

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-79270

(P2010-79270A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

| (51) Int.Cl.                 | F I             | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| <b>G03F 7/40 (2006.01)</b>   | G03F 7/40 501   | 2H096       |
| <b>H01L 21/027 (2006.01)</b> | H01L 21/30 502R | 5F046       |
| <b>G03F 7/38 (2006.01)</b>   | H01L 21/30 566  |             |
|                              | G03F 7/38 511   |             |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 75 頁)

|              |                              |          |  |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2009-180210 (P2009-180210) | (71) 出願人 | 306037311<br>富士フイルム株式会社<br>東京都港区西麻布2丁目26番30号 |
| (22) 出願日     | 平成21年7月31日 (2009.7.31)       | (74) 代理人 | 100115107<br>弁理士 高松 猛                        |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-222600 (P2008-222600) | (74) 代理人 | 100132986<br>弁理士 矢澤 清純                       |
| (32) 優先日     | 平成20年8月29日 (2008.8.29)       | (72) 発明者 | 白川 三千紘<br>静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内      |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者 | 岩戸 薫<br>静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法及びそれに用いる感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】半導体製造の微細なパターン形成に用いられ、ラインウイズスラフネス(LWR)が低減されたパターンを形成できるとともに、広い露光ラチチュードを可能とするパターン形成方法及びそれに用いる感光性組成物を提供する。

【解決手段】感光性組成物により感光性膜を形成する工程、該感光性膜を活性光線又は放射線で照射する工程、加熱工程(PEB工程)、現像工程、リンス工程、及び、ポストバーク工程を含むパターン形成方法であって、該感光性組成物に含まれる少なくとも1つの樹脂のガラス転移温度が式(1)の範囲内にあることを特徴とするパターン形成方法及びそれに用いる感光性組成物。

式(1) :  $\text{ポストバーク工程の加熱温度} + 20 < \text{樹脂のガラス転移温度} < \text{PEB工程の加熱温度}$

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

感光性組成物により感光性膜を形成する工程、該感光性膜を活性光線又は放射線で照射する工程、加熱工程（PEB工程）、現像工程、リンス工程、及び、ポストバーク工程を含むパターン形成方法であって、該感光性組成物に含まれる少なくとも1つの樹脂のガラス転移温度が式（1）の範囲内にあることを特徴とするパターン形成方法。

式（1）：ポストバーク工程の加熱温度+20 樹脂のガラス転移温度 > PEB工程の加熱温度

## 【請求項 2】

PEB工程の加熱温度が115 以下であり、ポストバーク工程の加熱温度が115 以上であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

10

## 【請求項 3】

該感光性膜の膜厚が、5nm～300nmの範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 4】

ポストバーク工程の加熱温度+20 樹脂のガラス転移温度 > PEB工程の加熱温度、の条件を満たす樹脂を含有することを特徴とした、請求項1～3のいずれかに記載のパターン形成方法において使用される感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にその他のフォトリソレーション工程に使用される、感光性組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、250nm以下、好ましくは220nm以下の遠紫外線や電子線などを露光光源とする場合に好適な感光性組成物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】

化学増幅系感光性組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性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である。

30

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、かつ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

## 【0003】

一方、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー（193nm）を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するArFエキシマレーザー用レジストが開発されてきている。例えば、特許文献1及び2には、多環構造を有する酸分解性基を有する繰り返し単位と非酸分解性の繰り返し単位を有する樹脂を含有する組成物が記載されている。特許文献3には、特定のスルホン酸発生剤を含有するレジスト組成物が開示されている。

40

これらの公報に記載のレジストは、いずれも酸によって解離する、酸に対して不安定な保護基を有する樹脂を含有する化学増幅型レジストであるが、レジストパターンの一層の微細化が求められるなか、ラインエッジラフネスの改善が急務となってきた。例えば、ピッチ100nmのラインアンドスペースパターンにおいて、ラインパターンが50nmであるとき、ラインウイズスラフネス（LWR）が5nm以下であることが要求されている。すなわち、微細化が進行した結果、線幅に対し、10%以下までLWRを制御する

50

ことが必要とされてきている。

【0004】

また、LWRを抑制すると、露光量の変動により、パターンサイズが変動する傾向が大きくなる、即ち、露光ラチチュードが狭くなる傾向があった。

従来のレジスト組成物を用いたパターン形成方法は、未だ十分ではなく、トレード・オフの関係にあるLWRと露光ラチチュードの両立が望まれてきている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003 167347号公報

10

【特許文献2】特開2003 223001号公報

【特許文献3】特開2005 173549号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は前記の背景に鑑みなされたものであり、その目的は、半導体製造の微細なパターン形成に用いられ、ラインウイズスラフネス(LWR)が低減されたパターンを形成できるとともに、広い露光ラチチュードを可能とするパターン形成方法、及び、それに好適な感光性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定のガラス転移温度範囲を持つ樹脂を含む感光性組成物と、PEB工程とポストバーク工程の温度に着目したプロセスを組み合わせることで、LWR及び露光ラチチュードに優れたパターンが得られることが分かった。

本発明は、上記知見に鑑み開発されたものであり、本発明の課題は以下に示す本発明により達成された。

【0008】

(1) 感光性組成物により感光性膜を形成する工程、該感光性膜を活性光線又は放射線で照射する工程、加熱工程(PEB工程)、現像工程、リンス工程、及び、ポストバーク工程を含むパターン形成方法であって、該感光性組成物に含まれる少なくとも1つの樹脂のガラス転移温度が式(1)の範囲内にあることを特徴とするパターン形成方法。

30

式(1)：ポストバーク工程の加熱温度+20 樹脂のガラス転移温度 > PEB工程の加熱温度

【0009】

(2) PEB工程の加熱温度が115 以下であり、ポストバーク工程の加熱温度が115 以上であることを特徴とする上記(1)に記載のパターン形成方法。

【0010】

(3) 該感光性膜の膜厚が、5nm~300nmの範囲にあることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のパターン形成方法。

40

(4) ポストバーク工程の加熱温度+20 樹脂のガラス転移温度 > PEB工程の加熱温度、の条件を満たす樹脂を含有することを特徴とした、上記(1)~(3)のいずれかに記載のパターン形成方法において使用される感光性組成物。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、LWR及び露光ラチチュード性能が改善され、半導体製造の微細なパターンの形成方法と、パターン形成に好適に用い得る感光性組成物の提供が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

50

## 【0013】

本発明のパターン形成方法は、感光性組成物により感光性膜を形成する工程、該感光性膜を活性光線又は放射線で照射する工程、続く加熱工程（Post Exposure Bake：以下、PEB工程と表記）、現像工程、リンス工程、及び、加熱工程（Post Bake：以下、ポストベーク工程と表記）を含むパターン形成方法にあって、感光性組成物に含まれる少なくとも1つの樹脂のガラス転移温度が式（1）の範囲内にあることを特徴としている。

式（1）：ポストベーク工程の加熱温度+20 樹脂のガラス転移温度 > PEB工程の加熱温度

式（1）を満たす所定のガラス転移温度を有する樹脂は、感光性組成物が含有する樹脂全体に対し、20質量%以上含まれていることが好ましく、30～100質量%含まれていることがより好ましく、40～100質量%含まれていることが最も好ましい。当該所定の樹脂が、特にパターン表面近傍に存在することが、LWRの低減に好ましいと考えられる。

10

## 【0014】

式（1）を満たす所定のガラス転移温度を有する樹脂は、後述する樹脂（A）、（D）、（HR）など、感光性組成物が含有するいずれの樹脂であってもよい。

樹脂のガラス転移温度は、例えば、以下の方法により測定することができる。

高分子物質を加熱した場合にガラス状の硬い状態からゴム状に変わる現象をガラス転移といい、ガラス転移がおこる温度をガラス転移点（Tg）と定義する。Tgの測定方法は、示差走査熱量測定による方法（DSC法）を使用することができる。DSC法とは、試験片を室温から20 /分の割合で昇温させ、示差走査熱量計にて発熱量を測定し、作成した吸熱曲線（2段階の発熱曲線）に2本の延長線を引き、延長線間の1/2直線と吸熱曲線の交点からTgを求めることができる。

20

## 【0015】

なお、本発明のパターン形成方法において、PEB工程の加熱温度が115 以下であり、ポストベーク工程の加熱温度が115 以上であることが好ましい。

また、該感光性膜の膜厚が、5nm～300nmの範囲にあることが好ましい。

また、樹脂のTgが135 ～220 、PEB工程の加熱温度が60 ～180 、ポストベーク工程の加熱温度が115 ～200 であり、一般式（I）を満足する各温度であることが好ましい。

30

## 【0016】

〔パターン形成方法〕

以下、本発明のパターン形成方法における、感光性組成物により感光性膜を形成する工程、該感光性膜を活性光線又は放射線で照射する工程、PEB工程、現像工程、リンス工程、及び、ポストベーク工程について詳述する。

感光性組成物により感光性膜を形成する工程においては、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。

乾燥温度は60 ～180 であることが好ましく、65 ～150 であることがより好ましく、70 ～140 であることが最も好ましい。乾燥時間は、30秒～120秒であることが好ましく、40秒～110秒であることがより好ましく、50秒～100秒であることが最も好ましい。

