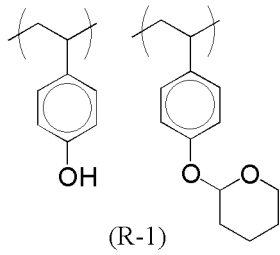
40

50

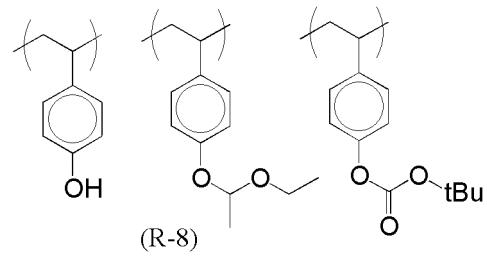
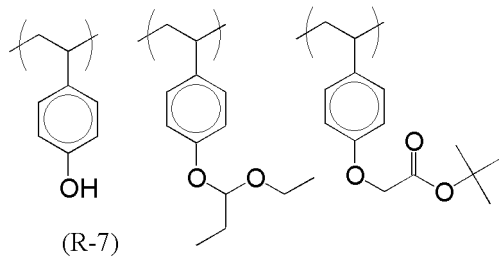
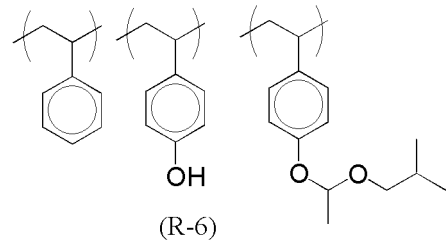
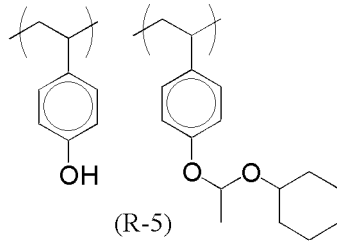
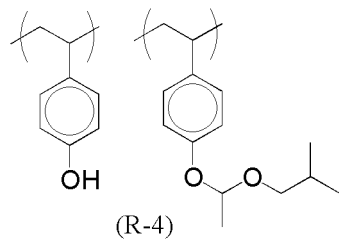
ルオキシ) スチレン共重合体、

【 0 1 8 7 】

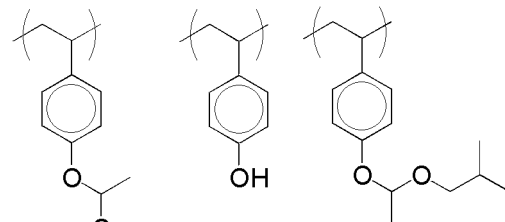
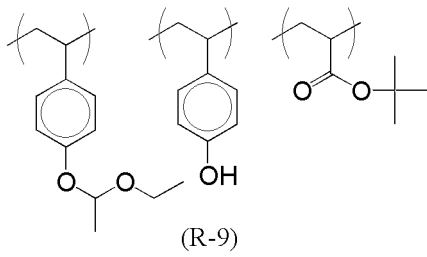
【 化 3 2 】



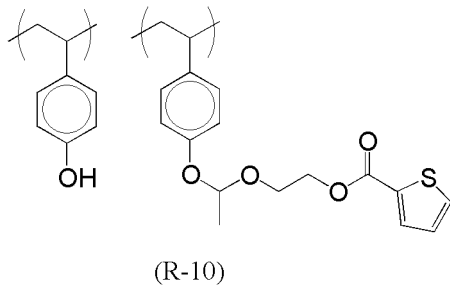
10



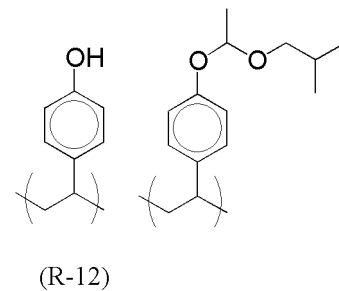
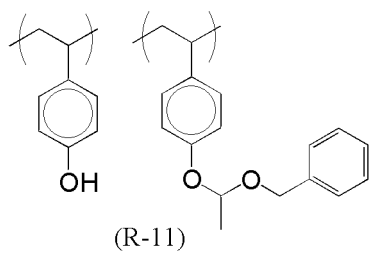
20



30



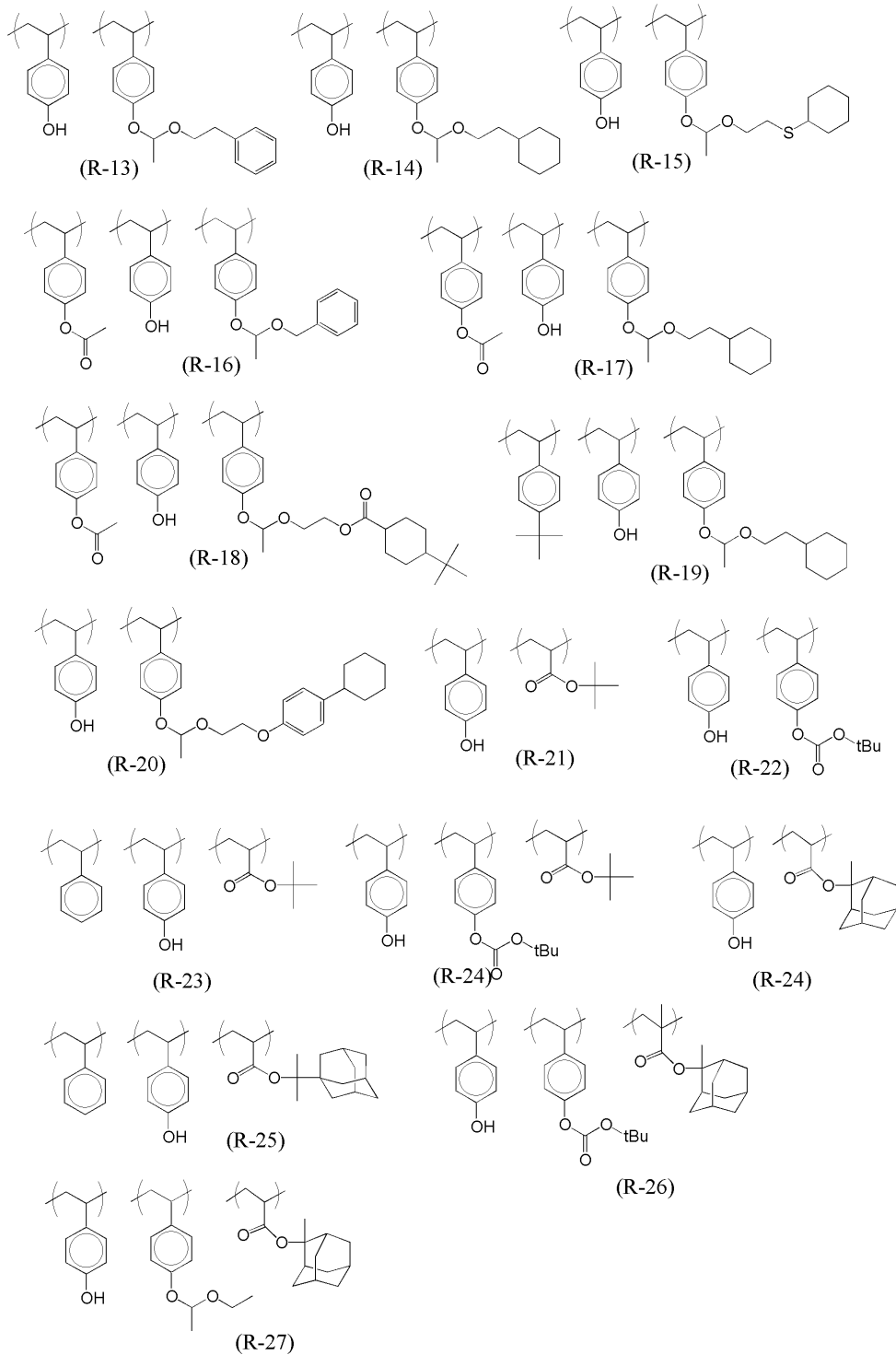
40



(R-12)

【 0 1 8 8 】

【化 3 3】



10

20

30

【 0 1 8 9 】

上記具体例において、t B u は t - ブチル基を表す。

【 0 1 9 0 】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数 (B) と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基の数 (S) をもって、 $B / (B + S)$ で表される。酸で分解し得る基の含有率は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 7、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 4 0 である。

【 0 1 9 1 】

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

40

50

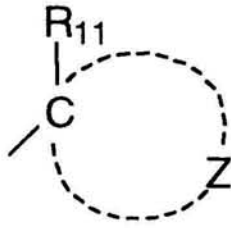
A r F 光への透明性の点から芳香族基を有さないことが好ましい。

【 0 1 9 2 】

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

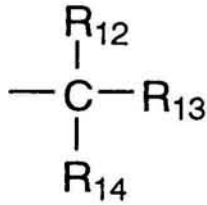
【 0 1 9 3 】

【化 3 4】

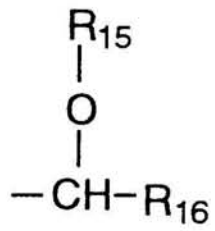


(pI)

10

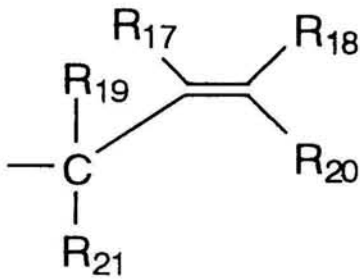


(pII)



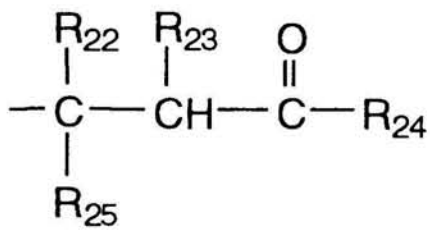
(pIII)

20



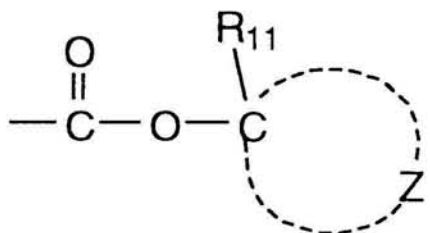
(pIV)

30



(pV)

40



(pVI)

【 0 1 9 4】

50

(式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

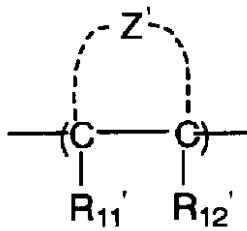
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0195】

【化35】



(II-AB)

【0196】

式(II-AB)中:

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

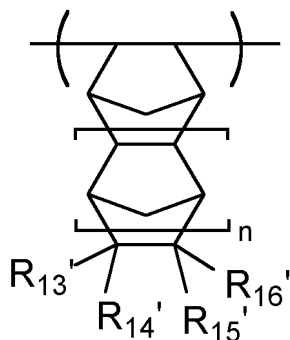
Z' は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0197】

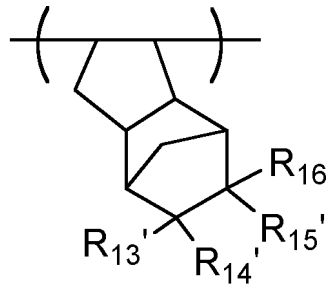
また、上記一般式(II-AB)は、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることが更に好ましい。

【0198】

【化36】



(II-A)



(II-B)

【0199】

式(II-A)、(II-B)中:

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-C$

10

20

30

40

50

OR₅、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R₁₇'、アルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、R₅は、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NH₂SO₂-又は-NH₂SO₂NH-を表す。

A'は単結合又は2価の連結基を表す。

また、R₁₃'~R₁₆'のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0又は1を表す。

R₁₇'は、-COOH、-COOR₅、-CN、水酸基、アルコキシ基、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆又は下記の-Y基を表す。

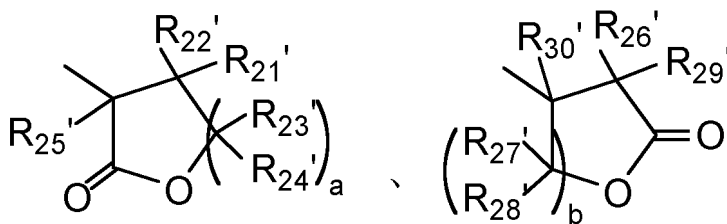
R₆は、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

【0200】

-Y基；

【0201】

【化37】



10

20

【0202】

(-Y基中、R₂₁'~R₃₀'は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。a, bは1又は2を表す。)

【0203】

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

30

【0204】

また、上記各アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0205】

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

40

【0206】

脂環式炭化水素基の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0207】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ア

50

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

【0208】

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

10

【0209】

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

【0210】

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

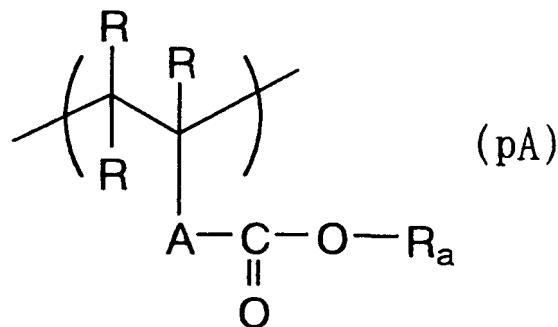
【0211】

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

20

【0212】

【化38】



30

【0213】

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

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

R_aは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

40

【0214】

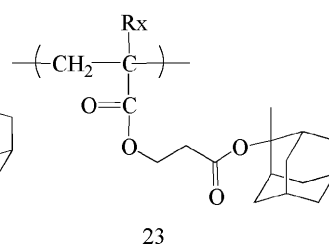
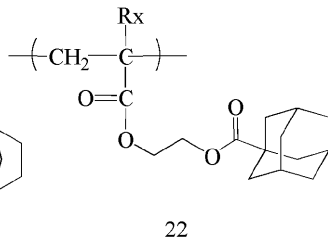
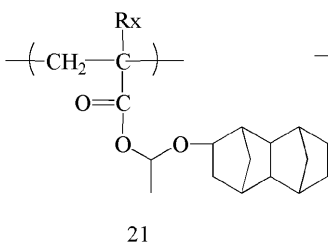
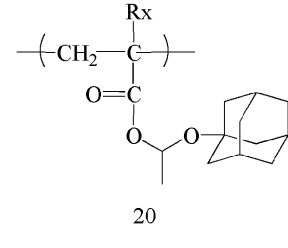
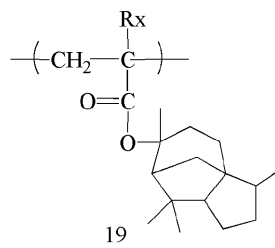
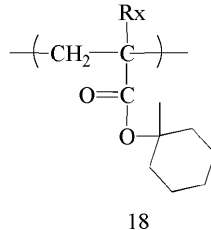
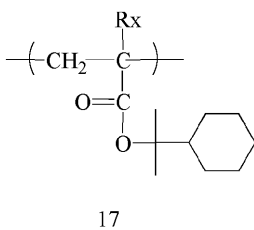
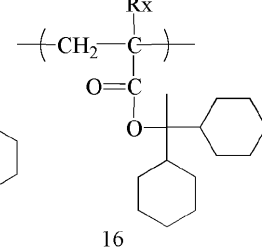
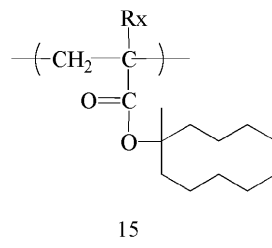
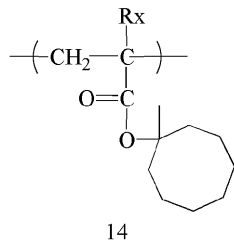
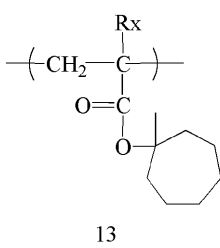
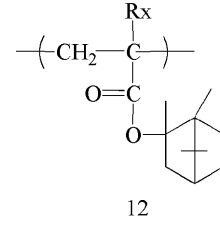
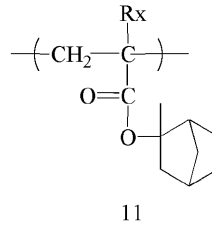
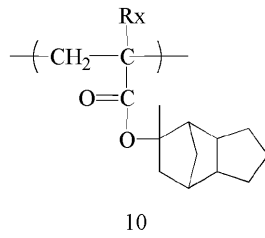
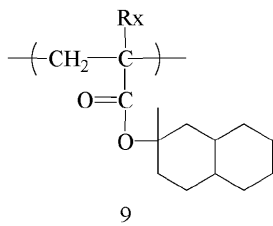
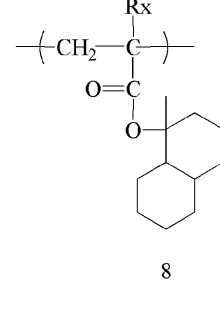
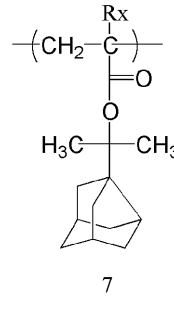
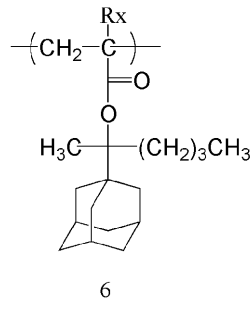
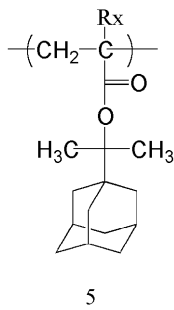
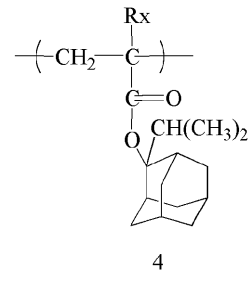
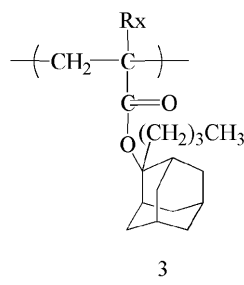
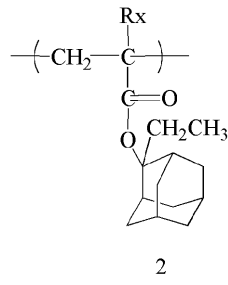
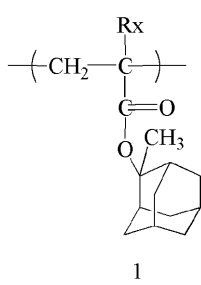
一般式(pA)で表される繰り返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位である。

【0215】

以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【0216】

【化 3 9】

(式中 R x は H、C H₃ 又は C F₃)

【 0 2 1 7】

上記一般式 (II-AB) において、R₁₁'、R₁₂'は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。

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

10

20

30

40

50

団を表す。

【0218】

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

【0219】

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

【0220】

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

10

【0221】

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

20

【0222】

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

【0223】

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

【0224】

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

【0225】

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

30

【0226】

酸分解性基の構造としては、-C(=O)- X_1 - R_0 で表される。

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

40

【0227】

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

【0228】

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

50

【0229】

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

【0230】

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

10

【0231】

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

【0232】

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

20

【0233】

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0234】

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

【0235】

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

30

【0236】

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

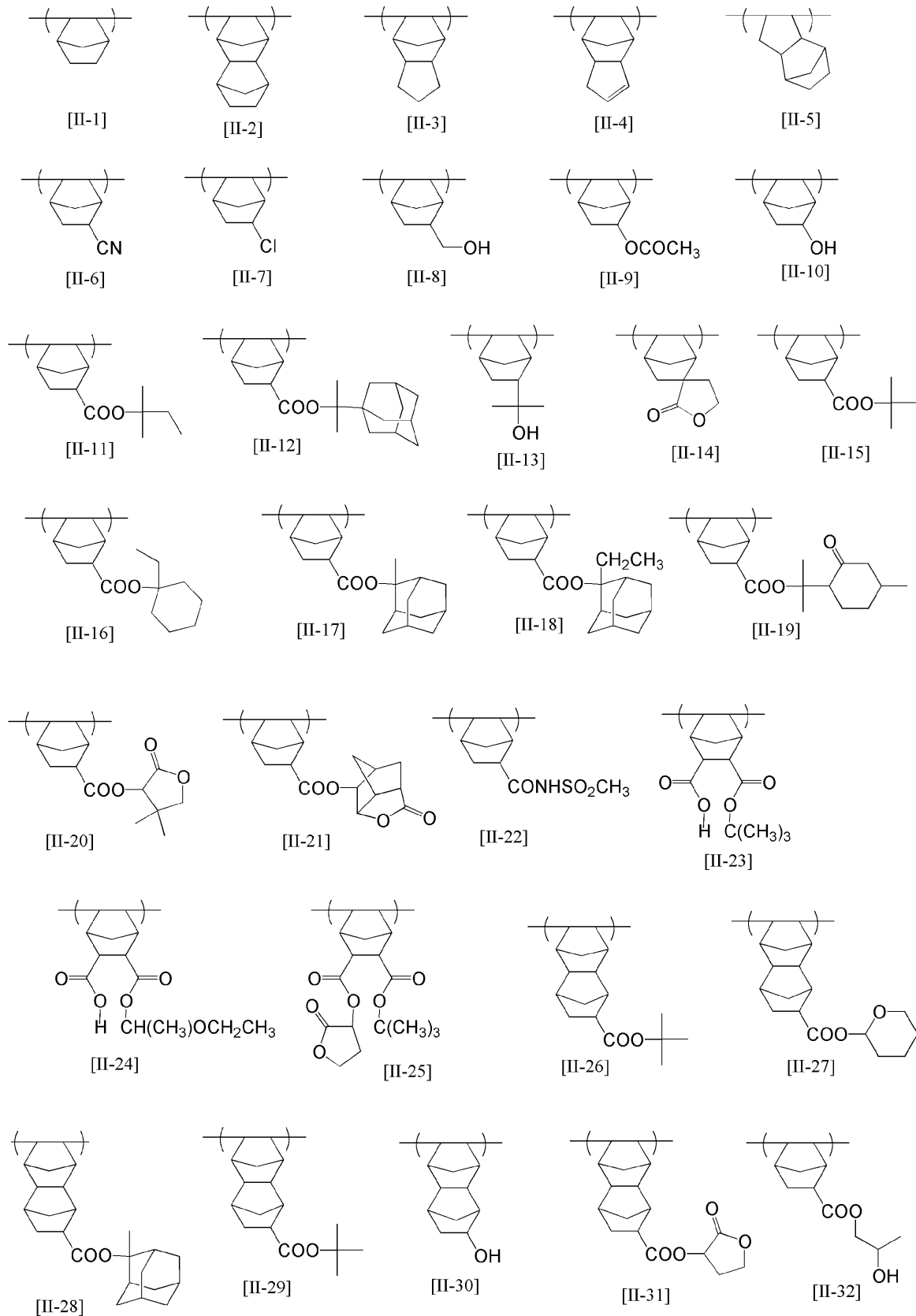
【0237】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の実例として次のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

40

【0238】

【化 4 0】



10

20

30

40

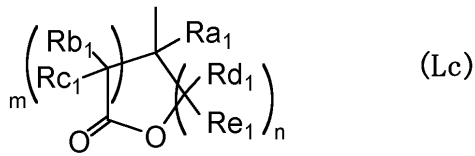
【 0 2 3 9】

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

【 0 2 4 0】

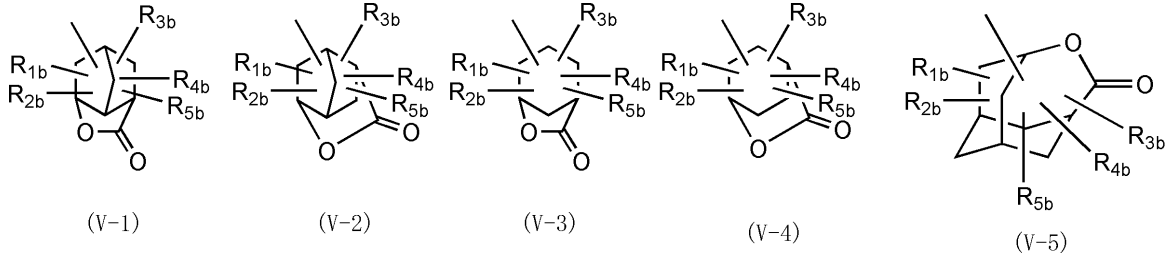
50

【化41】



【0241】

【化42】



10

【0242】

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

20

【0243】

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

【0244】

一般式(Lc)に於ける R_{a1} ~ R_{e1} のアルキル基及び一般式(V-1)~(V-5)に於ける R_{1b} ~ R_{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

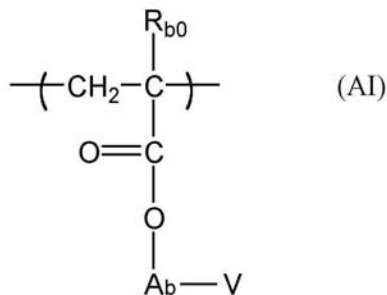
30

【0245】

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

【0246】

【化43】



40

【0247】

50

一般式 (A I) 中、R_{b0}は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

【 0 2 4 8 】

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

【 0 2 4 9 】

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

【 0 2 5 0 】

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

10

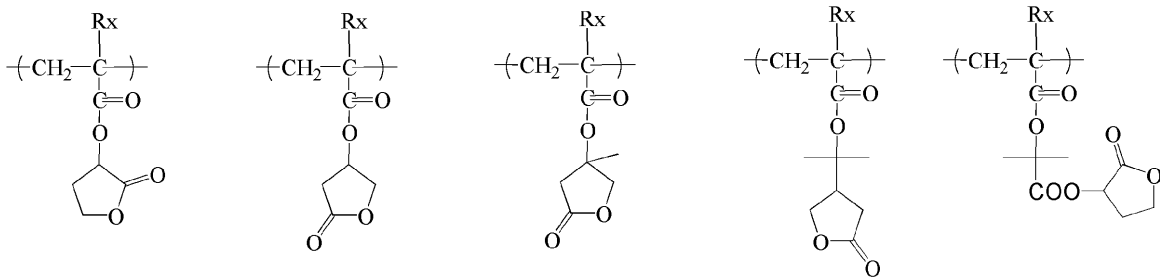
【 0 2 5 1 】

以下に、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明がこれに限定されるものではない。

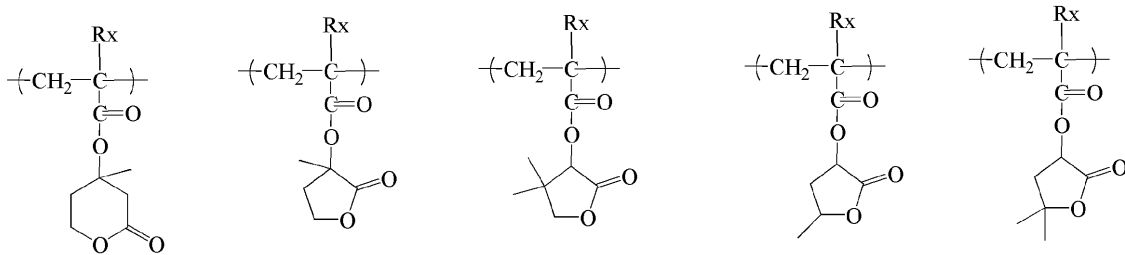
【 0 2 5 2 】

【 化 4 4 】

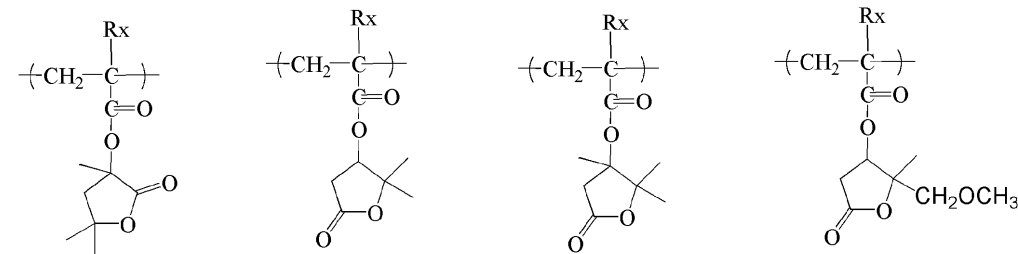
(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)



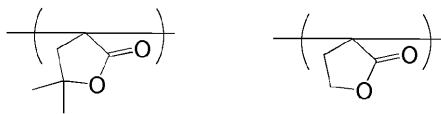
20



30



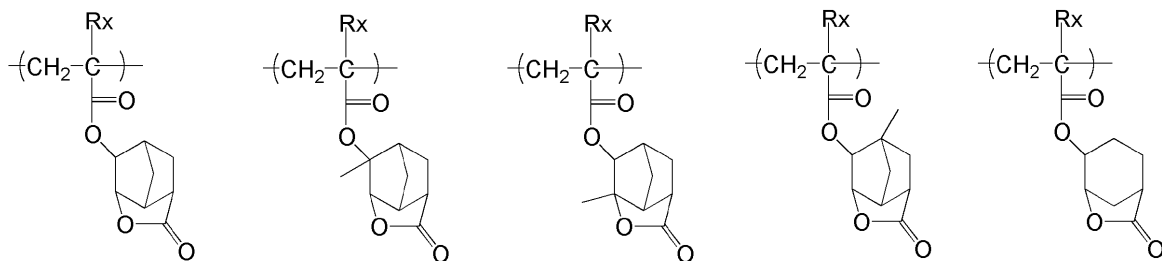
40



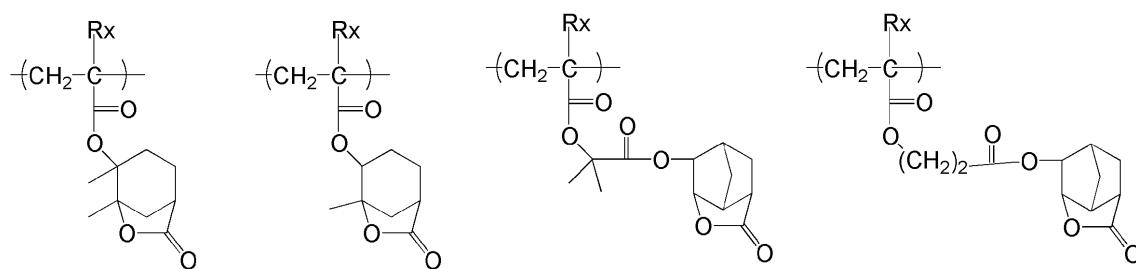
【 0 2 5 3 】

【化45】

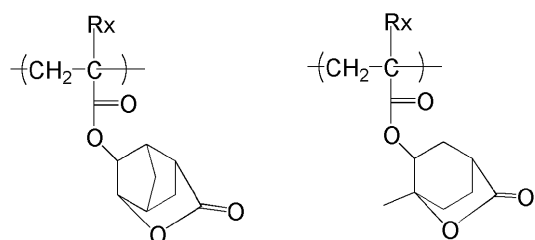
(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)



10



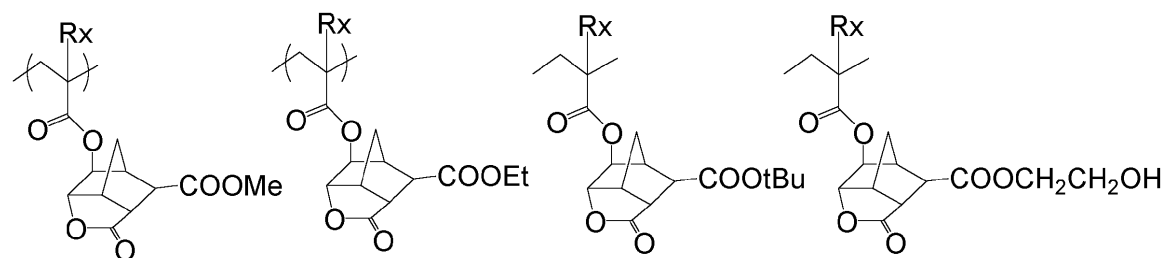
20



30

【0254】

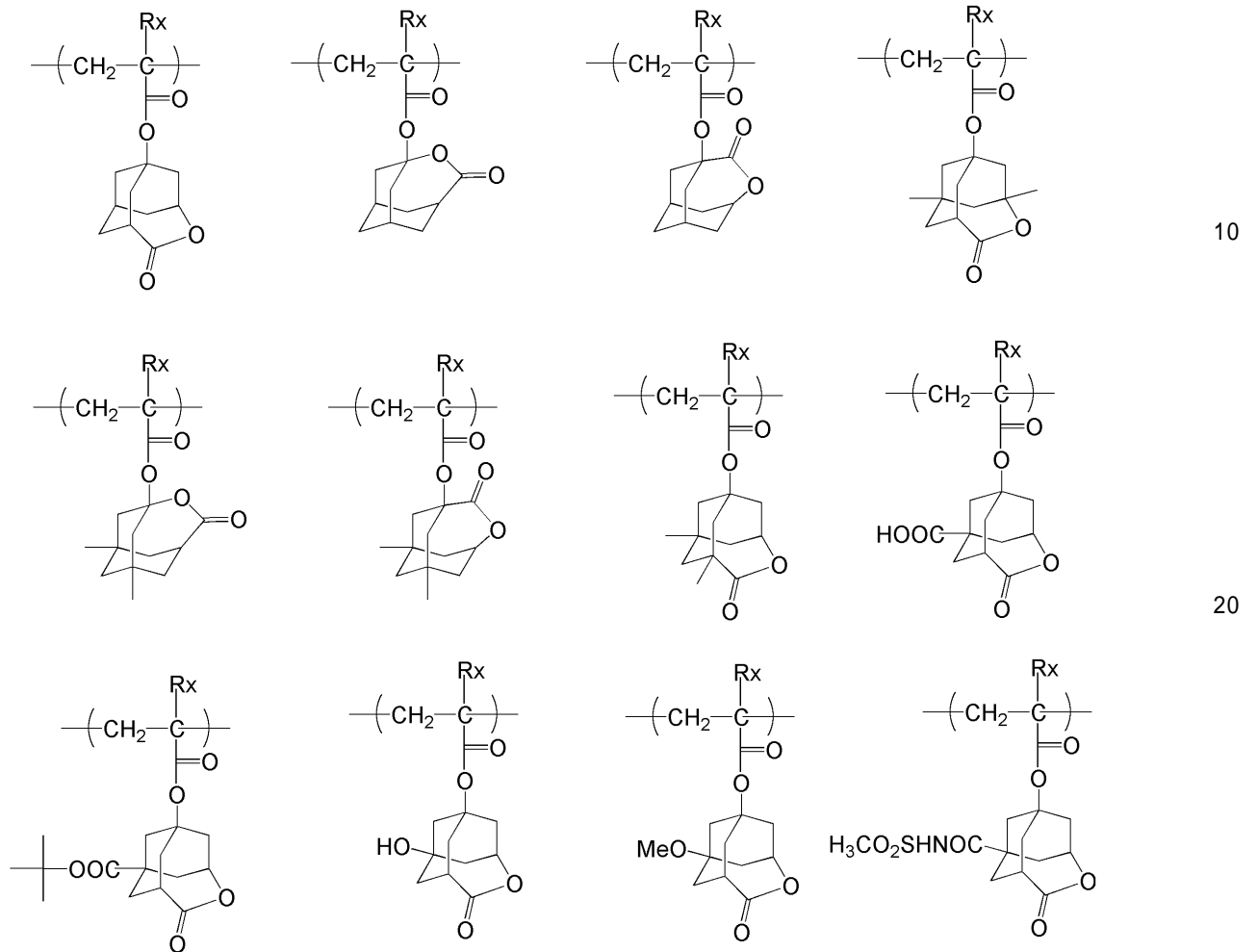
【化46】



【0255】

40

【化47】

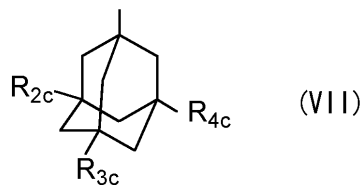
(式中R_xはH、CH₃又はCF₃)