40

## 【0017】

感光性膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

50

## 【0018】

当該感光性膜に、パターン形成のため、通常所定のマスクを通して、活性光線又は放射線を照射する。

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、本発明の感光性組成物はその光源によらず、LWR及び露光ラチチュードが改善されたパターンが得られる。活性光線又は放射線として、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1~200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F<sub>2</sub>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、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV(13nm)、電子ビームが好ましい

10

。活性光線又は放射線を照射する工程後、加熱工程(PEB工程)を有する。

PEB工程における温度は60~180であることが好ましく、65~150であることがより好ましく、70~115であることが最も好ましい。PEB時間は、30秒~120秒であることが好ましく、40秒~110秒であることがより好ましく、50秒~100秒であることが最も好ましい。

## 【0019】

現像工程において使用される現像液としては、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、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

20

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

現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

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

30

現像時間は、5秒~200秒であることが好ましく、6秒~150秒であることがより好ましく、10秒~130秒であることが最も好ましい。

## 【0020】

リンス工程において使用されるリンス液は、水を主成分とし、通常、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

また、現像工程又は、リンス工程の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

リンス時間は、5秒~500秒であることが好ましく、10秒~300秒であることがより好ましく、10秒~150秒であることが最も好ましい。

40

そして、ポストバーク工程において、リンス工程後付着した水分を除去するために加熱を行う。

ポストバーク工程における温度は80~200であることが好ましく、90~180であることがより好ましく、115~160であることが最も好ましい。ポストバーク時間は、30秒~120秒であることが好ましく、40秒~110秒であることがより好ましく、50秒~100秒であることが最も好ましい。

## 【0021】

上記各加熱を要する工程においては、ホットプレートなど、パターンングにおいて通常使用できる手段を用いることができる。

なお、活性光線又は放射線の照射時に感光性膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い

50

液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

#### 【0022】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

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

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

10

#### 【0023】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上の感光性膜を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、感光性膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

20

#### 【0024】

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

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D<sub>2</sub>O）を用いてもよい。

30

#### 【0025】

〔感光性組成物〕

本発明のパターン形成方法において使用される感光性組成物は、特に限定されないが、一般的には、酸発生剤、樹脂、有機溶剤を含有し、好ましくは、更に酸拡散性抑制剤、界面活性剤を含有し、またその他の添加剤を含有してもよい。

#### 【0026】

<1. 酸発生剤>

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

40

#### 【0027】

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。

#### 【0028】

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号明細書、独国特許第3914407号明細書、特開昭63-26653号公報、特開昭55-164824号公報、特開昭62-69263号公報、特開昭63-146038号公

50

報、特開昭63-163452号公報、特開昭62-153853号公報、特開昭63-146029号公報等に記載の化合物を用いることができる。

【0029】

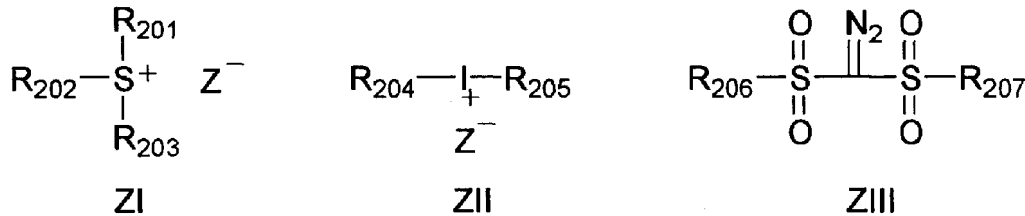
更に米国特許第3,779,778号明細書、欧州特許第126,712号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0030】

酸発生剤の中で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。

【0031】

【化1】



10

【0032】

上記一般式(ZI)において、

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

20

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

また、 $R_{201}$ ~ $R_{203}$ 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。 $R_{201}$ ~ $R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

$Z^-$ は、非求核性アニオンを表す。

【0033】

$Z^-$ 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。

30

【0034】

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。これにより感光性組成物の経時安定性が向上する。

【0035】

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

【0036】

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

40

【0037】

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

50

## 【0038】

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

## 【0039】

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

10

20

## 【0040】

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

## 【0041】

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

## 【0042】

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

30

## 【0043】

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

## 【0044】

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。

40

## 【0045】

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

50



## 【 0 0 4 6 】

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。

## 【 0 0 4 7 】

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

10

## 【 0 0 4 8 】

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

## 【 0 0 4 9 】

なお、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物のR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の少なくとも1つが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物のR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

20

## 【 0 0 5 0 】

更に好ましい(ZI)成分として、以下に説明する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)及び(ZI-4)を挙げることができる。

## 【 0 0 5 1 】

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

## 【 0 0 5 2 】

アリールスルホニウム化合物は、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の全てがアリール基でもよいし、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>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。

30

## 【 0 0 5 3 】

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

## 【 0 0 5 4 】

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

40

## 【 0 0 5 5 】

50

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。

【0056】

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

10

【0057】

次に、化合物 (Z I - 2) について説明する。

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

20

【0058】

$R_{201} \sim R_{203}$  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。

【0059】

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

【0060】

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

30

【0061】

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。

40

【0062】

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

【0063】

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

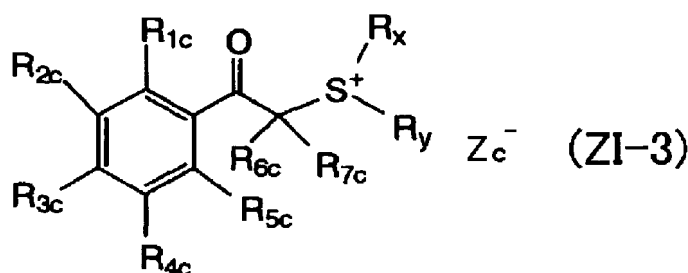
【0064】

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

50

【 0 0 6 5 】

【 化 2 】



10

【 0 0 6 6 】

一般式 ( Z I - 3 ) に於いて、

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

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

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

【 0 0 6 7 】

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

20

【 0 0 6 8 】

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

【 0 0 6 9 】

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

30

【 0 0 7 0 】

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

【 0 0 7 1 】

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

40

【 0 0 7 2 】

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

【 0 0 7 3 】

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

50

## 【0074】

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

## 【0075】

$R_x$ 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。

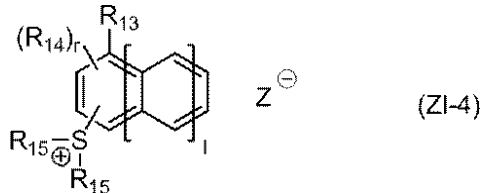
## 【0076】

化合物(ZI-4)とは、以下の一般式(ZI-4)で表される化合物である。

## 【0077】

10

## 【化3】



## 【0078】

一般式(ZI-4)中、

$R_{13}$ は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

20

$R_{14}$ は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基を表す。

$R_{15}$ は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基を表す。2個の $R_{15}$ が互いに結合して環を形成してもよい。

lは0~2の整数を表す。

rは0~10の整数を表す。

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

## 【0079】

一般式(ZI-4)において、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。

30

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルが好ましい。

40

## 【0080】

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等が好ましい。

## 【0081】

$R_{13}$ のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数

50

2 ~ 11のものが好ましく、例えば、 $R_{13}$ として例示したアルコキシ基に対応するアルコキシカルボニル基を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0082】

$R_{14}$ のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1 ~ 10のものが好ましく、例えば、 $R_{13}$ として例示したアルキル基又はシクロアルキルスルホニル基に対応するアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基を挙げることができる。

これらのアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 $n$ -プロパンスルホニル基、 $n$ -ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

【0083】

1としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。 $r$ としては、0 ~ 2が好ましい。

【0084】

前記、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ の各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1 ~ 20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2 ~ 21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、炭素原子数2 ~ 21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基を挙げることができ、前記アルコキシ基として例示のものに対応するアルコキシカルボニル基を挙げることができる。

前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、炭素原子数2 ~ 21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができ、前記アルコキシ基として例示のものに対応するアルコキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0085】

2個の $R_{15}$ が互いに結合して形成してもよい環構造としては、一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）を形成する基が望ましい。また、前記2個の基に対する置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式(ZI-4)における $R_{15}$ としては、メチル基、エチル基、2個の $R_{15}$ が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2個の基等が好ましい。

$R_{13}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、 $R_{14}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基は、上記のように置換されていてもよく、置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