【0256】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0257】

【化48】



【0258】

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

【0259】

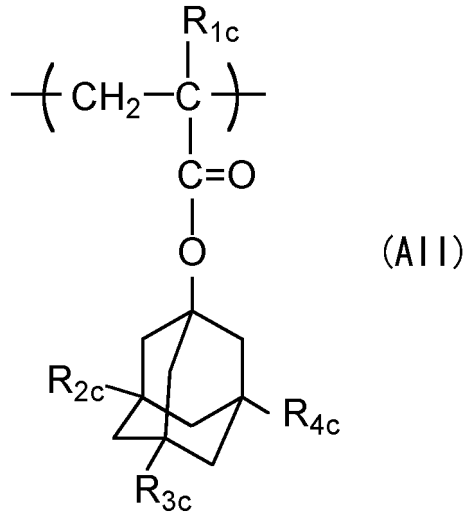
一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0260】

一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(VII)で表される基を有するもの(例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式(VII)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0261】

【化49】



10

20

【0262】

一般式(AII)中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち二つが水酸基であるものが好ましい。

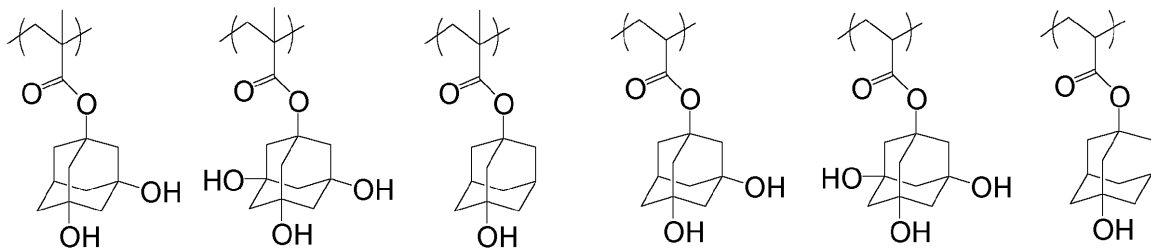
【0263】

以下に、一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

30

【0264】

【化50】



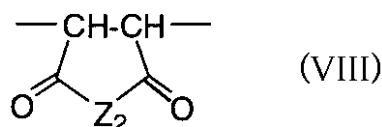
【0265】

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

40

【0266】

【化51】



【0267】

50

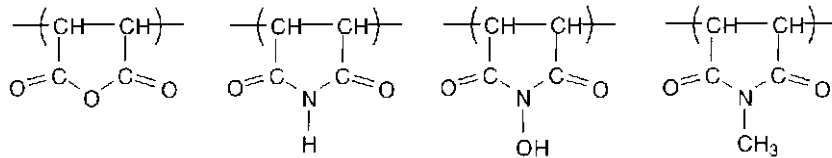
上記一般式(VIII)に於いて、 Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

【0268】

上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0269】

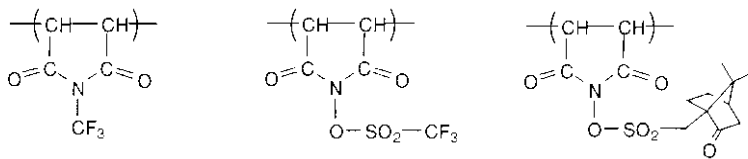
【化52】



10

【0270】

【化53】



20

【0271】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0272】

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

30

【0273】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性(ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

【0274】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0275】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0276】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定さ

50

れる。

【0277】

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

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

(2) 一般式(II-AB)で表される繰り返し単位を含有するもの(主鎖型)

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

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

10

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

【0278】

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

【0279】

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

20

【0280】

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

【0281】

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

30

【0282】

また、本発明において使用する酸分解性樹脂は、水酸基を2つ以上有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0283】

水酸基を2つ以上有する繰り返し単位としては、特に限定されないが、炭素数5~30の単環または多環の環状炭化水素基に水酸基が2つ以上置換した構造を含有する繰り返し単位が好ましく、より好ましくは多環の環状炭化水素基に水酸基が2つ以上置換した構造を含有する繰り返し単位である。

水酸基が置換した環状炭化水素基としてはシクロペンタン、シクロヘキサンなどの単環の環状炭化水素基、ノルボルナン、アダマンタンなどのビスシクロ、トリシクロまたはテトラシクロ構造を有する多環の環状炭化水素基が挙げられる。

40

2つ以上存在する水酸基の相互の置換位置はいずれのものでもよいが、1,2-または1,3-ジオール構造の位置に置換したものが好ましい。

水酸基を2つ以上有する繰り返し単位として、例えば、前述の一般式(AII)で表される繰り返し単位において、R₂c~R₄cの内の少なくとも二つが水酸基である繰り返し単位を挙げることができる。

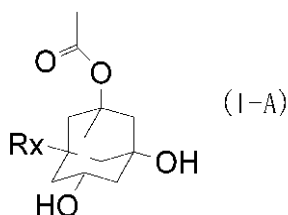
【0284】

特に、水酸基を2つ以上有する繰り返し単位として、式(I-A)の構造を含有する繰り返し単位が好ましい。

50

【 0 2 8 5 】

【 化 5 4 】



【 0 2 8 6 】

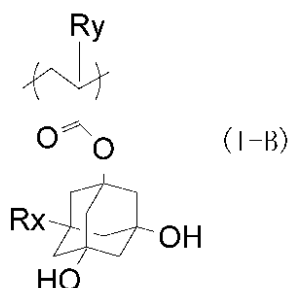
R x は、水酸基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

【 0 2 8 7 】

式 (I - A) の構造を含有する繰り返し単位として、式 (I - B) で表される繰り返し単位が好ましい。

【 0 2 8 8 】

【 化 5 5 】



【 0 2 8 9 】

R x は、水酸基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R y は、水素原子、アルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基を表す。

【 0 2 9 0 】

R x 及び R y としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 5、より好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。

R x としてのアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 5、より好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えば、メトキシ基、エトキシ基を挙げることができる。

R x としてのアルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 6、より好ましくは炭素数 2 ~ 4、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基を挙げることができる。

R y としてのフロロアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 5、より好ましくは炭素数 1 ~ 3、例えば、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基を挙げることができる。

置換基としては、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5) などを挙げることができる。

【 0 2 9 1 】

R x は水酸基が好ましい。

【 0 2 9 2 】

以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 2 9 3 】

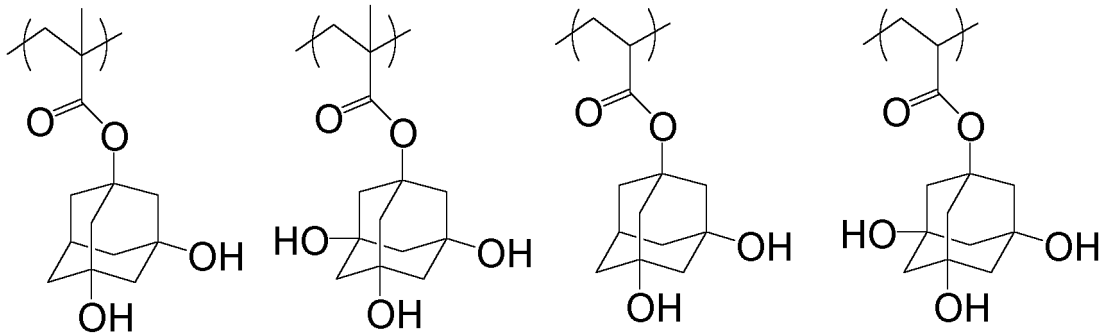
10

20

30

40

【化56】



10

【0294】

また、酸分解性樹脂は、メタクリル酸エステルまたはメタクリル酸に由来する繰り返し単位を少なくとも1種とアクリル酸エステルまたはアクリル酸に由来する繰り返し単位を少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

なお、これらの繰り返し単位は、酸分解性樹脂が含有する繰り返し単位であれば、いかなる繰り返し単位であってもよく、上述の酸分解性基を有する繰り返し単位、水酸基を2つ以上有する繰り返し単位、ラクトン構造を有する繰り返し単位、環状炭化水素構造を有する繰り返し単位であってもよいし、その他の繰り返し単位であってもよい。

アクリル酸エステルまたはアクリル酸に由来する繰り返し単位とアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルまたはメタクリル酸に由来する繰り返し単位の比率（モル比）は、通常10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20、更に好ましくは30/70～70/30、最も好ましくは40/60～60/40である。

20

【0295】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

30

【0296】

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

【0297】

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

40

【0298】

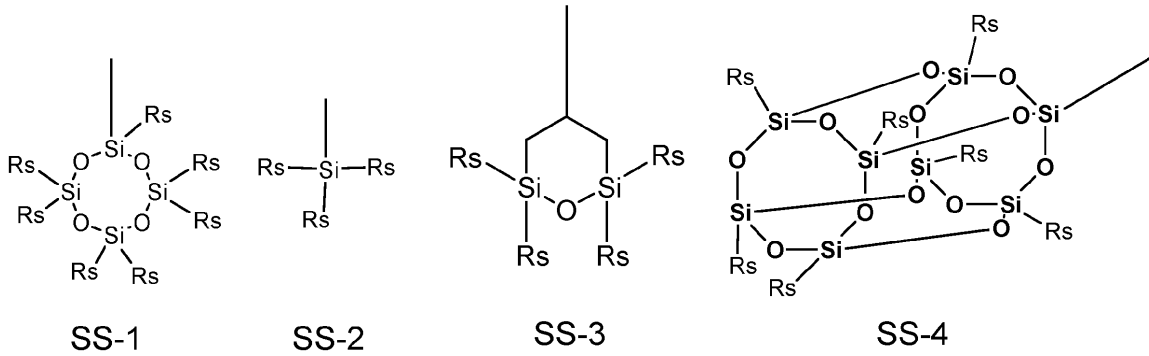
シリコン原子を有する樹脂としてはトリアルキルシリル構造、単環または多環の環状シロキサン構造を含有する樹脂が好ましく、以下のSS-1～SS-4で表される構造を有する繰り返しを含有する樹脂がより好ましく、更に好ましくはSS-1～SS-4

50

で表される構造を有するビニルまたはアリル繰り返し単位である。

【0299】

【化57】



10

【0300】

シリコン原子を有する樹脂としてはトリアルキルシリル構造、単環または多環の環状シロキサン構造を含有する樹脂が好ましく、以下のSS-1~SS-4で表される構造を有する繰り返しを含有する樹脂がより好ましく、更に好ましくはSS-1~SS-4で表される構造を有する(メタ)アクリル酸エステル繰り返し単位、またはSS-1~SS-4で表される構造を有するビニルまたはアリル繰り返し単位である。

【0301】

本発明のポジ型感光性組成物にF₂エキシマレーザー光を照射する場合に、(B)成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び/又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂(以下、フッ素基含有樹脂ともいう)が好ましく、さらに好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基または1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を含有する樹脂であり、最も好ましくはヘキサフロロ-2-プロパノール構造またはヘキサフロロ-2-プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を含有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特にF₂(157nm)光に対する透明性を向上させることができる。

20

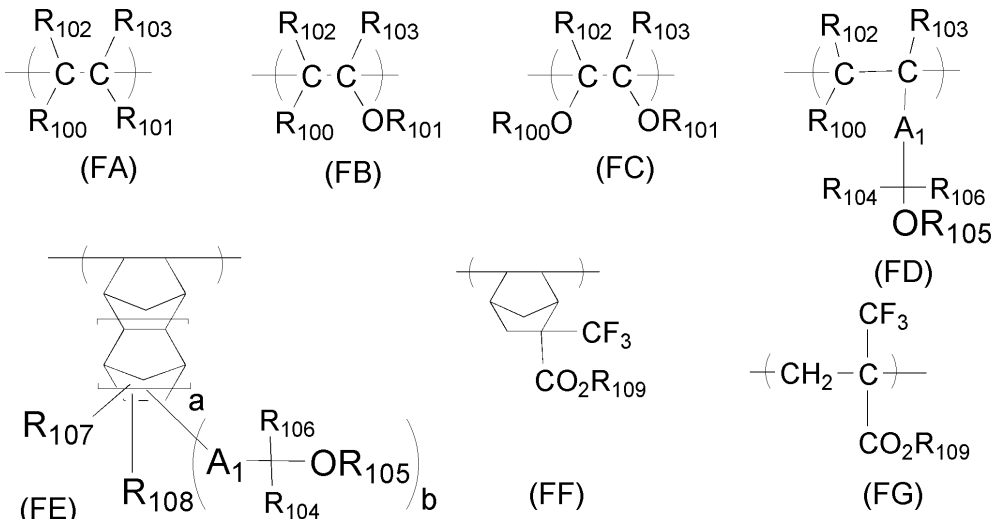
【0302】

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

30

【0303】

【化58】



40

【0304】

50

前記一般式中、

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

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

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

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

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

R_{109} は水素原子、アルキル基、酸の作用により分解する基である。

b は、0、1又は2である。

【0305】

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

【0306】

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

【0307】

シクロアルキル基としては単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては炭素数3~8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げる事ができる。多環型としては炭素数6~20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げる事ができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。

【0308】

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

【0309】

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

【0310】

アラルキル基としては、例えば炭素数7~12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0311】

アルケニル基としては、例えば炭素数2~8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、プテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げる事ができる。

【0312】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1~8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 iso -プロポキシ基、ブトキシ基、ペン

10

20

30

40

50

トキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げる事ができる。

【0313】

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

【0314】

アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げる事ができる。

【0315】

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げる事ができる。

10

【0316】

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

【0317】

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

【0318】

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よいメチレン基、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。

20

【0319】

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

【0320】

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よ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。

【0321】

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

30

【0322】

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

40

【0323】

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

【0324】

本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば - O - C (R₃₆) (R₃₇) (R₃₈)、 - O - C (R₃₆) (R₃₇) (O R₃₉)、 - O - C O O - C (R₃₆) (R₃₇) (R₃₈)、 - O - C (R₀₁) (R₀₂) C O O - C (R₃₆) (R₃₇) (R₃₈)、 - C O O - C (R₃₆) (R₃₇) (R₃₈)、 - C O O - C (R₃₆) (R₃₇) (O R₃₉) 等が挙げられる。

【0325】

50

$R_{36} \sim R_{39}$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0326】

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

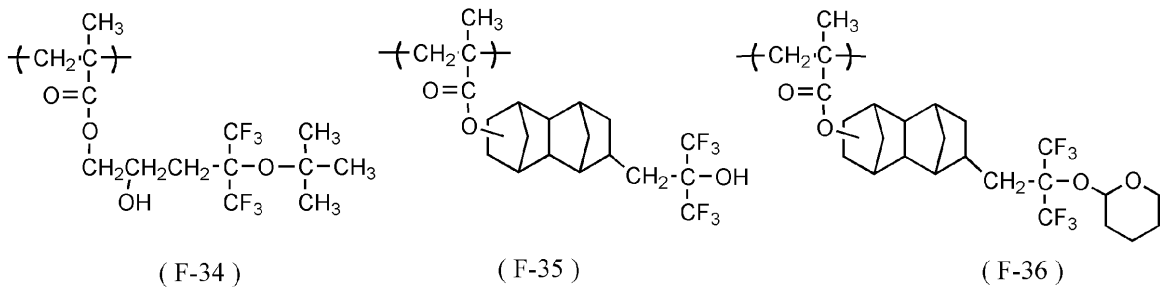
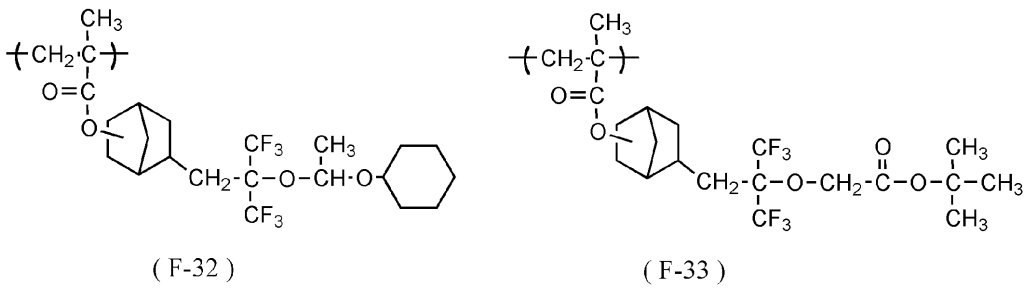
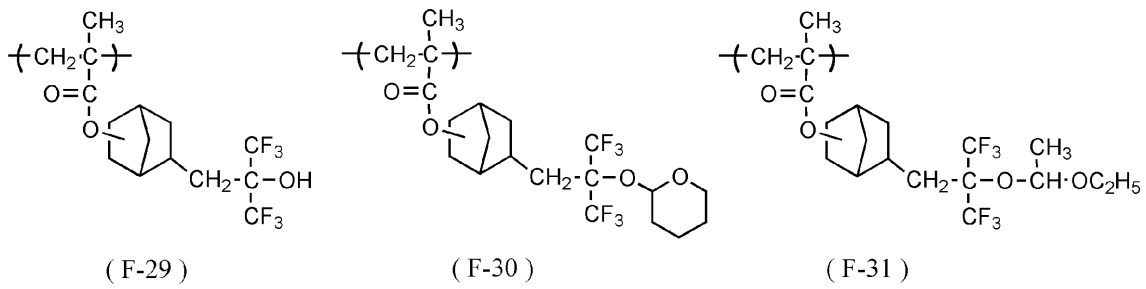
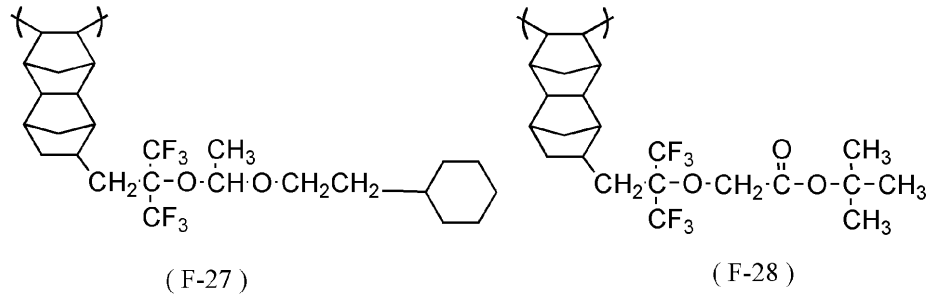
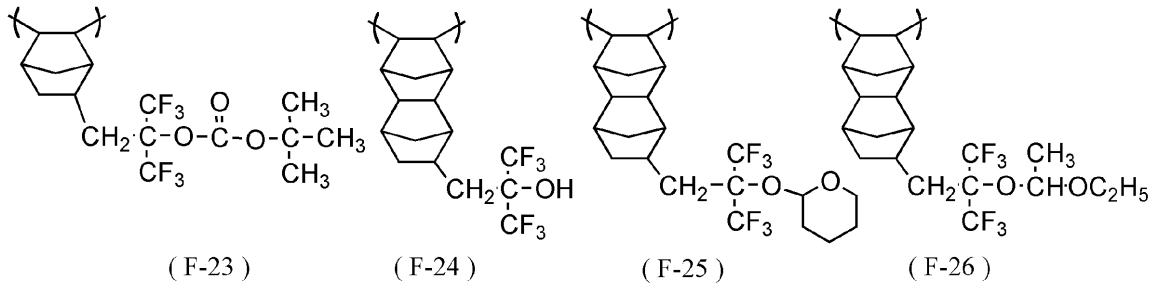
10