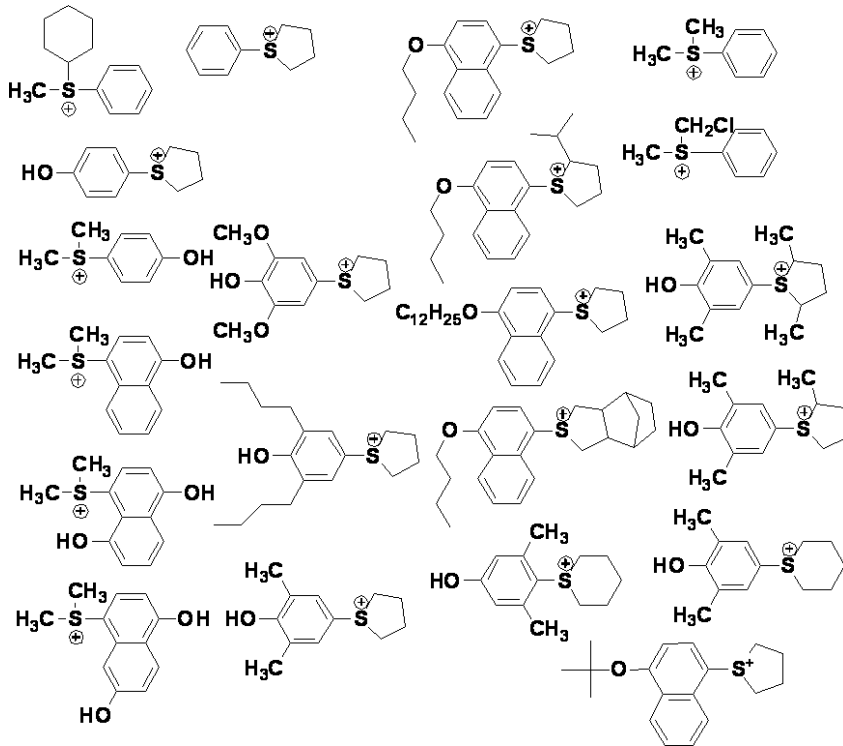
【0086】

以下に、一般式(ZI-4)で表される化合物におけるカチオンの好ましい具体例を示

す。

【 0 0 8 7 】

【 化 4 】



10

20

【 0 0 8 8 】

一般式 ( Z I I ) 及び ( Z I I I ) 中、

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

【 0 0 8 9 】

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

30

【 0 0 9 0 】

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

40

【 0 0 9 1 】

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

【 0 0 9 2 】

$Z^-$  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

50

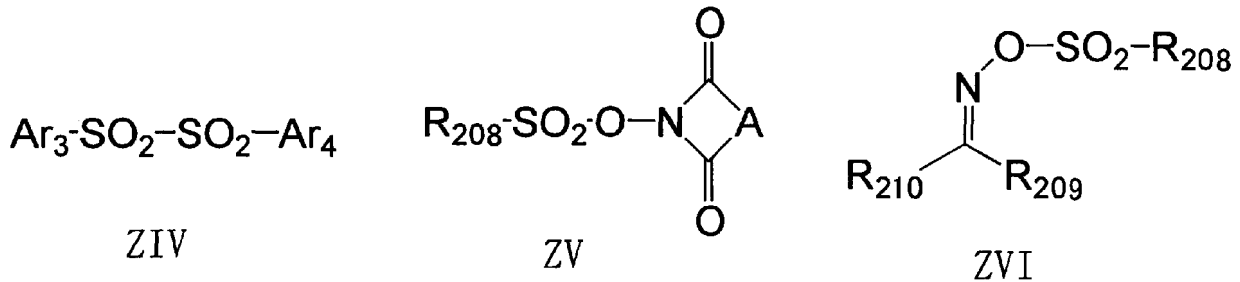
様のものを挙げることができる。

【0093】

酸発生剤として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

【0094】

【化5】



【0095】

一般式(ZIV)~(ZVI)中、

Ar<sub>3</sub>及びAr<sub>4</sub>は、各々独立に、アリアル基を表す。

R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

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。

20

【0096】

酸発生剤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、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは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、又は1価のフッ素原子又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、又は1価のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のpKaがpKa = -1以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

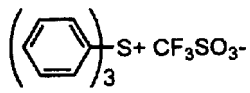
30

【0097】

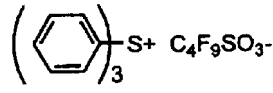
酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0098】

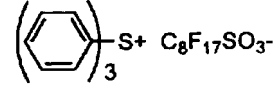
【化6】



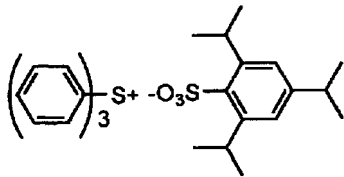
(z1)



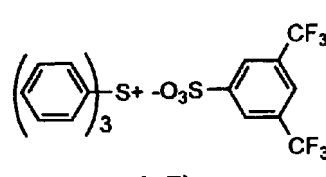
(z2)



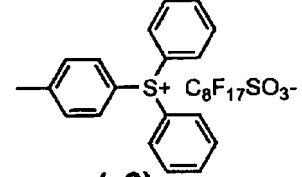
(z3)



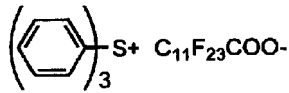
(z4)



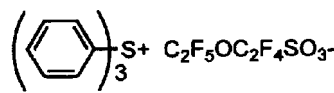
(z5)



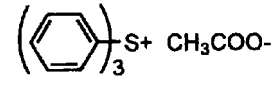
(z6)



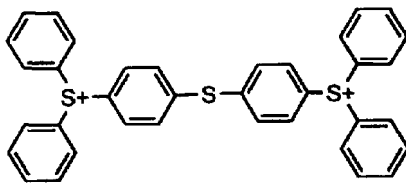
(z7)



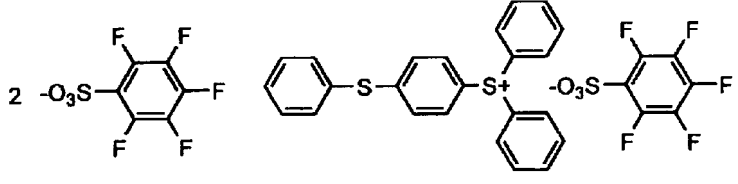
(z8)



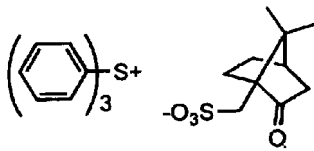
(z9)



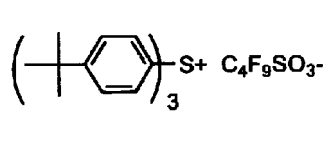
(z10)



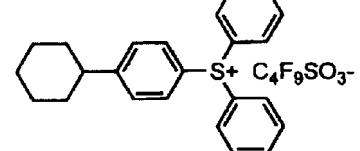
(z11)



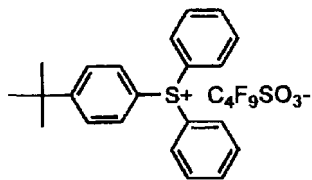
(z12)



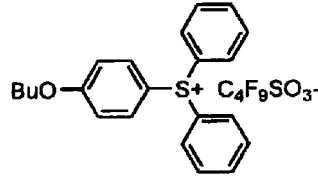
(z13)



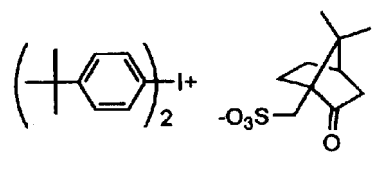
(z14)



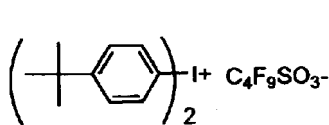
(z15)



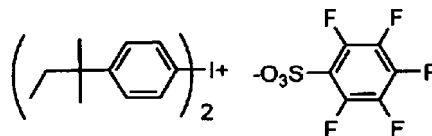
(z16)



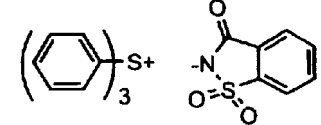
(z17)



(z18)



(z19)



(z20)

10

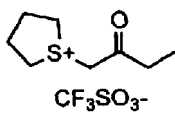
20

30

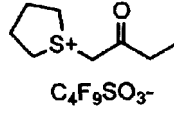
40



【化7】



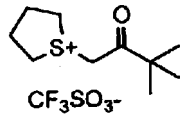
(z21)



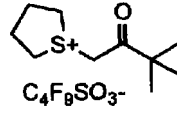
(z22)



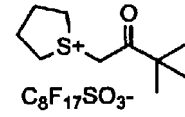
(z23)



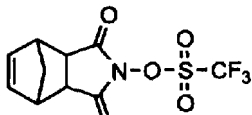
(z24)



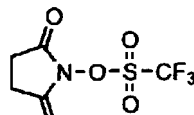
(z25)



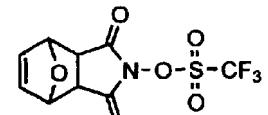
(z26)



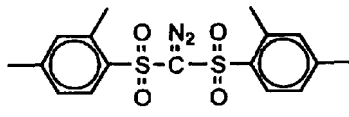
(z27)



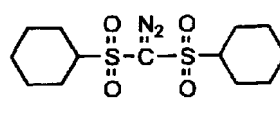
(z28)



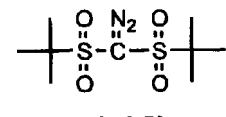
(z29)



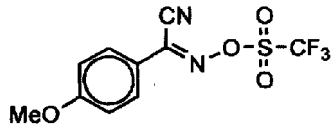
(z30)



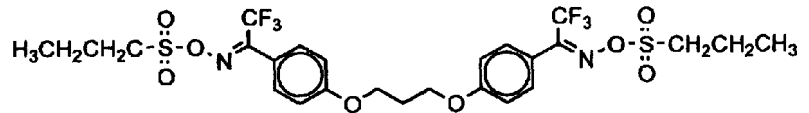
(z31)



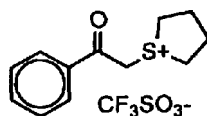
(z32)



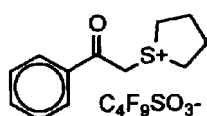
(z33)



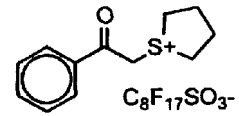
(z34)



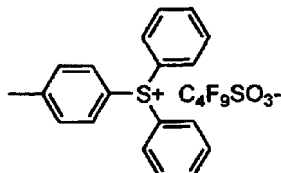
(z35)



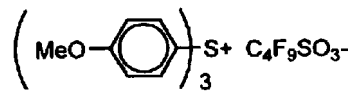
(z36)



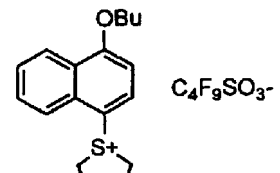
(z37)



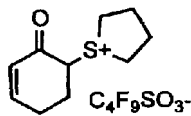
(z38)



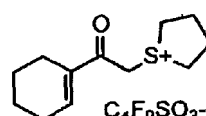
(z39)



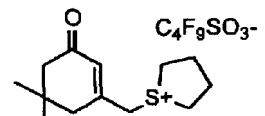
(z40)



(z41)



(z42)



(z43)

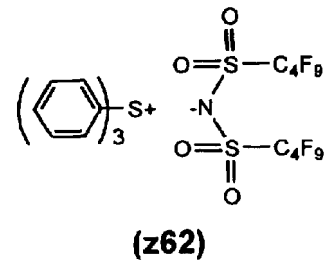
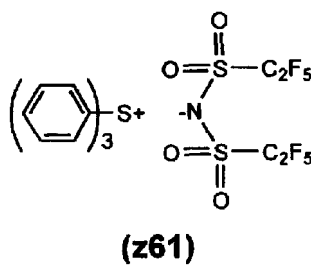
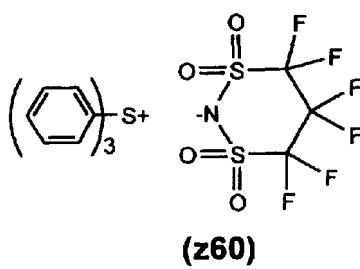
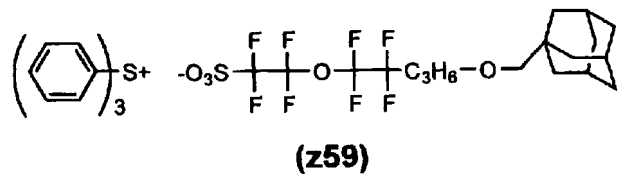
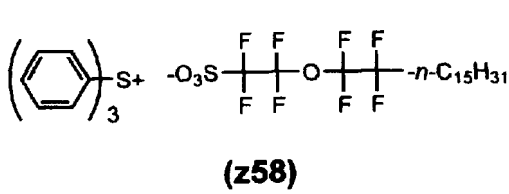
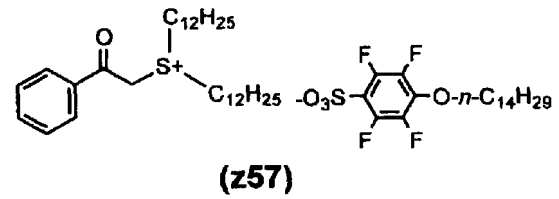
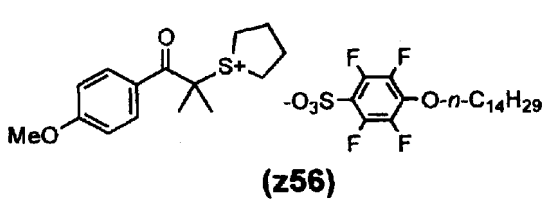
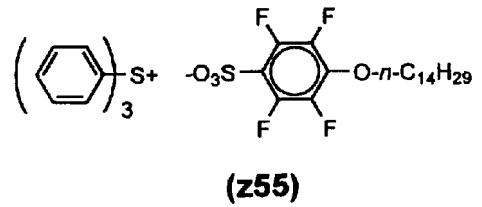
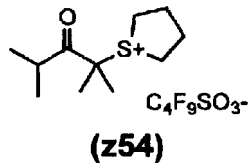
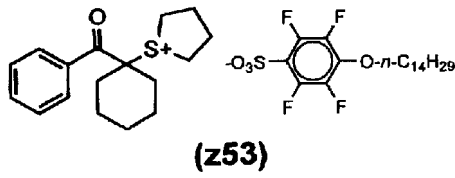
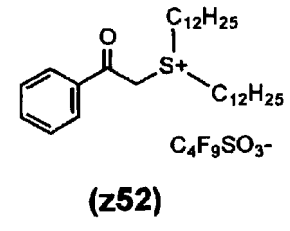
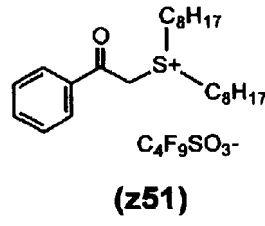
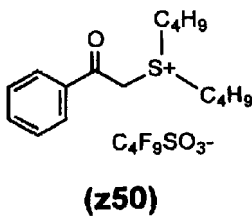
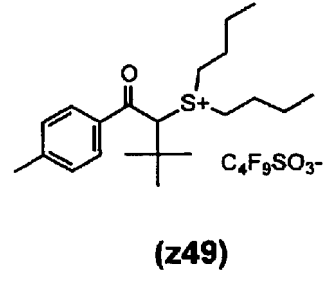
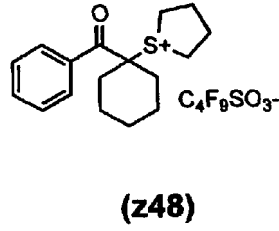
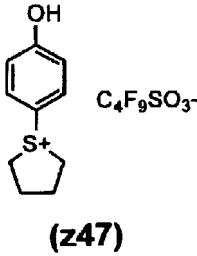
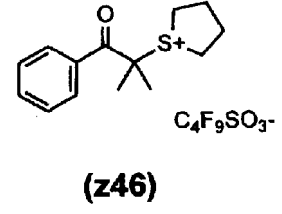
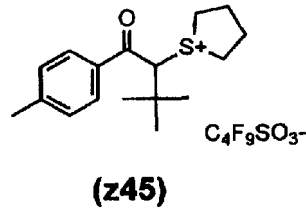
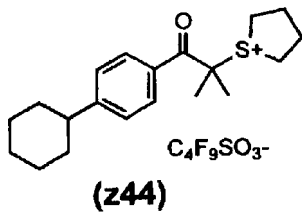
10

20

30

40

【化 8】



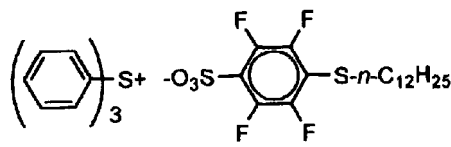
10

20

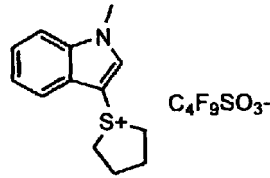
30

40

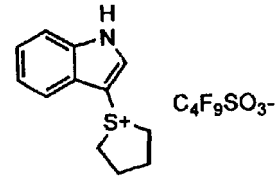
【化 9】



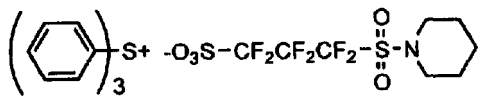
(z63)



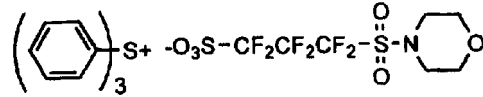
(z64)



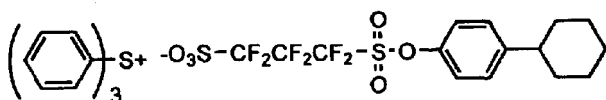
(z65)



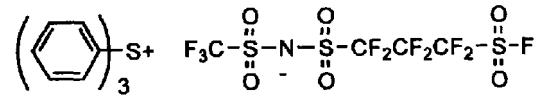
(z66)



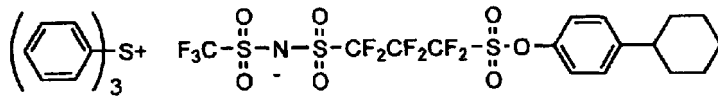
(z67)



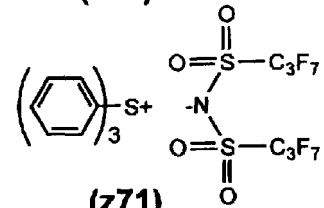
(z68)



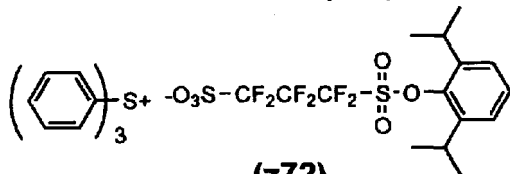
(z69)



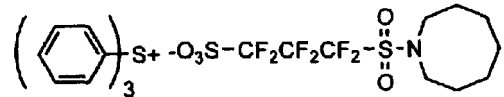
(z70)



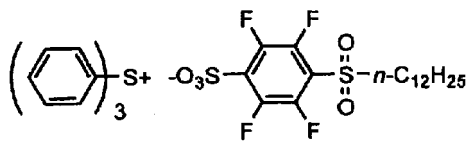
(z71)