【0327】

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

【0328】

【化 6 0】



【 0 3 3 0】

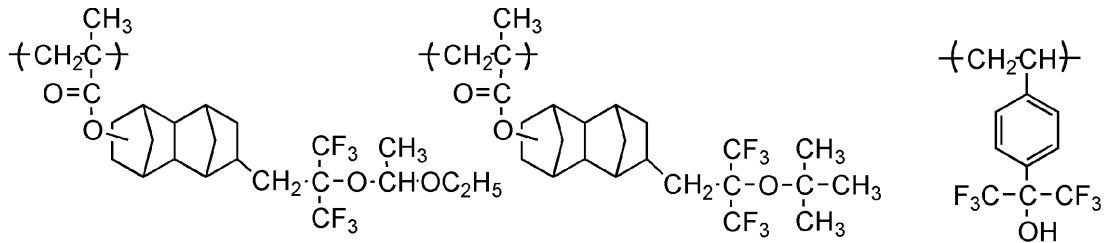
10

20

30

40

【化 6 1】

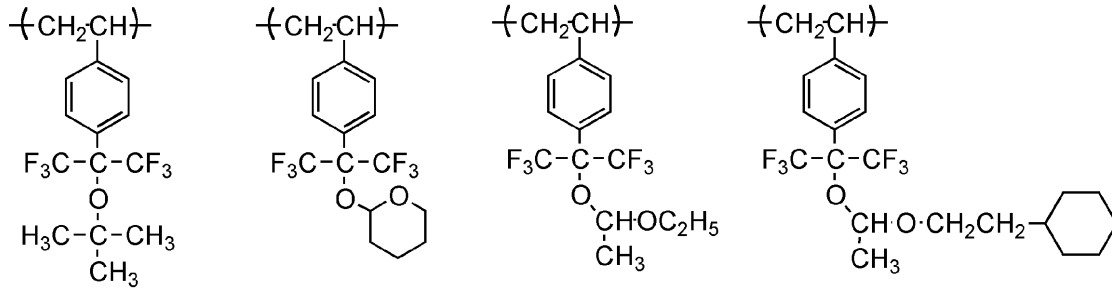


(F-37)

(F-38)

(F-39)

10



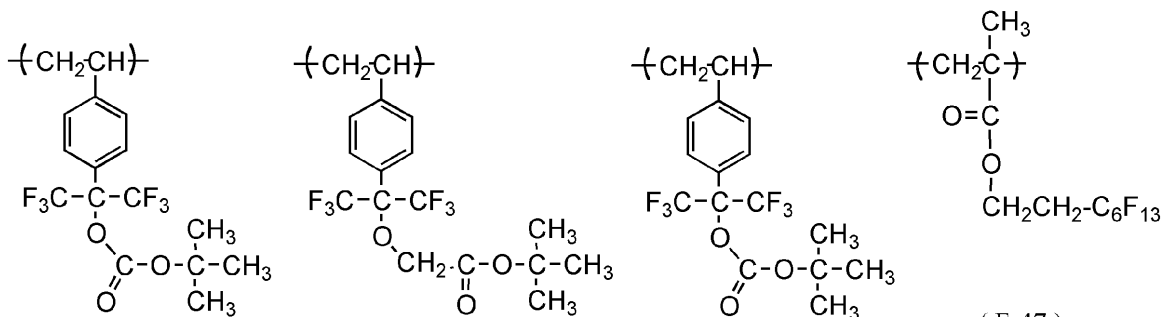
(F-40)

(F-41)

(F-42)

(F-43)

20



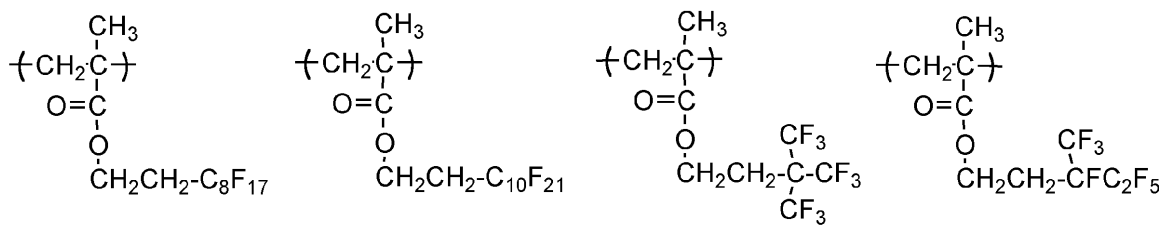
(F-44)

(F-45)

(F-46)

(F-47)

30



(F-48)

(F-49)

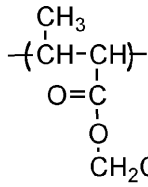
(F-50)

(F-51)

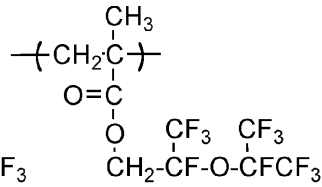
40

【 0 3 3 1】

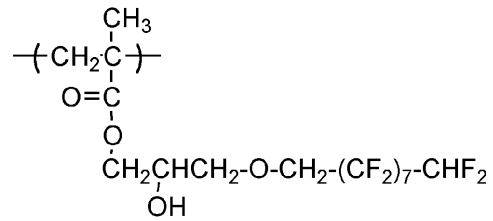
【化 6 2】



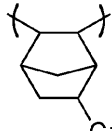
(F-52)



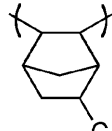
(F-53)



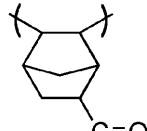
(F-54)



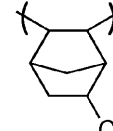
(F-55)



(F-56)

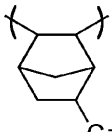


(F-57)

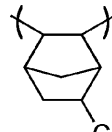


(F-58)

10



(F-59)

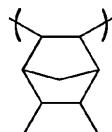


(F-60)



(F-61)

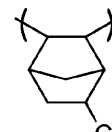
20



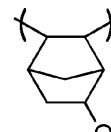
(F-62)



(F-63)



(F-64)



(F-65)

30

【0332】

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

40

【0333】

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

【0334】

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

50

【0335】

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

1) 前記一般式 (pI) ~ (pVI) 及び (II-AB) に示す脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 1 ~ 23 の繰り返し単位および [II-1] ~ [II-32] の繰り返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 23 のうち R_x が CF₃ のものである。

【0336】

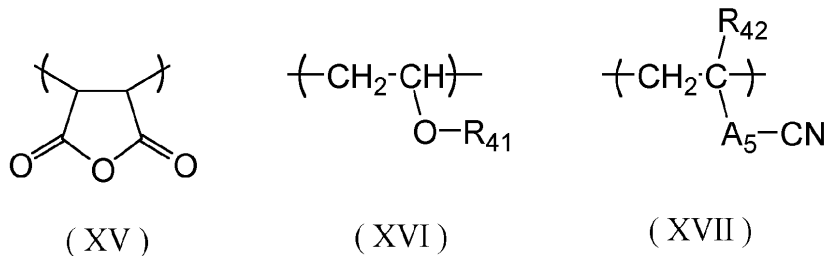
2) 前記一般式 (Lc) 及び (V-1) ~ (V-5) に示すラクトン構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 (IV-1) ~ (IV-16) の繰り返し単位および (Ib-1) ~ (Ib-11) の繰り返し単位。

【0337】

3) 無水マレイン酸、ビニルエーテルまたはシアノ基を有するビニル化合物から由来される下記一般式 (XV) (XVI) (XVII)、具体的には (C-1) ~ (C-15) に挙げられる繰り返し単位が挙げられる。これら他の繰り返し単位中にはフッ素原子を含んでいてもいなくてもよい。

【0338】

【化63】



【0339】

式中、R₄₁は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。R₄₁のアルキル基は、アリール基で置換されていてもよい。

R₄₂は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

A₅は単結合、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は -O-CO-R₂₂-、-CO-O-R₂₃-、-CO-N(R₂₄)-R₂₅- を表す。

R₂₂、R₂₃、R₂₅は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R₂₄は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

nは0又は1を表し、x、y、zは0~4の整数を表す。

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

【0340】

また一般式 (XVI) ~ (XVII) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0341】

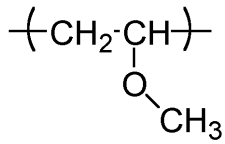
10

20

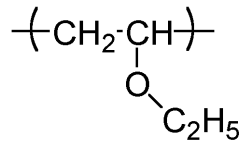
30

40

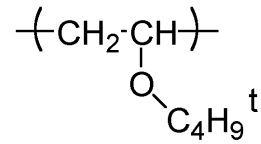
【化 6 4】



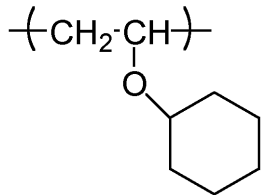
(C-1)



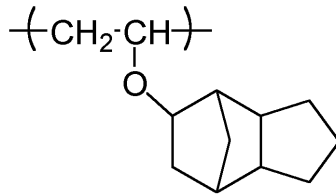
(C-2)



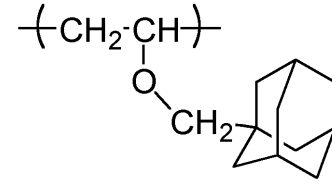
(C-3)



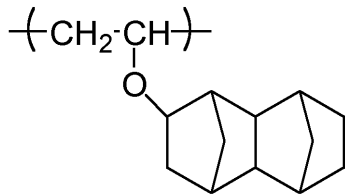
(C-4)



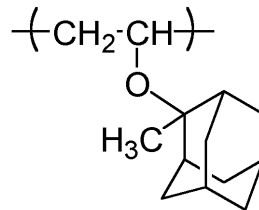
(C-5)



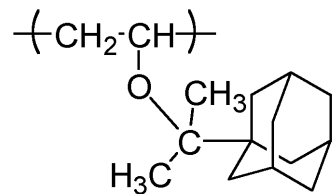
(C-6)



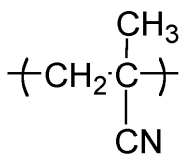
(C-7)



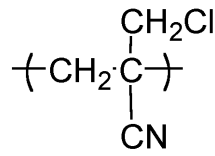
(C-8)



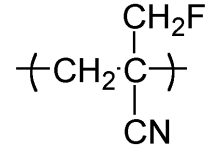
(C-9)



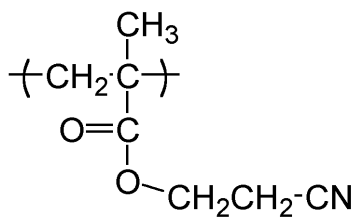
(C-10)



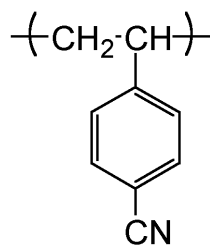
(C-11)



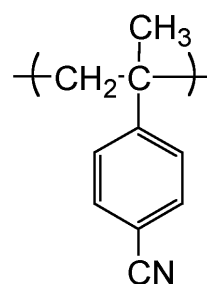
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【 0 3 4 2】

一般式 (XV) ~ (XVII) で表される繰り返し単位等その他繰り返し単位の含量は、樹脂を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に 0 ~ 70 モル%、好ましくは 10 ~ 60 モル%

10

20

30

40

50

ル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0343】

(B)酸分解性樹脂としてのフッ素基含有樹脂は酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

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

【0344】

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

【0345】

本発明に係る(B)成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量を1,000以上とすることにより、耐熱性、ドライエッチング耐性を向上させることができ、また、重量平均分子量を200,000以下とすることにより、現像性を向上させることができ、且つ、粘度が極めて低くなるために製膜性を向上させることができる。

【0346】

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

【0347】

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

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

【0348】

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

【0349】

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。

【0350】

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

【0351】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0352】

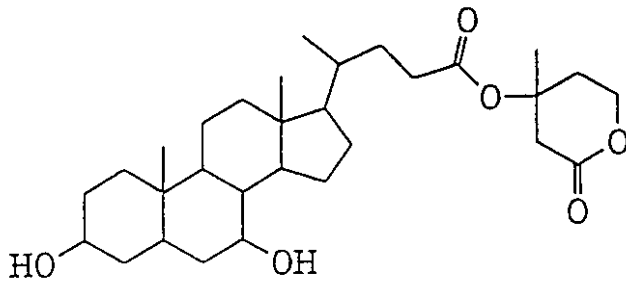
10

20

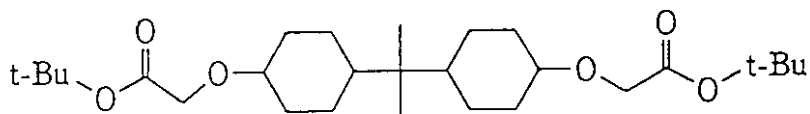
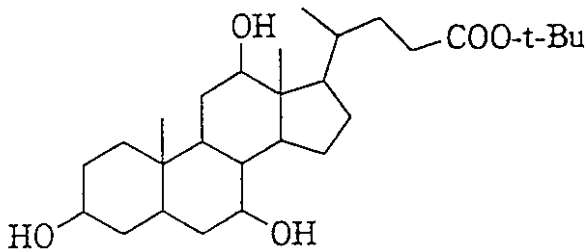
30

40

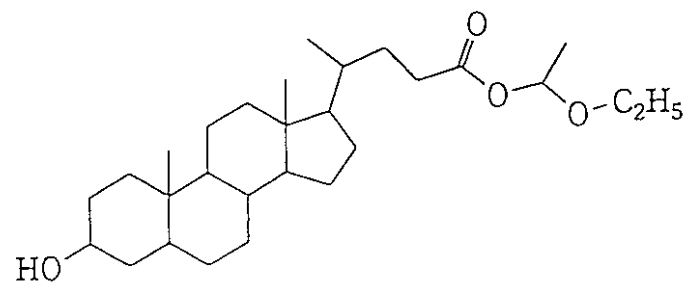
【化65】



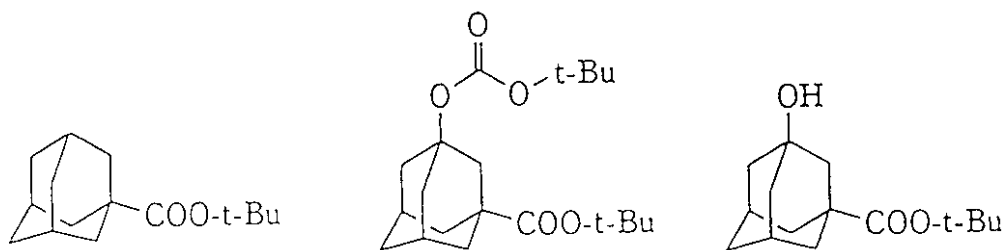
10



20



30



【0353】

40

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

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23)して20 /秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200 /秒以上のものである(はオングストローム)。

【0354】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイ

50

ミド共重合体、*o*/*p*-及び*m*/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*O*-アルキル化物（例えば、5～30モル%の*O*-メチル化物、*O*-(1-メトキシ)エチル化物、*O*-(1-エトキシ)エチル化物、*O*-2-テトラヒドロピラニル化物、*O*-(*t*-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくは*O*-アシル化物（例えば、5～30モル%の*o*-アセチル化物、*O*-(*t*-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、*o*-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0355】