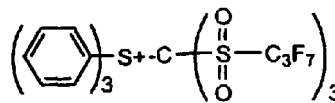
(z72)



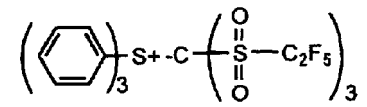
(z73)



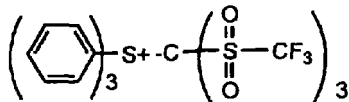
(z74)



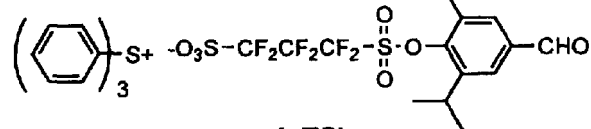
(z75)



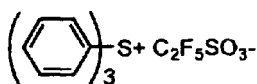
(z76)



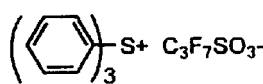
(z77)



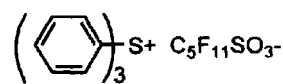
(z78)



(z79)

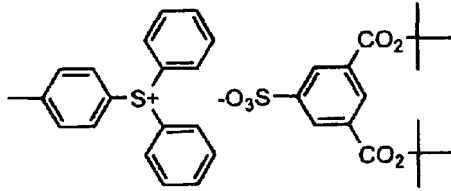


(z80)

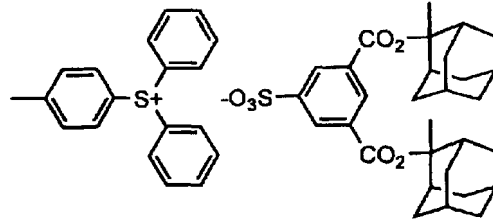


(z81)

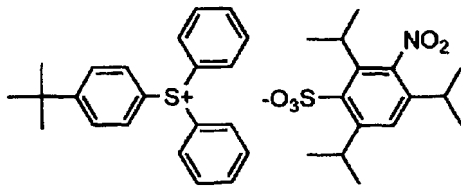
【化10】



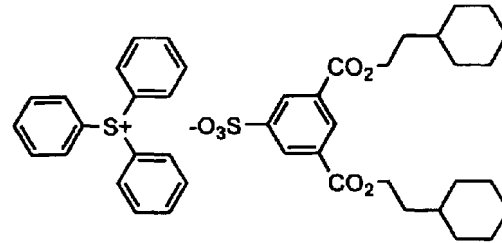
(z82)



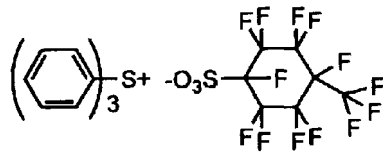
(z83)



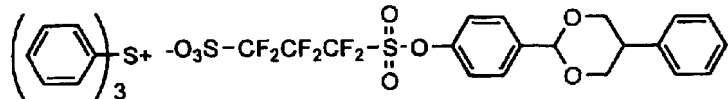
(z84)



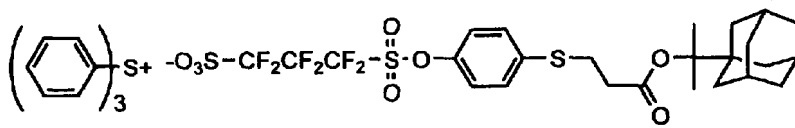
(z85)



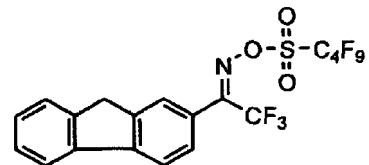
(z86)



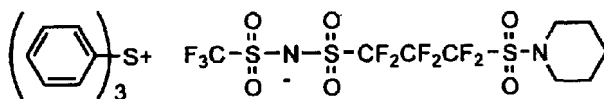
(z87)



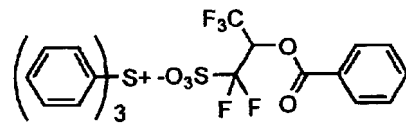
(z88)



(z89)



(z90)



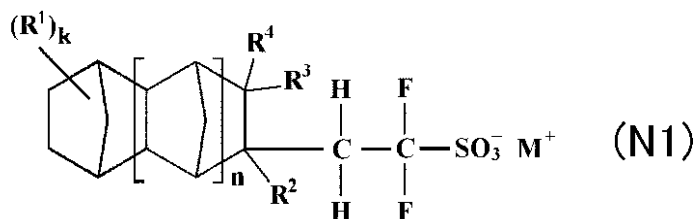
(z91)

【0103】

また、酸発生剤の内でも好ましい化合物として、下記一般式(N1)で表される化合物を挙げることができる。

【0104】

【化11】



(N1)

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

式 ( N 1 ) において、

$R^1$  は  $-R^5$ 、 $-COR^6$ 、 $-COOR^6$ 、 $-CON(R^6)(R^7)$ 、 $-N(R^6)(R^7)$ 、 $-N(R^6)CO(R^7)$ 、 $-N(R^6)COOR^7$ 、 $-N(COR^6)(COR^7)$ 、 $-SR^6$ 、 $-SOR^6$ 、 $-SO_2R^6$  又は  $-SO_2(OR^6)$  を表し、該  $R^1$  が複数存在する場合それらは相互に同一でも異なってもよく、また該  $R^1$  がノルボルナン構造中に含まれる場合それらは炭素原子と共に環を形成してもよく、また該  $R^1$  が複数存在する場合何れか 2 つ以上の  $R^1$  が相互に結合して環を形成してもよく、前記  $R^5$  は、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状の 1 価の炭化水素基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基又は原子数 4 ~ 30 の 1 価のヘテロ環状有機基を表し、前記  $R^6$  及び  $R^7$  は相互に独立に水素原子、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状の 1 価の炭化水素基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基又は原子数 4 ~ 30 の 1 価のヘテロ環状有機基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は相互に独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を表し、 $k$  は 0 以上の整数、 $n$  は 0 ~ 5 の整数であり、 $M^+$  は 1 価のオニウムカチオンを表し、例えば、前述の一般式 ( Z I ) 又は ( Z I I ) で表される化合物におけるオニウムカチオンを挙げることができる。

10

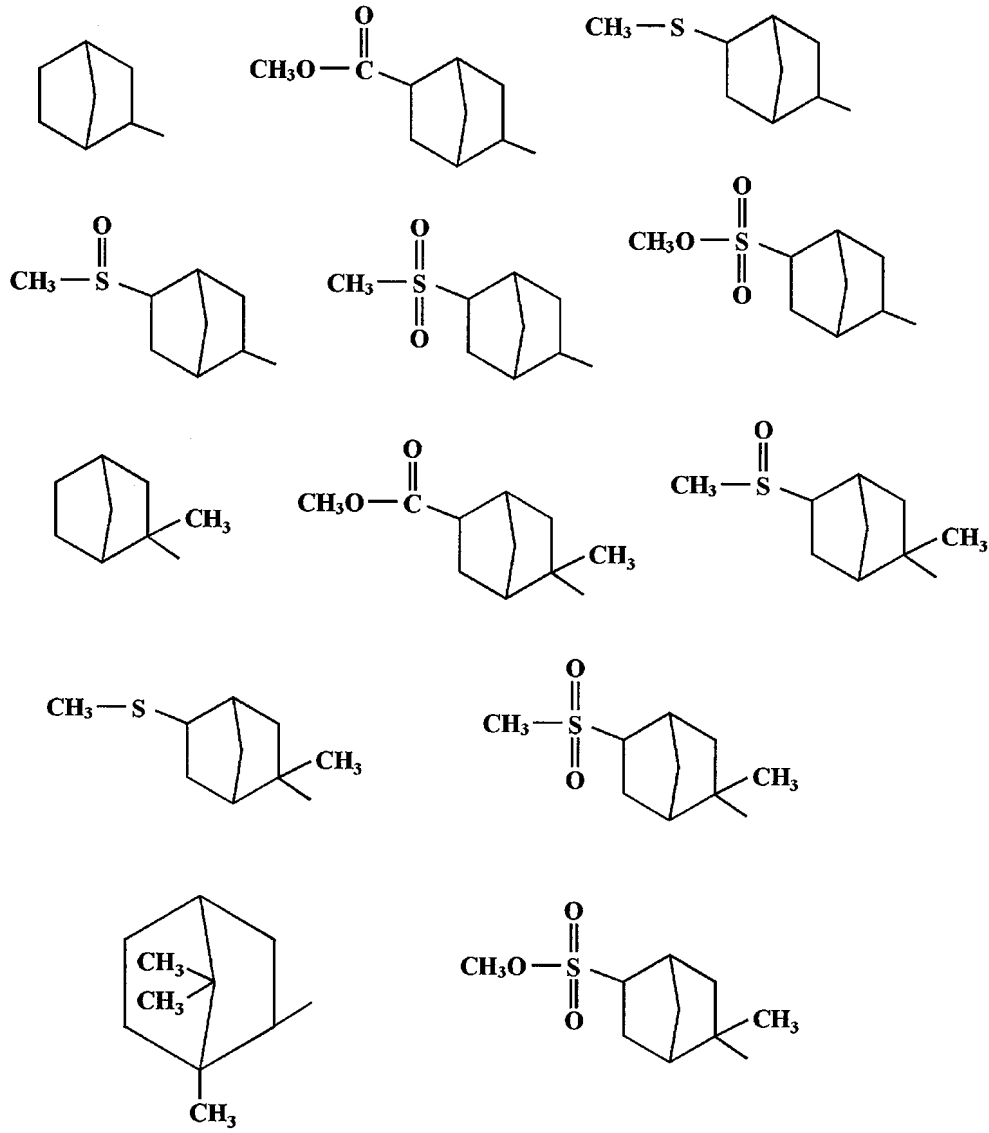
## 【 0 1 0 6 】

式 ( N 1 ) で表される化合物の具体例としては、例えば、前述の一般式 ( Z I ) 又は ( Z I I ) で表される化合物の具体例  $z 1 \sim z 9 1$  におけるオニウムカチオンと、式 ( N 1 ) におけるノルボルナン構造として、下記のものをも有する化合物を挙げることができる。