10

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

【0356】

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

【0357】

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

20

【0358】

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

【0359】

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

【0360】

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

30

【0361】

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

本発明のネガ型感光性組成物には、架橋剤が使用される。

【0362】

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

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

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

40

(3)エポキシ基を有する化合物。

【0363】

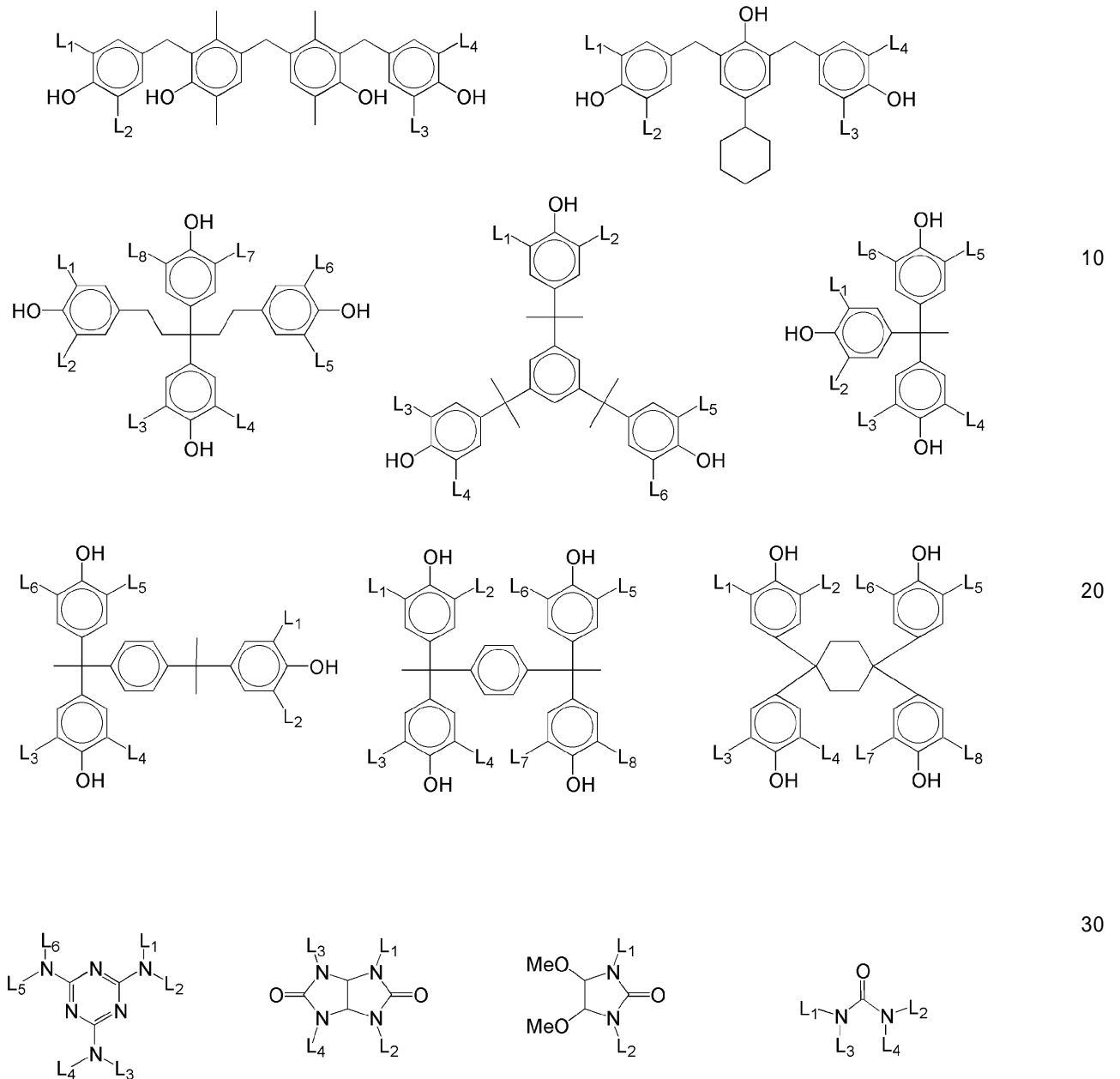
アルコキシメチル基としては炭素数6個以下、アシルオキシメチル基としては炭素数6個以下が好ましい。

【0364】

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0365】

【化 6 6】



【 0 3 6 6】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を示す。)

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

【 0 3 6 7】

<その他の成分>

(5) (F) 塩基性化合物

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

塩基性化合物としてフェノールよりも塩基性が強い化合物が好ましい。

【 0 3 6 8】

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

【 0 3 6 9】

10

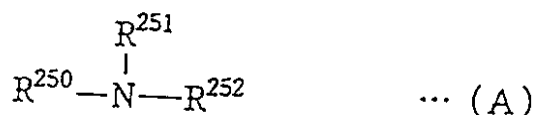
20

30

40

50

【化 6 7】



【 0 3 7 0 】

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

10

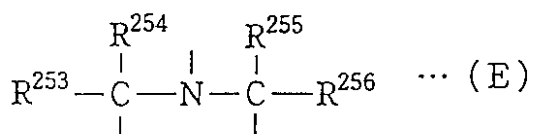
また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【 0 3 7 1 】

【化 6 8】



20



30

【 0 3 7 2 】

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

【 0 3 7 3 】

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

40

【 0 3 7 4 】

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ルキ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

50

リス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パー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。

10

【0375】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

【0376】

〔6〕(G)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

20

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

【0377】

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

【0378】

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

30

【0379】

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

40

【0380】

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

50

- 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。

【0381】

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

10

【0382】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

20

【0383】

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

30

【0384】

〔7〕（H）有機溶剤

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

【0385】

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

40

【0386】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

【0387】

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモ

50

ノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

【0388】

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 ϵ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 ϵ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

10

【0389】

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

【0390】

(8) その他の添加剤

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

20

【0391】

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

【0392】

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

30

【0393】

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

【0394】

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

40

【0395】

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

【0396】

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

【0397】

50

〔 9 〕使用方法

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

【 0 3 9 8 〕

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

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

【 0 3 9 9 〕

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

【 0 4 0 0 〕

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

【 0 4 0 1 〕

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

【 0 4 0 2 〕

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】

【 0 4 0 3 〕

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。

実施例1～3、5、8、10、11、13、14、17～36、38、39、41～44、46～56、65、67～75、85は参考例である。

【 0 4 0 4 〕

(1)(A)成分の合成例

〔化合物(A-34)の合成〕

5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホニルフロリド 7.67g (18 mmol)、1-ドデセン 3.33 g (19.8 mmol)、ヒドロサルファイトナトリウム3.84 g (22.1 mmol)、炭酸水素ナトリウム2.65 g (31.5 mmol)、アセトニトリル40 mL、水15 mLを加え室温で3時間攪拌した。反応溶液に酢酸エチル150 mLを加え、有機層を水で洗浄し、硫酸マグネシウムによって乾燥した。溶媒を除去し無色透明オイルを得た。これにトリブチルチンヒドリド7.0 mL (26.5 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.16 g (7.06 mmol)、トルエン50 mLを加え窒素気流下70℃で3時間攪拌した。有機層を飽和フッ化カリウム水溶液、水で順次洗浄し硫酸ナトリウムによって乾燥後溶媒を除去して無色透明オイルを得た。これに水酸化ナトリウム3.0 g (75 mmol)、エタノール50 mLを加え室温で3時間攪拌した。溶媒を除去し酢酸エチルで抽出することによって白色固体を得た。これをアセトニトリル 50mlに溶解させトリフェニルスルホニウムアセテイト溶液を加え室温で

10

20

30

40

50

2時間攪拌した。溶媒を除去しカラムクロマトグラフィー (SiO₂, クロロホルム/メタノール = 5/1) により精製し、無色透明オイルの化合物 (A - 34) (9.27 g, 12.7 mmol, 71 %)を得た。

【0405】

なお、トリフェニルスルホニウムアセテート溶液は、トリフェニルスルホニウムヨージド 6.64 g (17 mmol)、酢酸銀 3.00 g (18 mmol)、アセトニトリル 150 mL、水 75 mLを加え室温で1時間攪拌し、反応溶液を濾過し調製した。

【0406】

NMR分析の結果は以下のとおりであった。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 0.876 (t, 3H), 1.243 (bs, 18H), 1.511 (q, 2H), 2.086 (m, 2H), 7.740 (m, 15H) 10

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) -118.8 (t, 2F), -118.2 (m, 2F), -89.0 (t, 2F), -82.9 (t, 2F)

【0407】

〔化合物 (A - 35) の合成〕

1-(アダマンチルメチルオキシ)プロパン-2-エンから同様の方法で合成した。(収率62%)

NMR分析の結果は以下のとおりであった。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.499-2.181 (m, 19H), 2.934 (s, 2H), 3.397 (t, 2H), 7.714 (m, 15H) 20

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) -118.2 (m, 4F), -88.7 (t, 2F), -82.8 (t, 2F)

【0408】

〔化合物 (A - 38) の合成〕

1-(2-(2-(2-メトキシエチルオキシ)エチルオキシ)エチルオキシ)プロパン-2-エンから同様の方法で合成した。(収率60%)

NMR分析の結果は以下のとおりであった。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.824 (m, 2H), 2.173 (m, 2H), 3.369 (s, 3H), 3.469-3.661 (m, 14H), 7.720 (m, 15H)

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) -118.4 (t, 2F), -118.3 (m, 2F), -88.8 (t, 2F), -82.9 (t, 2F) 30

【0409】

(2) 樹脂の合成

〔樹脂 (1) の合成〕

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート及びブチロラクトンメタクリレートを50/50 (モル比)の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン = 5/5 (質量比)に溶解し、固形分濃度20質量%の溶液100 mLを調製した。この溶液に和光純薬工業(株)製重合開始剤V-65を2 mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10 mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1 mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール = 1/1 (質量比)の混合溶媒3 Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(1)を回収した。

¹³C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は51/49であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は9700であった。

【0410】

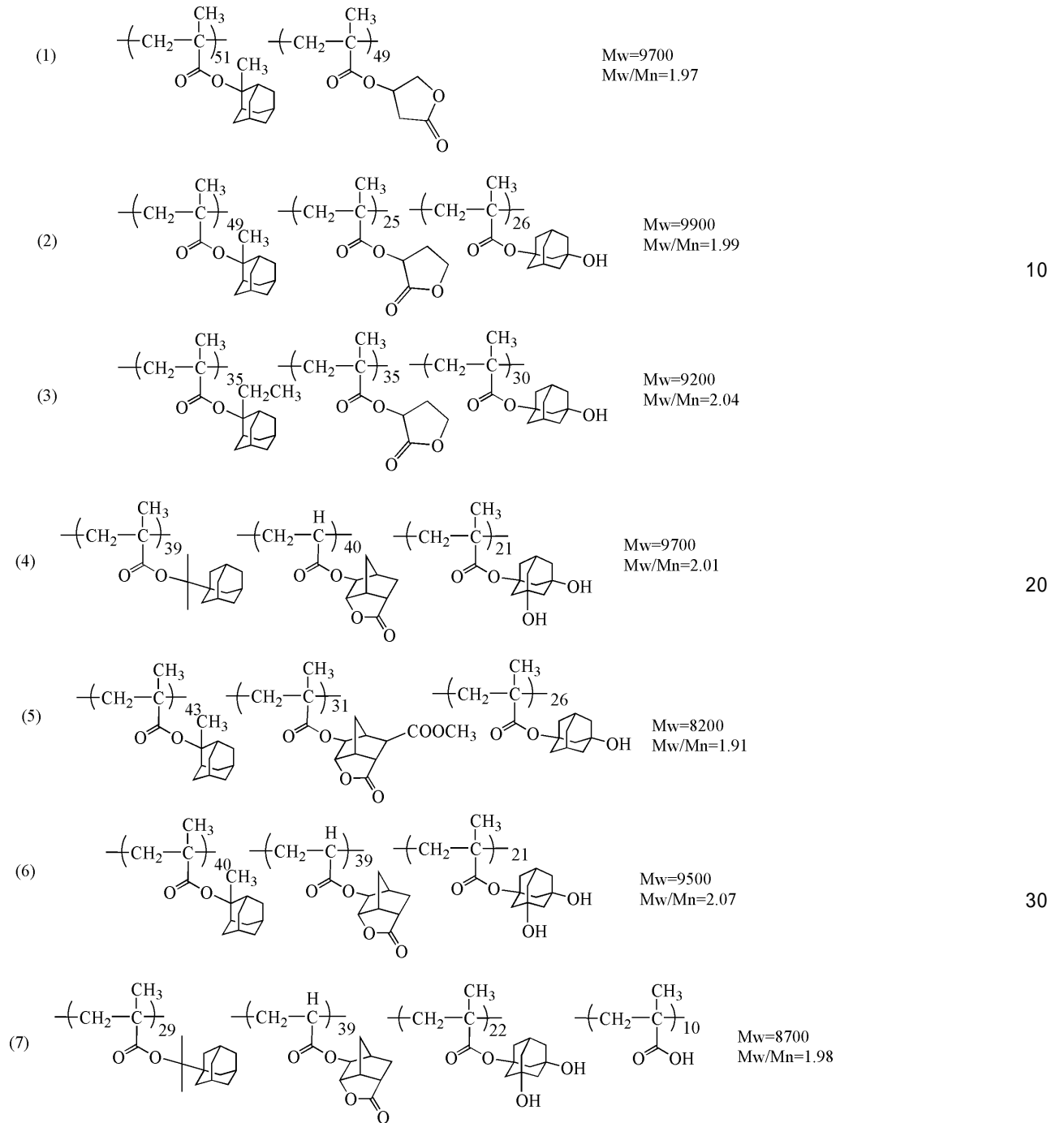
同様にして樹脂(2)~(21)を合成した。

【0411】

以下、樹脂(1)~(21)の構造及び分子量を示す。

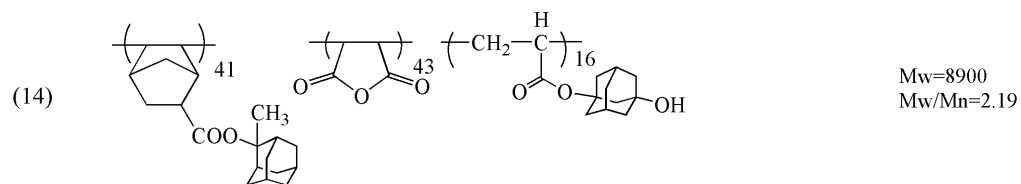
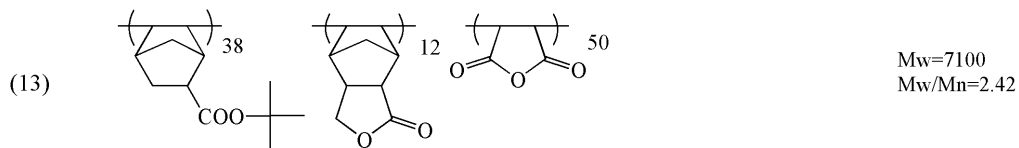
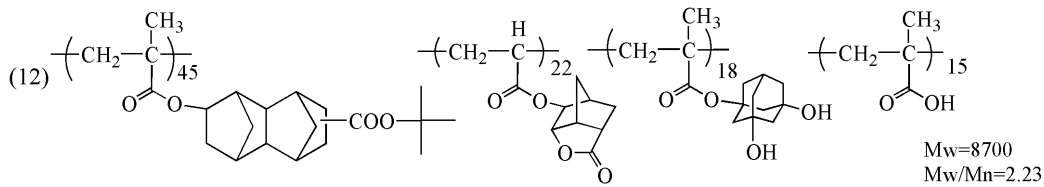
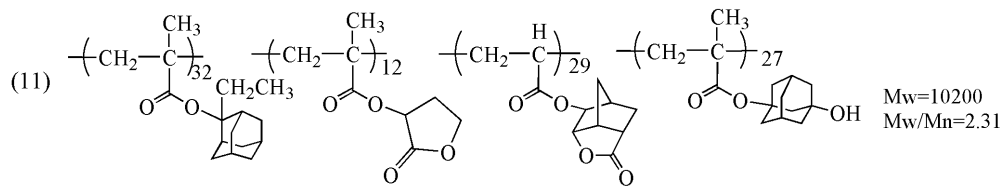
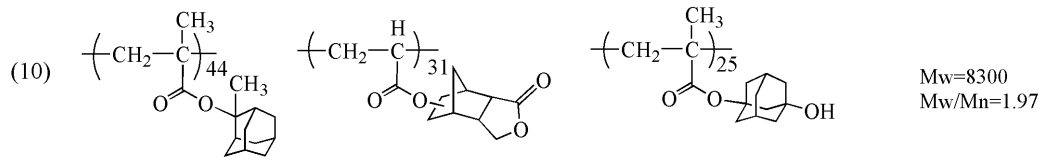
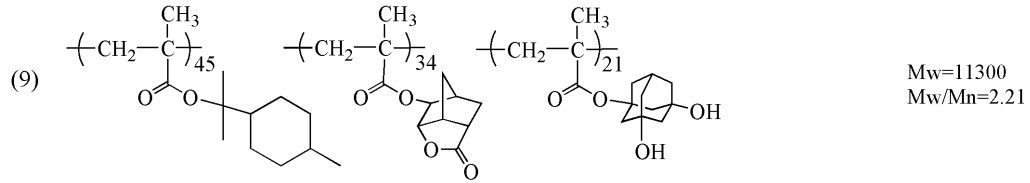
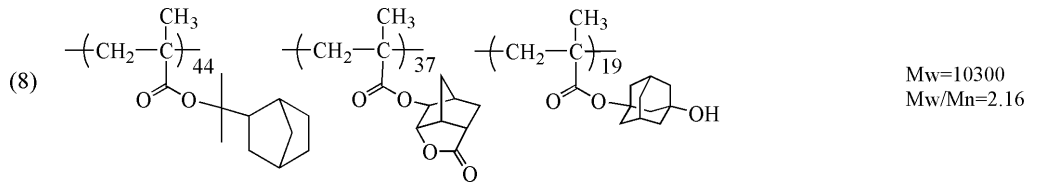
【0412】

【化69】



【0413】

【化70】



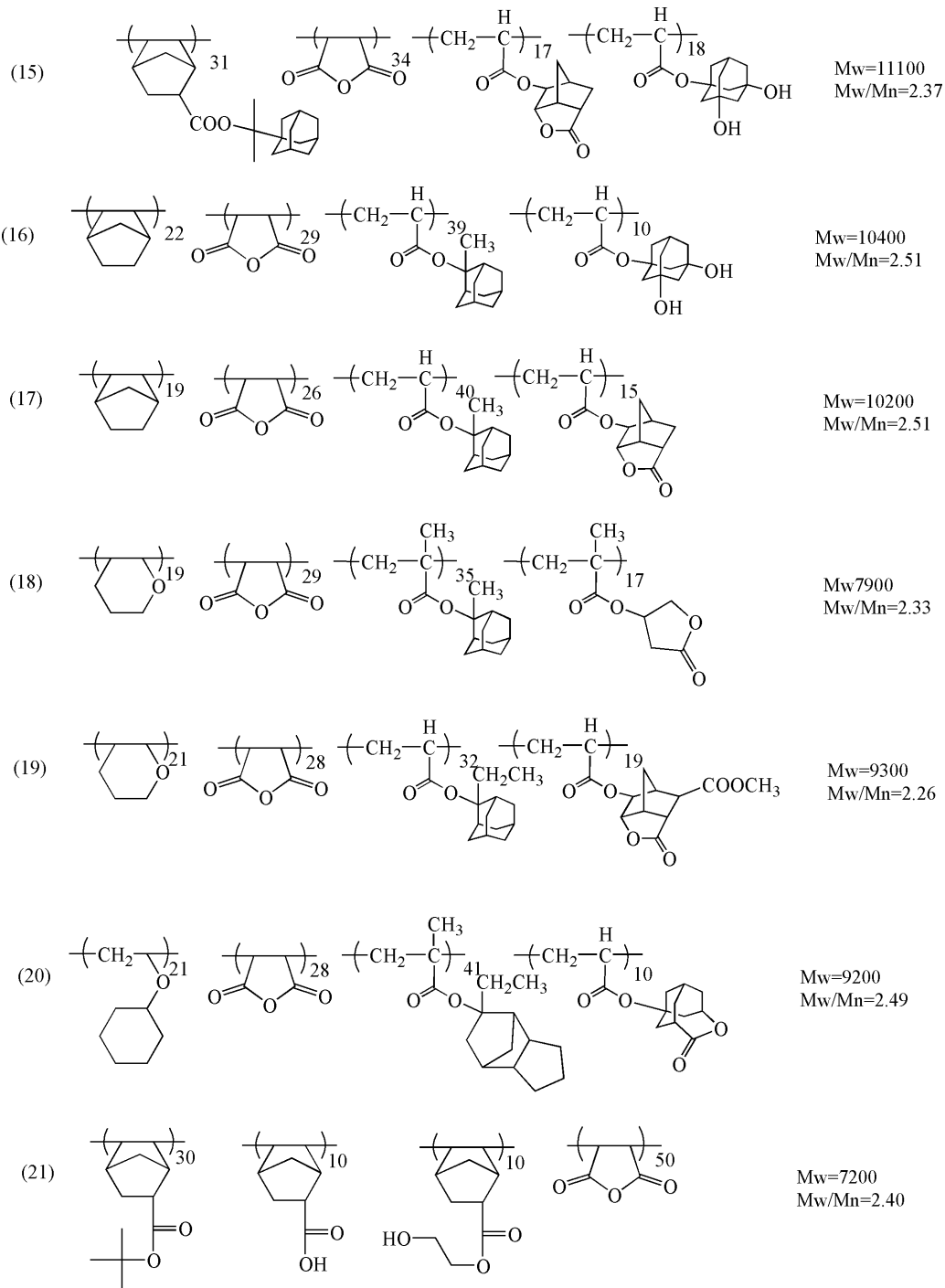
【0414】

10

20

30

【化 7 1】



10

20

30

【0 4 1 5】

< フッ素基含有樹脂 >

以下、実施例で使用されるフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ~ (F I I - 4 0) の構造を示す。

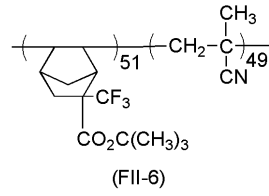
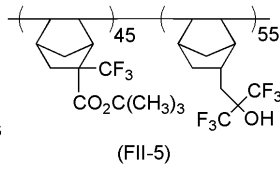
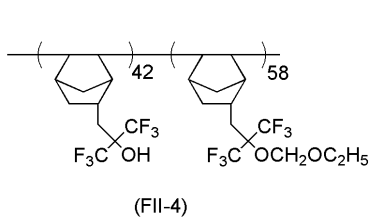
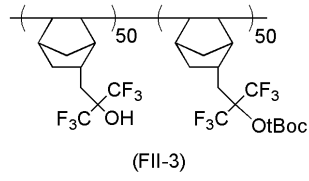
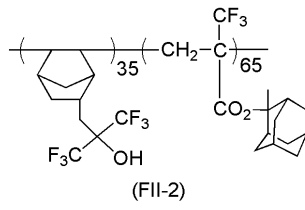
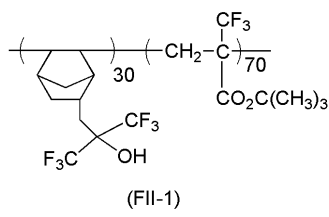
【0 4 1 6】

また、下記表 1 ~ 2 にフッ素基含有樹脂 (F I I - 1) ~ (F I I - 4 0) の重量平均分子量等を示す。

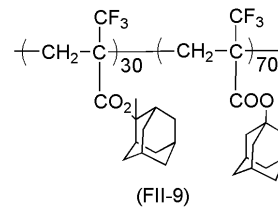
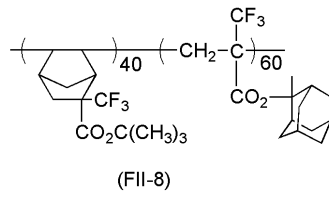
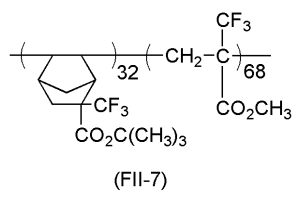
【0 4 1 7】

40

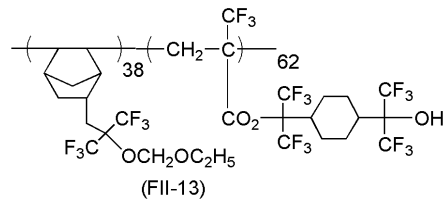
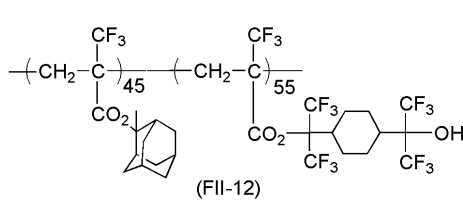
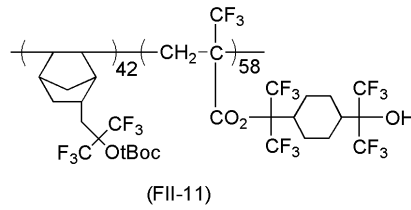
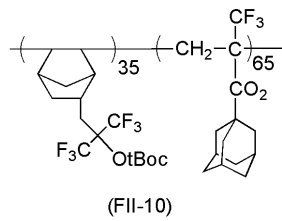
【化72】



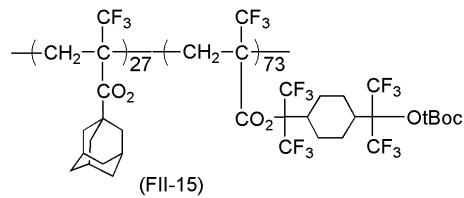
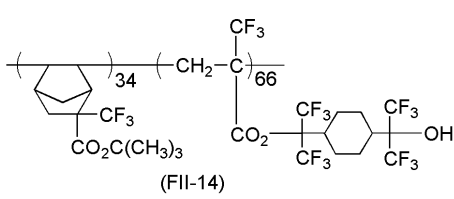
10



20



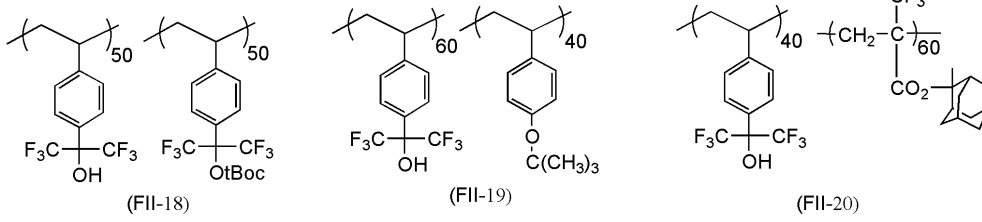
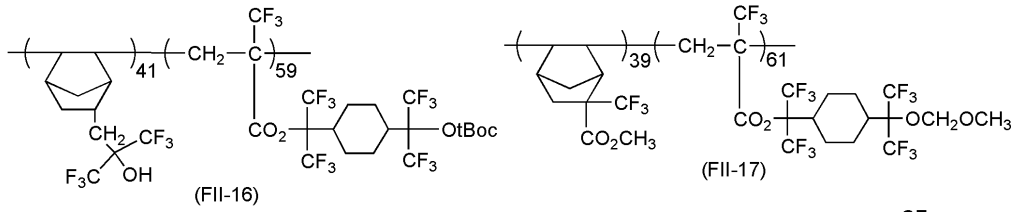
30



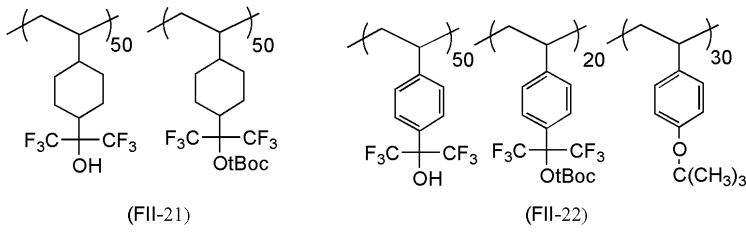
【0418】

40

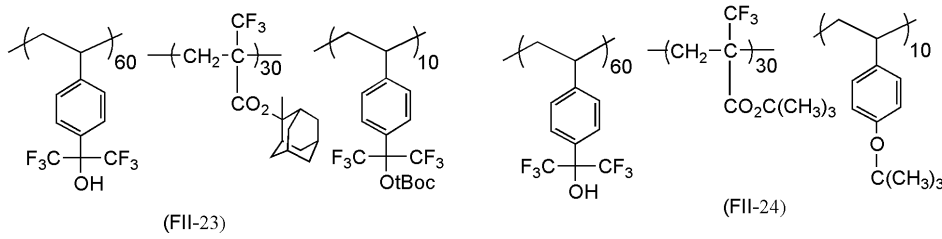
【化73】



10



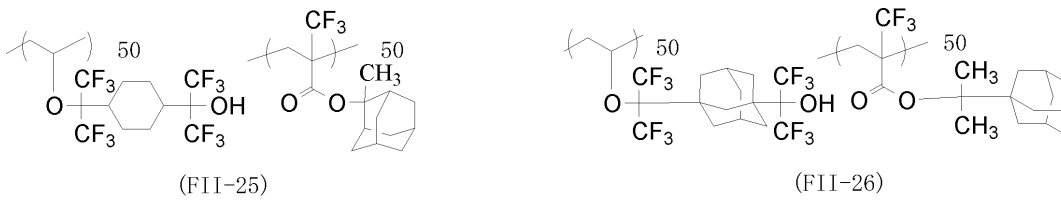
20



30

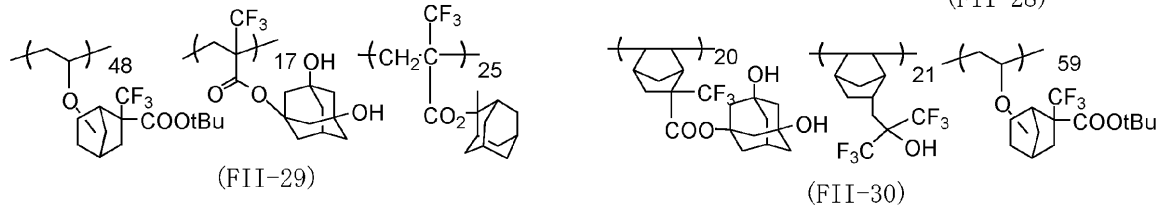
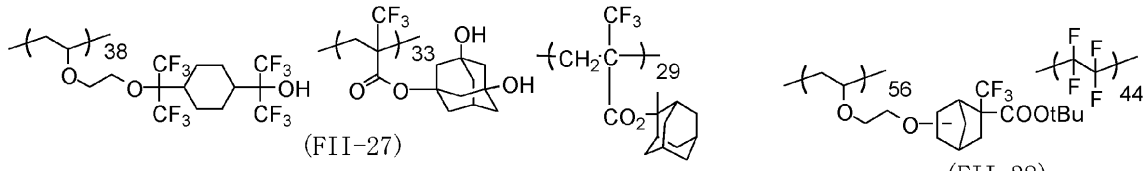
【0419】

【化74】

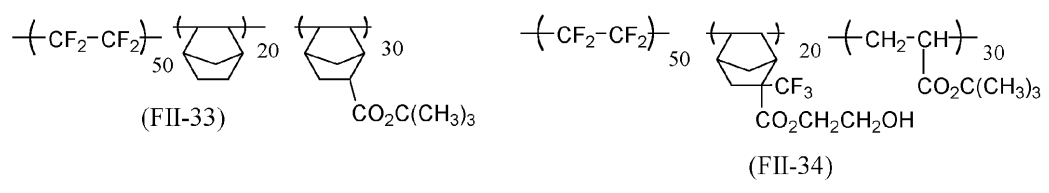
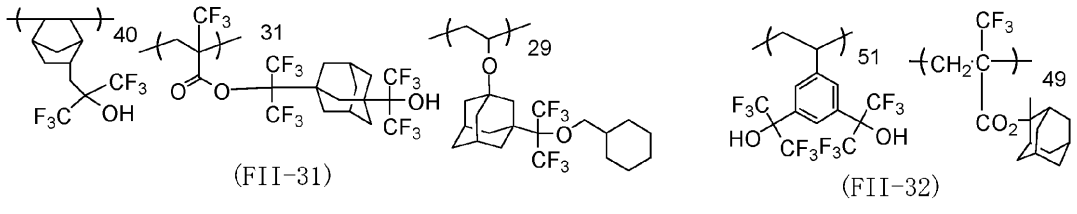


【0420】

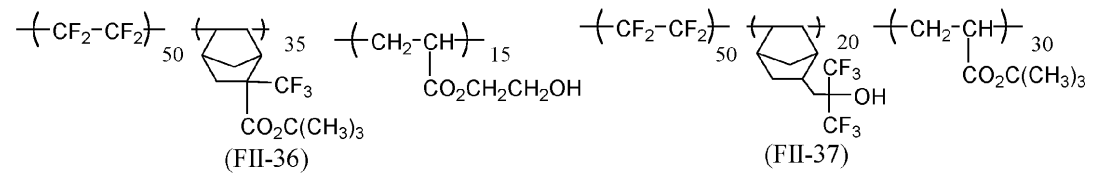
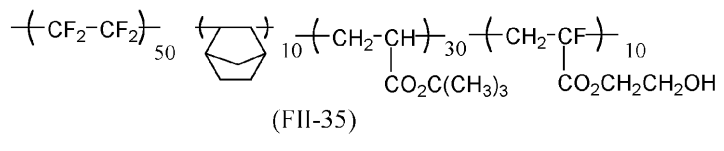
【化75】



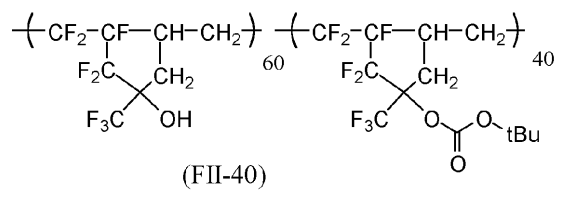
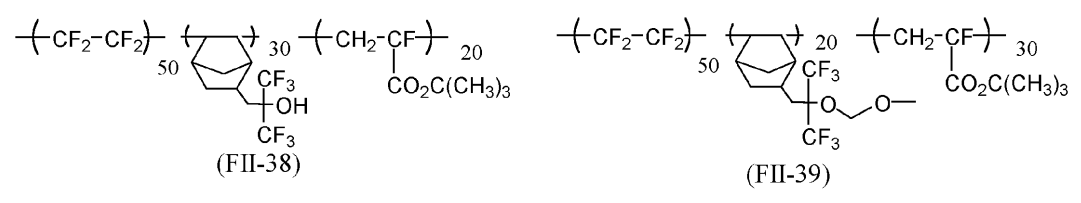
10



20



30



40

【0421】

【表 1】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の 樹脂含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

10

20

30

【 0 4 2 2 】

【表 2】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度
(F I I - 2 7)	8300	1.55
(F I I - 2 8)	8300	1.62
(F I I - 2 9)	8000	1.52
(F I I - 3 0)	9200	1.71
(F I I - 3 1)	10200	1.47
(F I I - 3 2)	7900	1.35
(F I I - 3 3)	6800	1.60
(F I I - 3 4)	7400	1.59
(F I I - 3 5)	8300	1.70
(F I I - 3 6)	4800	1.55
(F I I - 3 7)	4700	1.51
(F I I - 3 8)	6400	1.69
(F I I - 3 9)	9600	1.70
(F I I - 4 0)	4600	1.68

10

20

【 0 4 2 3 】

実施例 1 ~ 2 1 及び比較例 1 及び 2

<レジスト調製>

下記表 3 ~ 5 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 1 2 質量%の溶液を調製し、これを 0 . 1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 3 ~ 5 に示した。