20

## 【 0 1 0 7 】

【化 1 2】



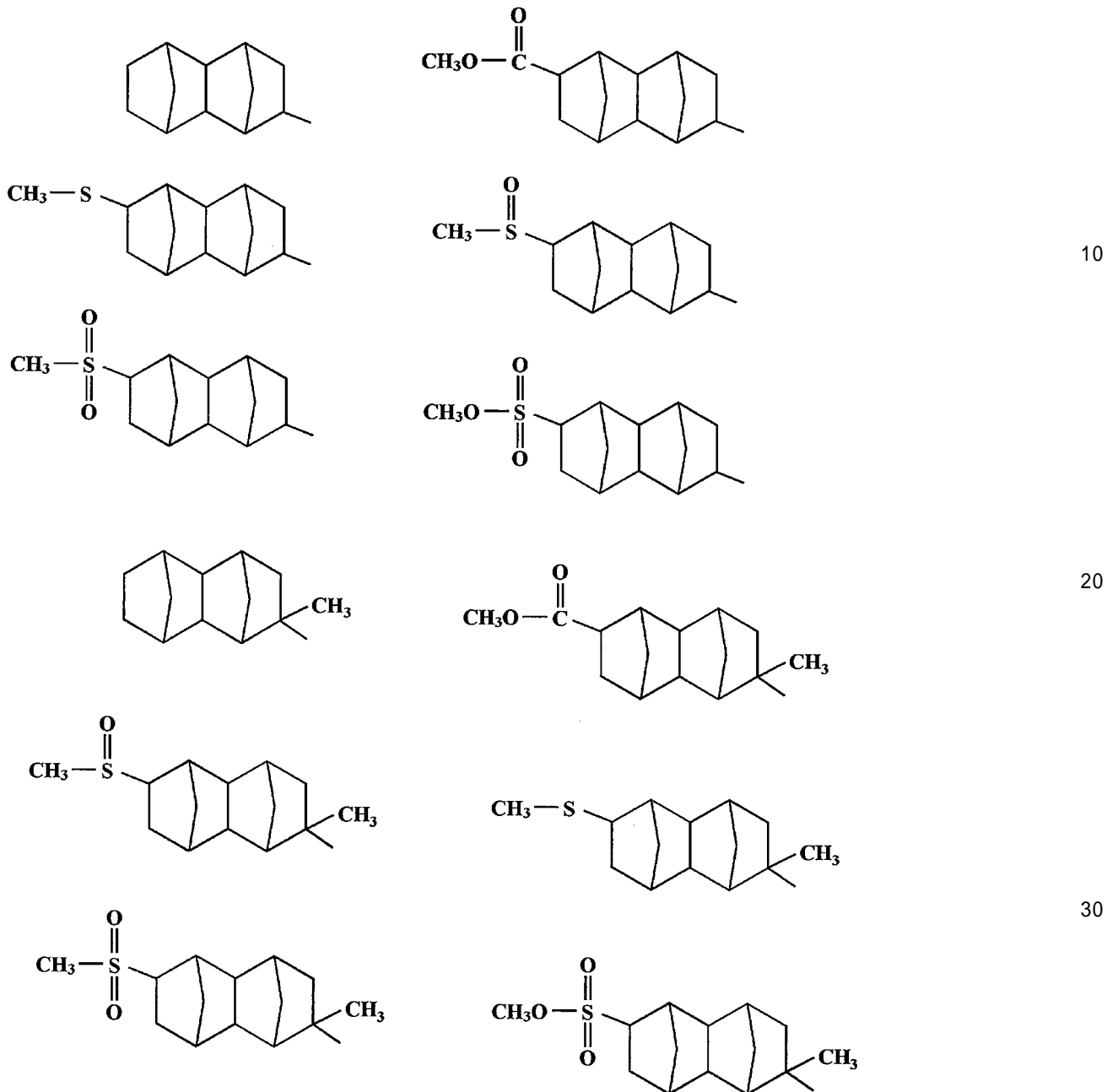
10

20

30

【 0 1 0 8 】

## 【化 1 3】



## 【0109】

酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

酸発生剤の感光性組成物中の含有率は、感光性組成物の全固形分を基準として、0.1～40質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは1～20質量%である。

40

## 【0110】

< 2. 樹脂 >

本発明のパターン形成方法において使用する感光性組成物が含有する樹脂として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂（以降、樹脂（A）ともいう）、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解基」ともいう）を有する樹脂が好ましく使用される。

アルカリ可溶性基としては、アルカリ現像液中で解離してイオンになる基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホ

50

ン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホン酸基が挙げられる。

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

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

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

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

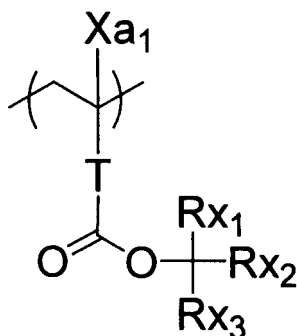
酸分解基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0111】

樹脂(A)が含有し得る、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(A I)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0112】

【化14】



(A I)

【0113】

一般式(A I)に於いて、

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

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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



## 【0114】

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

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

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

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

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5~6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

$Rx_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $Rx_2$ と $Rx_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

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

## 【0115】

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

## 【0116】

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

具体例中、 $Rx$ 、 $Xa_1$ は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は $CH_2OH$ を表す。 $Rxa$ 、 $Rxb$ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基を表す。Zは、極性基を含む置換基を表し、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基もしくはスルホンアミド基、又は、これらから選択される基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基もしくはシクロアルキル基が挙げられ、複数存在する場合は各々独立である。pは0又は正の整数を表わす。