30

【 0 4 2 4 】

以下、各表における略号は次の通りである。下記以外の樹脂、酸発生剤は先に例示したものである。また、各表に於いて樹脂又は溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【 0 4 2 5 】

〔酸発生剤〕

本発明の化合物 (A) 及び併用酸発生剤は先に例示したものである。

T P S N : トリフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート

T P S O : トリフェニルスルホニウムパーフロロオクタンスルホネート

【 0 4 2 6 】

〔塩基性化合物〕

D B N ; 1 , 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン

T P I ; 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

T P S A ; トリフェニルスルホニウムアセテート

H E P ; N - ヒドロキシエチルピペリジン

D I A ; 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

D C M A ; ジシクロヘキシルメチルアミン

T P A ; トリペンチルアミン

T O A ; トリ - n - オクチルアミン

H A P ; ヒドロキシアンチピリン

40

50

T B A H ; テトラブチルアンモニウムヒドロキシド
 T M E A ; トリス (メトキシエトキシエチル) アミン
 P E A ; N - フェニルジエタノールアミン
 【 0 4 2 7 】

〔界面活性剤〕

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

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

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

10

W 4 ; トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

【 0 4 2 8 】

〔溶剤〕

A 1 ; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A 2 ; 2 - ヘプタノン

A 3 ; エチルエトキシプロピオネート

A 4 ; - ブチロラクトン

A 5 ; シクロヘキサノン

B 1 ; プロピレングリコールメチルエーテル

B 2 ; 乳酸エチル

20

【 0 4 2 9 】

〔溶解阻止剤〕

L C B ; リトコール酸 t - ブチル

【 0 4 3 0 】

<レジスト評価>

スピナーにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリュワーサイエンス社製反射防止膜 D U V - 4 2 を 6 0 0 オングストローム均一に塗布し、1 0 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で乾燥した後、1 9 0 で 2 4 0 秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピナーで塗布し 1 2 0 で 9 0 秒乾燥を行い 0 . 3 0 μ m のレジスト膜を形成させた。

30

このレジスト膜に対し、マスクを通して A r F エキシマレーザーステッパー (I S I 社製 N A = 0 . 6) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 質量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 で 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

【 0 4 3 1 】

(P E B 温度依存性)

1 2 0 で 9 0 秒後加熱した際にマスクサイズ 1 3 0 n m のラインアンドスペース 1 / 1 を再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+ 2 及び - 2 (1 2 2 、 1 1 8) の 2 つの温度で後加熱を行い、各々得られたラインアンドスペースを測長し、それらの線幅 L_1 及び L_2 を求めた。P E B 温度依存性を P E B 温度変化 1 あたりの線幅の変動と定義し、下記の式により算出した。

40

$$P E B \text{ 温度依存性 (n m / } \text{)} = | L_1 - L_2 | / 4$$

値が小さいほど温度変化に対する性能変化が小さく良好であることを示す。

【 0 4 3 2 】

(露光ラチチュード)

線幅 0 . 1 3 μ m のラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが 0 . 1 3 μ m ± 1 0 % を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【 0 4 3 3 】

50

【表 3】

表 3

	組 成							評 価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光リチコート (%)
実施例 1	A-34 (0.3)	—	(1)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	4.7	13.4
実施例 2	A-26 (0.5)	z38 (0.15)	(2)	TMEA (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	4.9	12.9
実施例 3	A-22 (0.2)	z52 (0.2)	(3)	TPSA (0.02)	W-2	A1/B1 (60/40)	—	4.3	12.8
実施例 4	A-49 (0.15)	z50 (0.2)	(4)	HEP (0.01)	W-2	A3/B1 (80/20)	—	1.3	15.2
実施例 5	A-15 (0.3)	z44 (0.4)	(5)	TOA (0.03)	W-3	A2/B1 (90/10)	—	4.5	12.7
実施例 6	A-35 (0.4)	—	(6)	TBAH (0.01)	W-3	A4/B1 (90/10)	LCB (1)	1.7	15.6
実施例 7	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z43 (0.4)	(7)	TPA (0.007)	W-4	A1/B1 (50/50)	—	1.5	15.1
実施例 8	A-20 (0.2)	z6 (0.1)	(8)	DBN (0.02)	W-4	A1/B1 (90/10)	—	4.6	12.9
実施例 9	A-81 (0.2)	z14 (0.2)	(9)	TPI (0.03)	W-1	A5/B2 (90/10)	—	2.8	14.1
実施例 10	A-107 (0.3)	z24 (0.3)	(10)	TPI (0.02)	W-1	A1/B1 (95/5)	—	3.8	13.3

【 0 4 3 4 】

10

20

30

40

【 表 4 】

表 4

	組 成							評 価		
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光チヤート (%)	
実施例 11	A-115 (0.1)	z1 (0.1) z6 (0.1)	(11)	DIA (0.02)	W-2	A1/B1 (90/10)	—	3.5	13.4	
実施例 12	A-70 (0.6)	—	(12)	DIA (0.01) HAP (0.01)	W-2	A1/B1 (95/5)	—	1.4	15.3	
実施例 13	A-123 (0.6)	z14 (0.2)	(13)	TPI (0.03)	W-3	A1/B1 (95/5)	—	4.8	13.1	
実施例 14	A-129 (0.2)	z2 (0.2)	(14)	DBN (0.02)	W-3	A1/B1 (95/5)	—	4.4	12.7	
実施例 15	A-78 (0.6)	z38 (0.1)	(15)	DIA (0.02)	W-4	A1/B1 (80/20)	—	2.7	14.1	
実施例 16	A-85 (0.5)	z44 (0.4)	(16)	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	2.8	14.2	
実施例 17	A-86 (0.2)	z40 (0.2) z5 (0.1)	(17)	TPA (0.03)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	4.7	12.6	
実施例 18	A-94 (0.5)	z38 (0.15)	(18)	DCMA (0.01)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	4.3	12.9	
実施例 19	A-104 (0.3)	z54 (0.3)	(19)	TPI (0.02)	W-4	A1/B1 (95/5)	—	4.7	12.9	
実施例 20	A-112 (0.2)	z27 (0.1)	(20)	TPI (0.03)	W-4	A1/B1 (95/5)	—	4.9	13.0	

【 0 4 3 5 】

10

20

30

40

【 表 5 】

表 5	組 成							評 価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光ラチチュード (%)
実施例 21	A-116 (0.3)	z47 (0.2)	(21)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (95/5)	—	4.6	12.8
比較例 1	TPSN (0.3)	—	(1)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	10.3	6.9
比較例 2	TPSO (0.3)	—	(1)	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	7.3	9.7

10

20

30

40

【 0 4 3 6 】

表 3 ~ 5 の結果より、A r F 露光において本発明の感光性組成物は、P E B 温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることが明らかである。

【 0 4 3 7 】

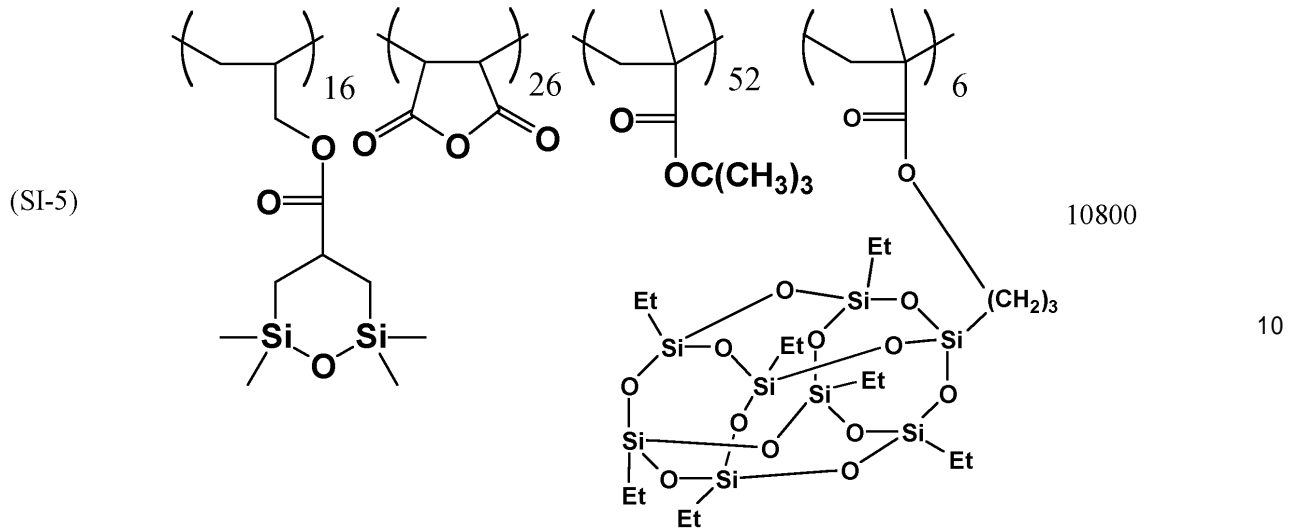
〔実施例 2 2 ~ 2 6 及び比較例 3 及び 4 〕

(1) 下層レジスト層の形成

6 インチシリコンウエハに F H i - 0 2 8 D D レジスト (富士フィルムオーリン社製 i

50

【化 7 8】



【 0 4 4 3】

(3) レジスト評価

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

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

20

【 0 4 4 4】

実施例 1 ~ 2 1 におけるのと同様にして、P E B 温度依存性及び露光ラチチュードを評価した。結果を表 6 に示した。

【 0 4 4 5】

【表 6】

表 6	組成							評価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光ラチチュート (%)
実施例 22	A-34 (0.3)	—	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	4.7	13.4
実施例 23	A-49 (0.15)	z50 (0.2)	SI-2	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	4.9	13.3
実施例 24	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z43 (0.4)	SI-3	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	4.3	13.2
実施例 25	A-35 (0.5)	—	SI-4	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	3.1	14.4
実施例 26	A-34 (0.5)	—	SI-5	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	2.9	14.3
比較例 3	TPSN (0.3)	—	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 60/40	—	10.3	6.9
比較例 4	TPSO (0.3)	—	SI-1	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4	A1/B1 (60/40)	—	7.3	9.7

【0446】

表 6 における結果から、本発明の感光性組成物は、2層レジストとして使用した場合も、PEB 温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることが明らかである。

【0447】

〔実施例 27 ~ 46 及び比較例 5 及び 6〕

<レジスト調製>

下記表 7 ~ 8 に示した成分を溶剤に溶解させ、固形分濃度 5 質量%の溶液を作成し、こ

10

20

30

40

50

れを $0.1 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルターでろ過し、レジスト液を調製した。

スピンコーターにより各レジスト液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、 120°C で 90 秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。

得られたレジスト膜に対し、 F_2 エキシマレーザーステッパー (157nm) を用いてパターン露光し、露光後直ぐに 120°C で 90 秒間ホットプレートで加熱した。 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間現像し、純水でリンスし、サンプルウエハーを得た。これらについて PEB 温度依存性、露光ラチチュードを評価した。

【0448】

10

(PEB 温度依存性)

120°C で 90 秒後加熱した際にマスクサイズ 80nm のラインアンドスペース $1/1$ を再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、 $+2^\circ\text{C}$ 及び -2°C (122°C 、 118°C) の2つの温度で後加熱を行い、各々得られたラインアンドスペースを測長し、それらの線幅 L_1 及び L_2 を求めた。PEB 温度依存性を PEB 温度変化 1°C あたりの線幅の変動と定義し、下記の式により算出した。

$$\text{PEB 温度依存性 (nm/}^\circ\text{C)} = |L_1 - L_2| / 4$$

値が小さいほど温度変化に対する性能変化が小さく良好であることを示す。

【0449】

20

(露光ラチチュード)

線幅 80nm のラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが $80 \text{nm} \pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

結果を表 7 ~ 8 に示す。

【0450】

【表 7】

表 7

	組成							評価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂(g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光リソコート (%)
実施例 27	A-34 (0.3)	—	FII-1 (10)	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	5.2	9.2
実施例 28	A-26 (0.5)	z38 (0.15)	FII-2 (10)	TPI (0.04)	W-1	A1/B2 (80/40)	—	6.8	9.6
実施例 29	A-22 (0.2)	z52 (0.2)	FII-8 (8) FII-33 (2)	TOA (0.04)	W-2	A1/B1 (125/5)	—	6.3	10.1
実施例 30	A-49 (0.15)	z50 (0.2)	FII-11 (4) FII-34 (6)	HEP (0.06)	W-2	A1/B1 (100/40)	—	2.4	10.4
実施例 31	A-15 (0.3)	z44 (0.4)	FII-12 (3) FII-35 (7)	DBN (0.05)	W-3	A1/B2 (110/40)	—	6.9	11.0
実施例 32	A-35 (0.4)	—	FII-13 (10)	DIA (0.04) PEA (0.04)	W-1	A1/B1 (80/70)	—	2.7	9.5
実施例 33	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z43 (0.4)	FII-14 (9) FII-39 (1)	TPA (0.04)	W-2	A1/B2 (90/60)	—	2.7	8.9
実施例 34	A-20 (0.2)	z6 (0.1)	FII-16 (10)	TPSA (0.1)	W-4	A1/B2 (70/40)	—	6.9	9.2
実施例 35	A-81 (0.2)	z14 (0.2)	FII-18 (5) FII-1 (5)	TBAH (0.03)	W-1	A1/B2 (80/30)	—	3.8	10.1
実施例 36	A-107 (0.3)	z24 (0.3)	FII-20 (5) FII-5 (5)	TMEA (0.05)	W-1	A1/B1 (80/70)	—	3.8	9.5

【 0 4 5 1 】

10

20

30

40

【表 8】

	組成							評価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂(g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光フィード (%)
実施例 37	A-115 (0.1)	z1 (0.1) z6 (0.1)	FII-27 (5) FII-32 (5)	HAP (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	3.8	8.9
実施例 38	A-70 (0.6)	—	FII-28 (5) FII-27 (5)	DBN (0.04)	W-2	A2/B1 (70/80)	—	2.6	9.0
実施例 39	A-123 (0.6)	z14 (0.2)	FII-29 (8) FII-3 (2)	DIA (0.01) PEA (0.01)	W-1	A1/B2 (100/60)	—	5.3	9.4
実施例 40	A-129 (0.2)	z2 (0.2)	FII-30 (2) FII-31 (5)	PEA (0.05)	W-1	A1/B1 (110/70)	—	6.0	9.5
実施例 41	A-78 (0.6)	z38 (0.1)	FII-38 (10)	TPI (0.04)	W-1	A1/B2 (80/40)	—	3.6	9.9
実施例 42	A-85 (0.5)	z44 (0.4)	FII-40 (5) FII-1 (5)	TOA (0.04)	W-2	A1/B2 (125/5)	—	3.9	9.3
実施例 43	A-86 (0.2)	z40 (0.2) z5 (0.1)	FII-19 (3) FII-28 (7)	HEP (0.06)	W-2	A1/B1 (100/40)	—	5.6	10.0
実施例 44	A-94 (0.5)	z38 (0.15)	FII-11 (5) FII-3 (5)	DBN (0.03)	W-3	A1/B2 (110/40)	—	5.3	9.8
実施例 45	A-104 (0.3)	z54 (0.3)	FII-32 (4) FII-30 (6)	DIA (0.04) PEA (0.04)	W-1	A1/B1 (80/70)	—	5.5	9.6
実施例 46	A-112 (0.2)	z27 (0.1)	FII-5 (7) FII-28 (3)	TPA (0.04)	W-2	A1/B2 (90/60)	—	6.1	9.0
比較例 5	TPSN (0.3)	—	FII-1(10)	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	12.3	6.7
比較例 6	TPSO (0.3)	—	FII-1(10)	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	9.4	7.8

表 8

表 7 ~ 8 の結果より、F₂エキシマレーザー露光においても本発明の感光性組成物は、PEB 温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることがわかる。

【 0 4 5 3 】

〔実施例 4 7 ~ 5 6 及び比較例 7 及び 8 〕

<レジスト調製>

下記表 1 0 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 1 4 質量 % のポジ型レジスト溶液を調製した。

調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表 1 0 に示した。

【 0 4 5 4 】

下記表 9 に、表 1 0 に於ける樹脂 (R - 2) ~ (R - 2 4) のモル比、重量平均分子量を示す。

【 0 4 5 5 】

【表 9 〕

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

【 0 4 5 6 】

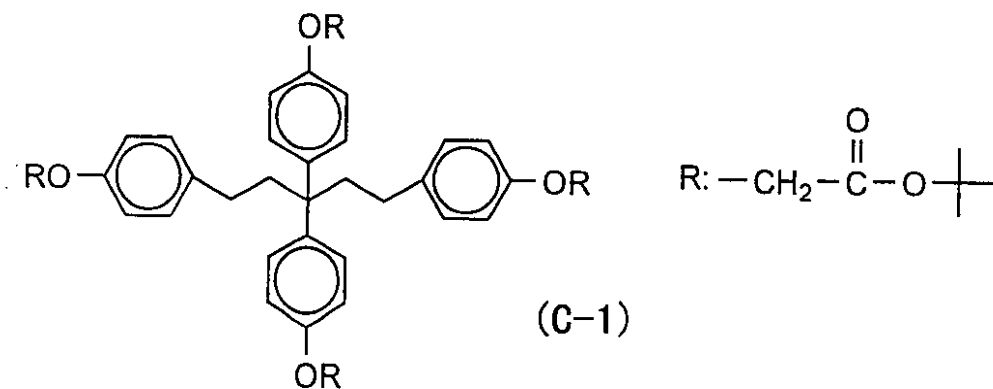
P H S : ポリヒドロキシスチレン VP - 8 0 0 0 (日本曹達 (株) 製)

【 0 4 5 7 】

表 9 に於ける溶解阻止化合物、(C - 1) 及び (C - 2) の構造は、下記の通りである。

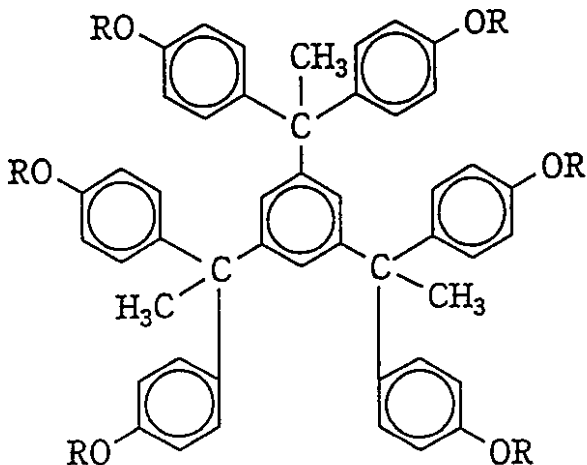
【 0 4 5 8 】

【化 7 9 〕

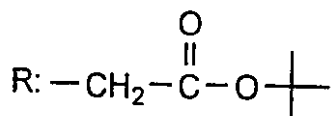


【 0 4 5 9 】

【化 8 0】



10



20

(C-2)

【0460】

<レジスト評価>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.6 μmのレジスト膜を形成させた。

30

このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー（NA = 0.63）を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃下60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを形成し、PEB温度依存性、露光ラチチュードを評価した。

【0461】

(PEB温度依存性)

110℃で90秒後加熱した際にマスクサイズ130 nmのラインアンドスペース1/1を再現する露光量を最適露光量とし、次に最適露光量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+2℃及び-2℃（112℃、108℃）の2つの温度で後加熱を行い、各々得られたラインアンドスペースを測長し、それらの線幅L₁及びL₂を求めた。PEB温度依存性をPEB温度変化1℃あたりの線幅の変動と定義し、下記の式により算出した。

40

$$PEB \text{ 温度依存性 (nm/℃)} = |L_1 - L_2| / 4$$

値が小さいほど温度変化に対する性能変化が小さく良好であることを示す。

【0462】

(露光ラチチュード)

線幅0.13 μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが0.13 μm ± 10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化

50

による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【0463】

【表10】

	組成							評価値	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光ラチチュード (%)
実施例 47	A-34 (0.3)	—	R-2	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	2.4	14.4
実施例 48	A-27 (0.3)	z38 (0.15)	R-9	TPI (0.03)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	3.8	13.5
実施例 49	A-22 (0.2)	z31 (0.2)	R-14	TPSA (0.01)	W-2	A1/B1 (60/40)	—	3.6	13.0
実施例 50	A-49 (0.15)	z34 (0.2)	R-23	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 (80/20)	—	0.9	15.3
実施例 51	A-5 (0.3)	z44 (0.2)	R-25	DIA (0.05)	W-3	A2/B1 (90/10)	—	3.3	13.7
実施例 52	A-35 (0.4)	—	R-24	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 (90/10)	—	1.1	15.7
実施例 53	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z30 (0.4)	R-8	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 (50/50)	—	1.3	15.8
実施例 54	A-20 (0.2)	z6 (0.1)	R-24	TOA (0.005)	W-4	A1/B1 (90/10)	—	3.1	13.9
実施例 55	A-81 (0.2)	z14 (0.2)	R-19	TBAH (0.0015)	W-4	A5/B2 (90/10)	—	2.8	15.1
実施例 56	A-107 (0.3)	z40 (0.3)	R-27	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 (95/5)	—	2.6	14.8
比較例 7	TPSN (0.3)	—	R-2	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	5.3	9.6
比較例 8	TPSO (0.3)	—	R-2	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	4.9	11.3

表 1 0

10

20

30

40

50

【0464】

表10における結果より、本発明の感光性組成物は、KrFエキシマレーザー露光におけるポジ型レジスト組成物としても、PEB温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることがわかる。

【0465】

〔実施例57～66及び比較例9及び10〕

<レジスト調製>

下記表11に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度14質量%のネガ型レジスト溶液を調製した。

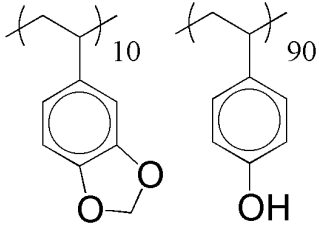
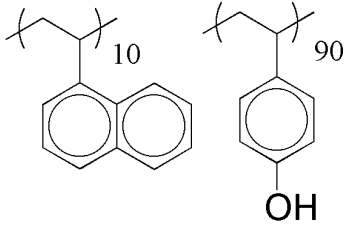
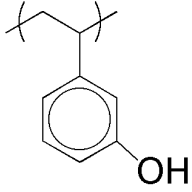
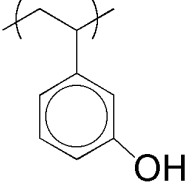
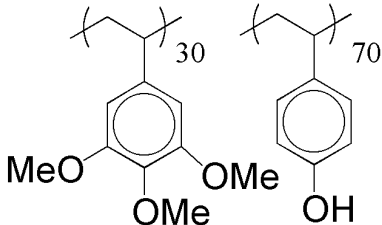
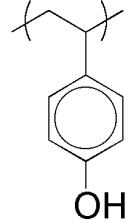
調製したネガ型レジスト溶液につき実施例47～56におけるのと同様の方法で評価を行い、結果を表11に示した。

【0466】

以下に、表11におけるアルカリ可溶性樹脂の構造、分子量及び分子量分布を示す。

【0467】

【化 8 1】

		Mw	Mw/Mn	
P-1		17000	2.15	10
P-2		16000	2.30	
P-3		19000	2.2	20
P-4		12000	1.2	30
P-5		21000	2.1	
P-6		6000	1.2	40

日本曹達製VP-5000

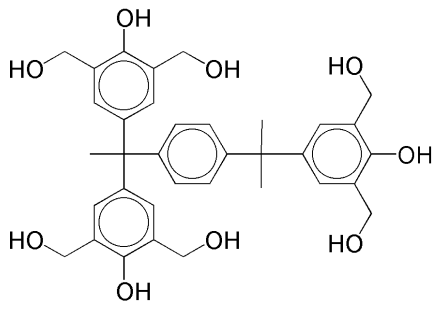
【 0 4 6 8 】

以下に、表 1 1 における架橋剤の構造を示す。

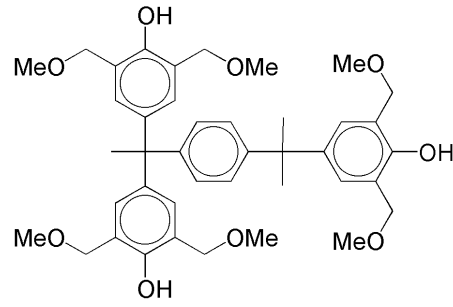
【 0 4 6 9 】

50

【化 8 2】

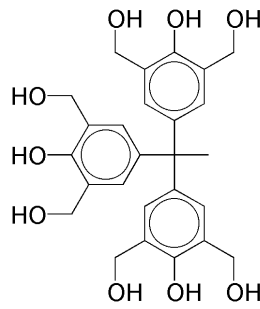


CL-1

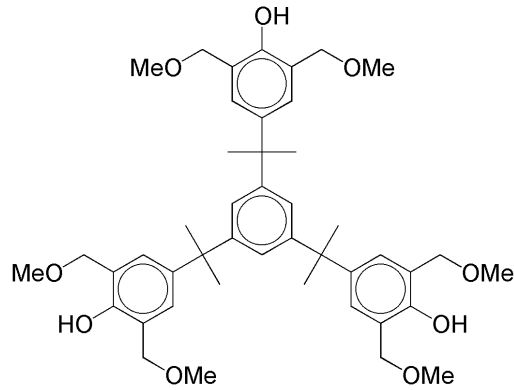


CL-2

10

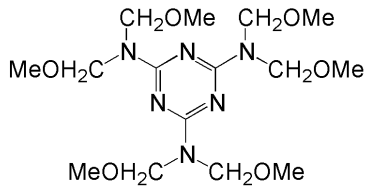


CL-3

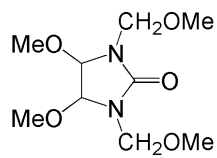


CL-4

20

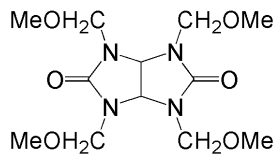


CL-5

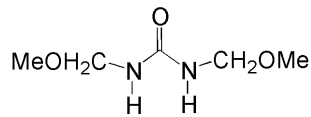


CL-6

30



CL-7



CL-8

【 0 4 7 0 】

【表 1 1】

	組 成							評 価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光リソコート (%)
実施例 57	A-34 (0.3)	—	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-1 (2)	3.4	16.4
実施例 58	A-27 (0.3)	z38 (0.15)	P-2	TPI (0.03)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-2 (3)	4.6	13.3
実施例 59	A-22 (0.2)	z31 (0.2)	P-3	TOA (0.005)	W-2	A1/B1 (60/40)	CL-3 (2.5)	4.7	13.7
実施例 60	A-49 (0.15)	z34 (0.2)	P-4	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 (80/20)	CL-4 (3)	1.6	15.6
実施例 61	A-5 (0.3)	z44 (0.2)	P-5	DBN (0.03)	W-3	A2/B1 (90/10)	CL-5 (1.5)	4.3	13.2
実施例 62	A-35 (0.4)	—	P-6	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 (90/10)	CL-6 (3)	2.2	15.7
実施例 63	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z30 (0.4)	P-1	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 (50/50)	CL-7 (2.5)	2.1	15.8
実施例 64	A-20 (0.2)	z6 (0.1)	P-2/P-6 (80/20)	TPSA (0.1)	W-4	A1/B1 (90/10)	CL-8 (2.5)	4.0	13.3
実施例 65	A-81 (0.2)	z14 (0.2)	P-3	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2 (90/10)	CL-1(2) CL-5(2)	3.3	15.2
実施例 66	A-107 (0.3)	z40 (0.3)	P-4	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 (95/5)	CL-2(1) CL-7(2)	3.9	15.8
比較例 9	TPSN (0.3)	—	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-1 (2)	6.7	8.4
比較例 10	TPSO (0.3)	—	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-1 (2)	6.0	10.1

表 1 1

【 0 4 7 1 】

表 1 1 の結果より、本発明の感光性組成物は、KrFエキシマレーザー露光におけるネ

10

20

30

40

50

ガ型レジスト組成物としても、PEB温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることがわかる。

【0472】

〔実施例67～76及び比較例11及び12〕

<レジスト調製>

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

調製したポジ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表12に示した。

【0473】

<レジスト評価>

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

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

【0474】

（PEB温度依存性）

110℃で90秒後加熱した際に110nmの密集ラインアンドスペース（ピッチ200nm）を再現する照射量を最適照射量とし、次に最適照射量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+2℃及び-2℃（112℃、108℃）の2つの温度で後加熱を行い、各々得られたラインアンドスペースを測長し、それらの線幅 L_1 及び L_2 を求めた。PEB温度依存性をPEB温度変化1℃あたりの線幅の変動と定義し、下記の式により算出した。

$$\text{PEB温度依存性 (nm/℃)} = |L_1 - L_2| / 4$$

値が小さいほど温度変化に対する性能変化が小さく良好であることを示す。

【0475】

（露光ラチチュード）

100nmの密集コンタクトホール（ピッチ300nm）を解像する照射量を最適照射量とし、照射量を変化させた際にパターンサイズが $100\text{nm} \pm 10\%$ を許容する照射量幅を求め、この値を最適照射量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【0476】

10

20

30

【表 1 2】

	組 成							評 価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光リソ (%)
実施例 67	A-34 (0.3)	—	R-2	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	3.8	16.5
実施例 68	A-27 (0.3)	z38 (0.15)	R-9	TPI (0.03)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	4.3	13.9
実施例 69	A-22 (0.2)	z31 (0.2)	R-14	TPSA (0.01)	W-2	A1/B1 (60/40)	—	4.9	13.3
実施例 70	A-49 (0.15)	z34 (0.2)	R-23	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 (80/20)	—	2.3	14.9
実施例 71	A-5 (0.3)	z44 (0.2)	R-25	DIA (0.05)	W-3	A2/B1 (90/10)	—	4.6	13.5
実施例 72	A-35 (0.4)	—	R-24	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 (90/10)	—	2.8	15.1
実施例 73	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z30 (0.4)	R-8	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 (50/50)	—	3.1	14.9
実施例 74	A-20 (0.2)	z6 (0.1)	R-24	TOA (0.005)	W-4	A1/B1 (90/10)	—	3.7	13.1
実施例 75	A-81 (0.2)	z14 (0.2)	R-19	TBAH (0.0015)	W-4	A5/B2 (90/10)	—	3.3	15.3
実施例 76	A-107 (0.3)	z40 (0.3)	R-27	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 (95/5)	—	3.5	16.0
比較例 11	TPSN (0.3)	—	R-2	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	8.4	7.0
比較例 12	TPSO (0.3)	—	R-2	DBN (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	—	6.2	9.3

表 1 2

【 0 4 7 7 】

表 1 2 の結果より、本発明の感光性組成物は、電子線照射においてポジ型レジスト組成

10

20

30

40

50

物としても P E B 温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることがわかる。

【 0 4 7 8 】

〔実施例 7 7 ~ 8 6 及び比較例 1 3 及び 1 4 〕

<レジスト調製>

表 1 3 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 1 2 質量 % のネガ型レジスト溶液を調製した。

調製したネガ型レジスト溶液につき下記の方法で評価を行い、結果を表 1 3 に示した。

【 0 4 7 9 】

<レジスト評価>

調製したネガ型レジスト溶液を、スピコーターを用いて、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、1 2 0 ° で 6 0 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0 . 3 μ m のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィ装置（加速電圧 1 0 0 k e V ）で照射し、照射後直ぐに 1 1 0 ° で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2 . 3 8 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 2 3 ° で 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成した。

【 0 4 8 0 】

（ P E B 温度依存性 ）

1 1 0 ° で 9 0 秒後加熱した際に 1 1 0 n m の密集ラインアンドスペース（ピッチ 2 0 0 n m ）を再現する照射量を最適照射量とし、次に最適照射量で露光を行った後に、後加熱温度に対して、+ 2 ° 及び - 2 ° （ 1 1 2 ° 、 1 0 8 ° ）の 2 つの温度で後加熱を行い、各々得られたラインアンドスペースを測長し、それらの線幅 L_1 及び L_2 を求めた。P E B 温度依存性を P E B 温度変化 1 ° あたりの線幅の変動と定義し、下記の式により算出した。

$$P E B \text{ 温度依存性 (n m / } ^\circ \text{)} = | L_1 - L_2 | / 4$$

値が小さいほど温度変化に対する性能変化が小さく良好であることを示す。

【 0 4 8 1 】

（露光ラチチュード）

1 0 0 n m の密集ラインアンドスペース（ピッチ 2 0 0 n m ）を解像する照射量を最適照射量とし、照射量を変化させた際にパターンサイズが $1 0 0 \text{ n m} \pm 1 0 \%$ を許容する照射量幅を求め、この値を最適照射量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【 0 4 8 2 】

10

20

30

【表 1 3】

	組 成							評 価	
	酸発生剤 (g)	併用酸 発生剤(g)	樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	界面活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	(C) 成分(g)	PEB 温度 依存性 (mm/°C)	露光リソレート (%)
実施例 77	A-34 (0.3)	—	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-1 (2)	2.9	15.5
実施例 78	A-27 (0.3)	z38 (0.15)	P-2	TPI (0.03)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-2 (3)	4.8	12.9
実施例 79	A-22 (0.2)	z31 (0.2)	P-3	TOA (0.005)	W-2	A1/B1 (60/40)	CL-3 (2.5)	4.1	13.1
実施例 80	A-49 (0.15)	z34 (0.2)	P-4	HEP (0.02)	W-2	A3/B1 (80/20)	CL-4 (3)	3.3	15.0
実施例 81	A-5 (0.3)	z44 (0.2)	P-5	DBN (0.03)	W-3	A2/B1 (90/10)	CL-5 (1.5)	4.9	13.0
実施例 82	A-35 (0.4)	—	P-6	DCMA (0.03)	W-4	A4/B1 (90/10)	CL-6 (3)	2.0	14.6
実施例 83	A-38 (0.1) A-34 (0.1)	z30 (0.4)	P-1	TPA (0.01)	W-4	A1/B1 (50/50)	CL-7 (2.5)	2.1	14.7
実施例 84	A-20 (0.2)	z6 (0.1)	P-2/P-6 (80/20)	TPSA (0.1)	W-4	A1/B1 (90/10)	CL-8 (2.5)	3.0	12.7
実施例 85	A-81 (0.2)	z14 (0.2)	P-3	TBAH (0.015)	W-4	A5/B2 (90/10)	CL-1(2) CL-5(2)	2.7	15.0
実施例 86	A-107 (0.3)	z40 (0.3)	P-4	TMEA (0.02)	W-4	A1/B1 (95/5)	CL-2(1) CL-7(2)	3.0	15.0
比較例 13	TPSN (0.3)	—	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-1 (2)	7.1	8.2
比較例 14	TPSO (0.3)	—	P-1	DIA (0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	CL-1 (2)	5.9	10.1

【 0 4 8 3 】

表 1 3 の結果より、本発明の感光性組成物は、電子線照射においてネガ型レジスト組成

10

20

30

40

50

物としてもPEB温度依存性が小さく露光ラチチュードが広く優れていることがわかる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-323758(JP,A)
特開2002-268209(JP,A)
特開2002-139838(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0113658(US,A1)
特開2002-131897(JP,A)
特開平10-010715(JP,A)
特開2001-133967(JP,A)
特開平10-007650(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0194639(US,A1)
国際公開第02/082185(WO,A1)
特開2002-214774(JP,A)
特開2003-140332(JP,A)
特開2003-261529(JP,A)
特開2003-337416(JP,A)
特開2003-330196(JP,A)
特開2005-075824(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-18
CA/REGISTRY(STN)