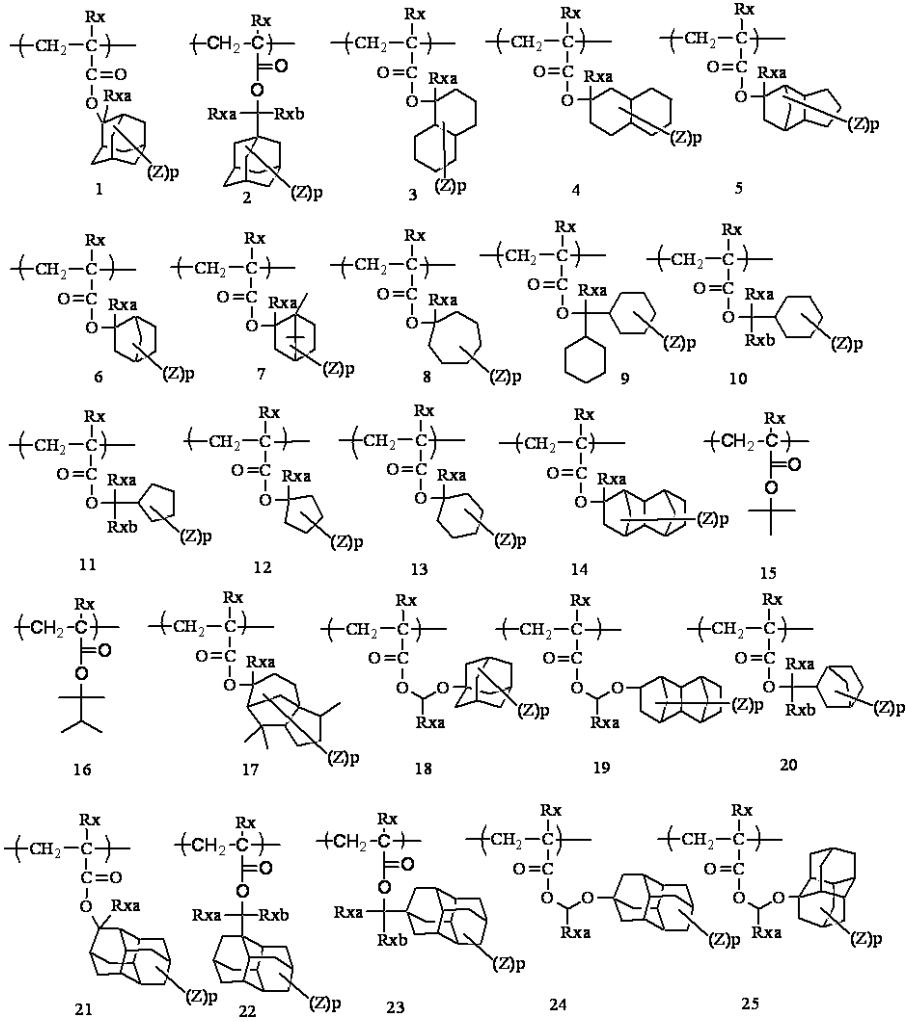
## 【0117】

10

20

30

【化 1 5】



10

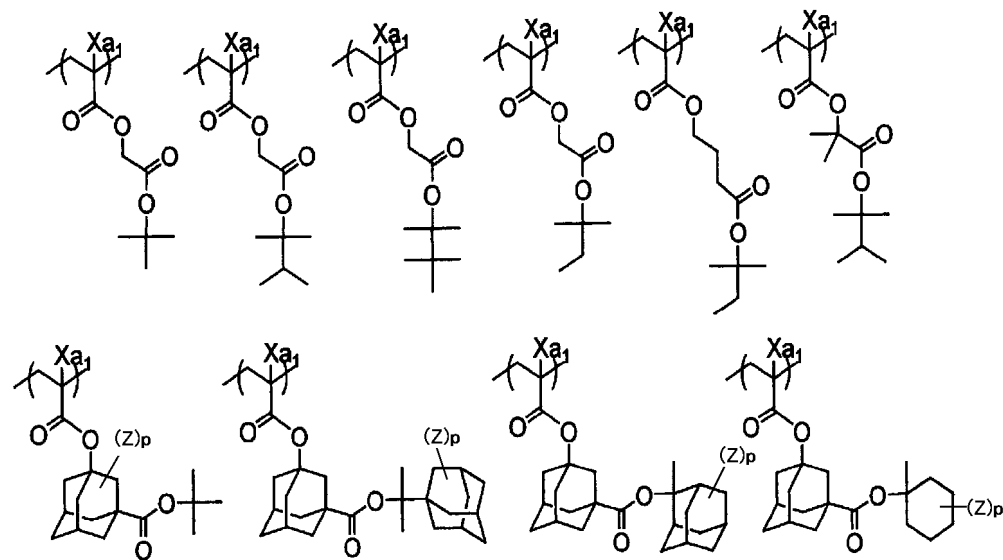
20

【 0 1 1 8】

下記化学構造式において、 $X_{a_1}$  は上記化学構造式における  $R_x$  と同義であり、 $Z$ 、 $p$  は上記化学構造式における  $Z$ 、 $p$  と同義である。 30

【 0 1 1 9】

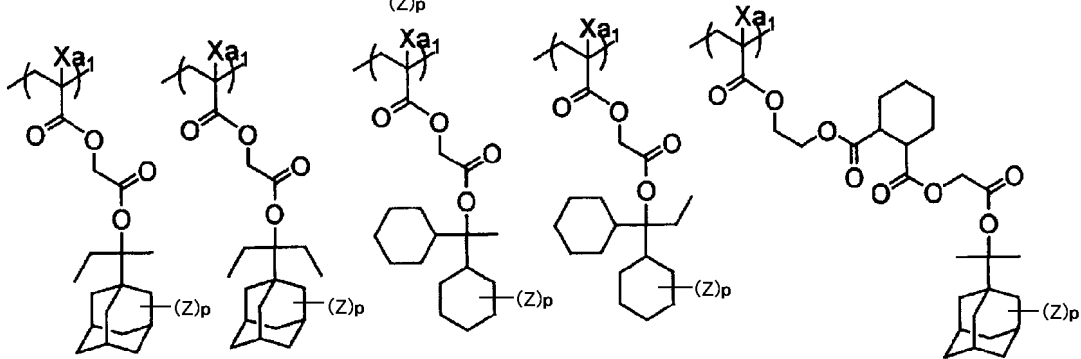
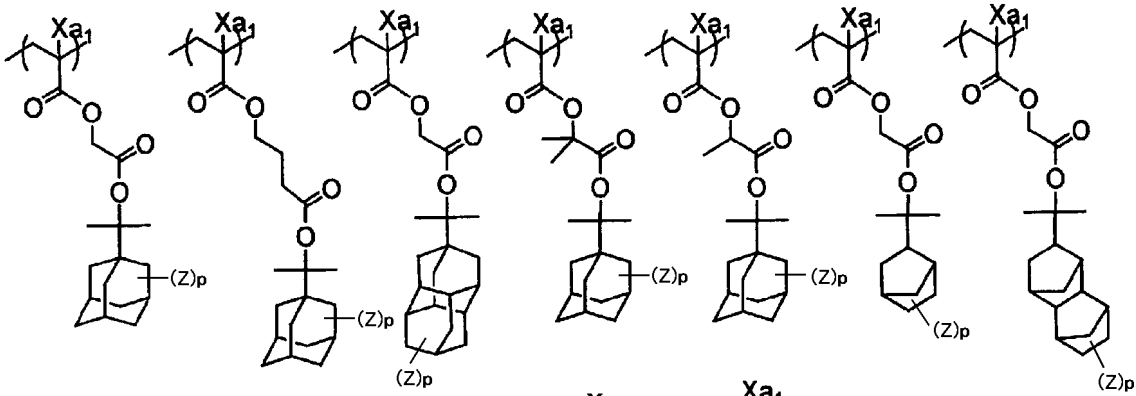
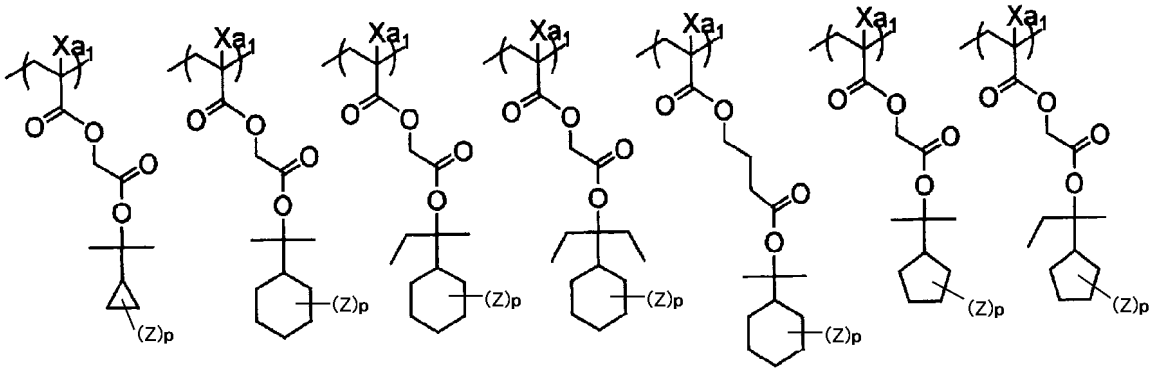
【化 1 6】



40

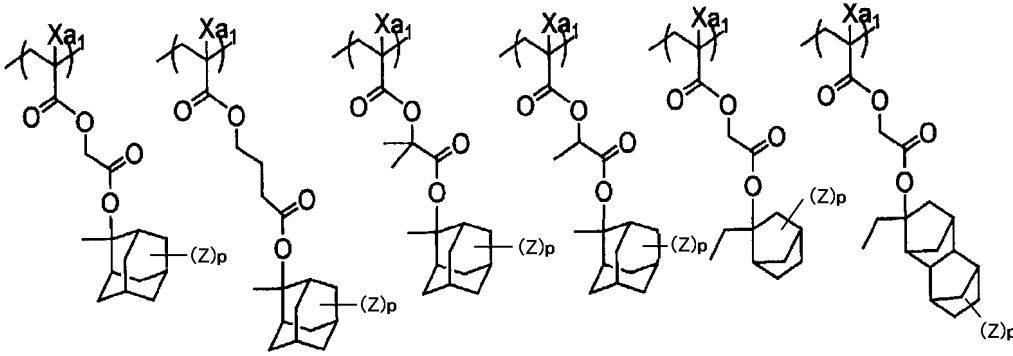
【 0 1 2 0】

【化 1 7】

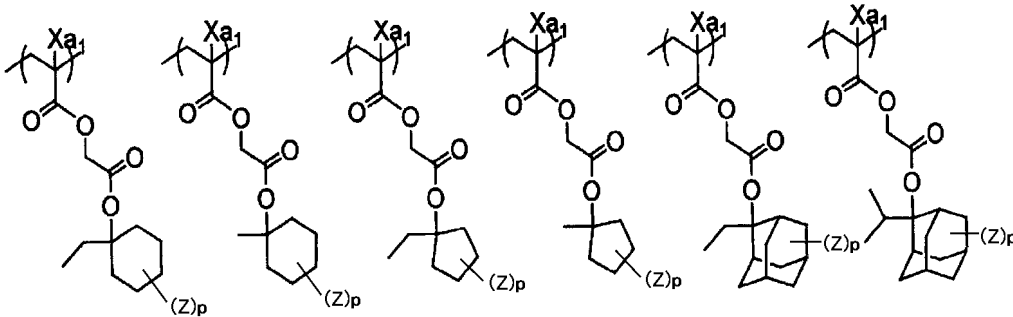


【 0 1 2 1】

## 【化 1 8】



10



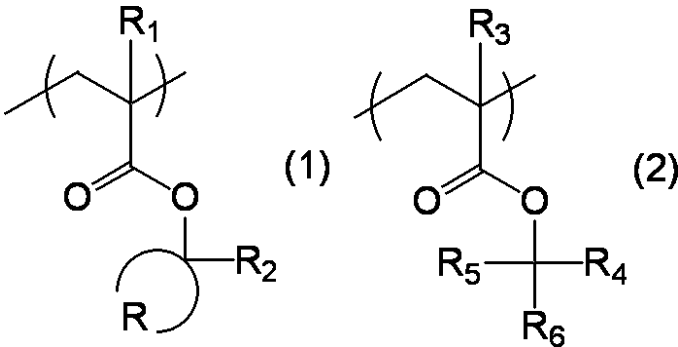
20

## 【 0 1 2 2】

樹脂 (A) は、一般式 (A I) で表される繰り返し単位として、一般式 (1) で表される繰り返し単位及び一般式 (2) で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

## 【 0 1 2 3】

## 【化 1 9】



30

## 【 0 1 2 4】

式 (1) 及び (2) 中、

$R_1$ 、 $R_3$  は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は  $-CH_2-R_9$  で表わされる基を表す。 $R_9$  は水酸基又は 1 価の有機基を表す。

$R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

40

$R$  は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

## 【 0 1 2 5】

$R_1$  は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

## 【 0 1 2 6】

$R_2$  におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

$R_2$  におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

。

$R_2$  は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 10、更に好ましくは 1 ~ 5 のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

50

## 【 0 1 2 7 】

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。R が形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは 3 ~ 7、より好ましくは 5 又は 6 である。

## 【 0 1 2 8 】

R<sub>3</sub> は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

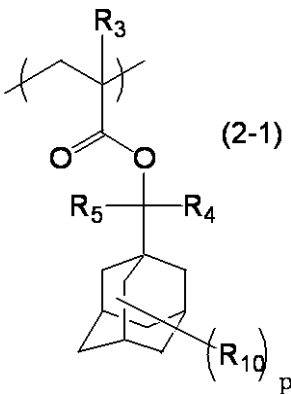
10

## 【 0 1 2 9 】

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

## 【 0 1 3 0 】

## 【 化 2 0 】



20

## 【 0 1 3 1 】

式 ( 2 - 1 ) 中、

R<sub>3</sub> ~ R<sub>5</sub> は、一般式 ( 2 ) におけるものと同義である。

30

R<sub>10</sub> は極性基を含む置換基を表す。R<sub>10</sub> が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基もしくはスルホンアミド基、又は、これらから選択される基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基もしくはシクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基であり、分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

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

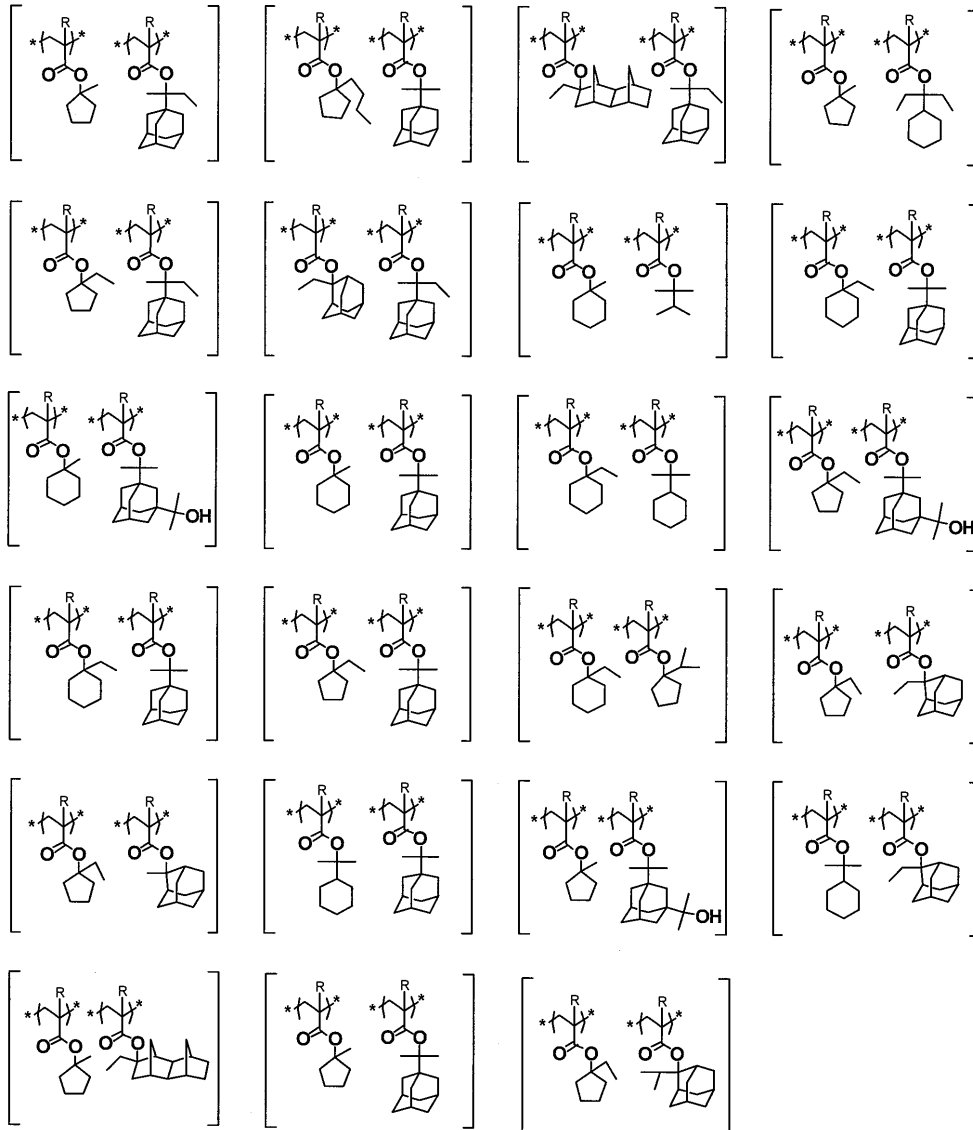
## 【 0 1 3 2 】

樹脂 ( A ) における、少なくとも 2 種の酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する繰り返し単位の、好ましい組み合わせを以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。下記における R は、各々独立に、H 又は C H<sub>3</sub> である。

40

## 【 0 1 3 3 】

## 【化 2 1】



10

20

30

## 【0134】

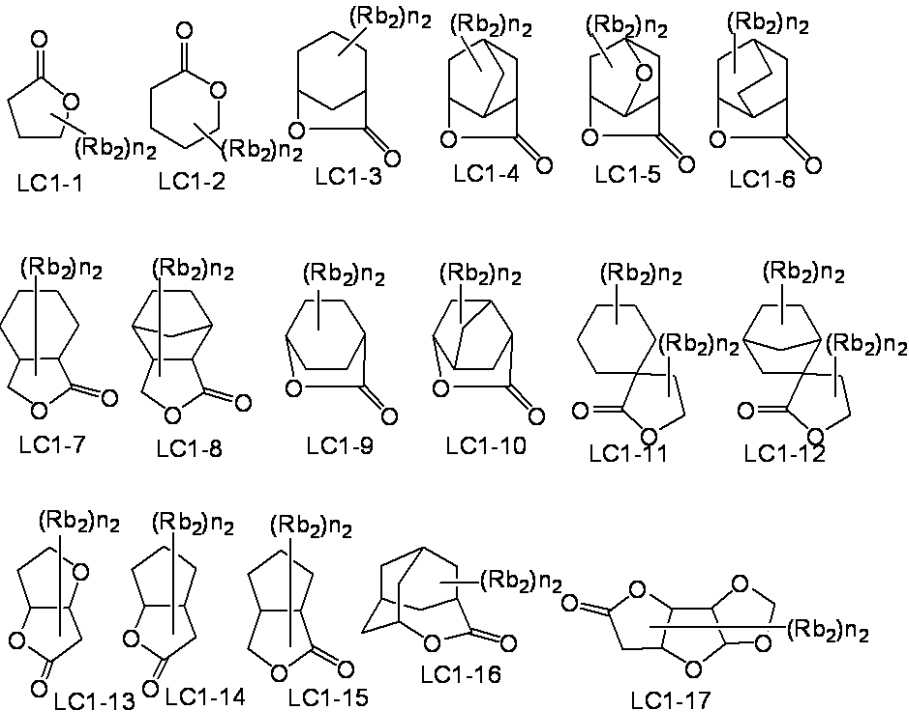
樹脂(A)は、ラクトン基を有する繰り返し単位を含有していることが好ましい。

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

40

## 【0135】

## 【化 2 2】



10

20

## 【 0 1 3 6 】

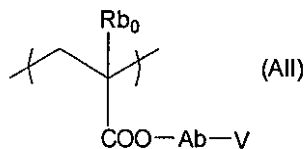
ラクトン構造部分は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 4 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 $n_2$  は、0 ~ 4 の整数を表す。 $n_2$  が 2 以上の時、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) は、同一でも異なってもよく、また、複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

## 【 0 1 3 7 】

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

## 【 0 1 3 8 】

## 【化 2 3】



30

40

## 【 0 1 3 9 】

一般式 (AII) 中、

$Rb_0$  は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $Rb_0$  のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 $Rb_0$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $Rb_0$  として好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

$Ab$  は、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基

50

を表す。好ましくは、単結合、 $-A b_1 - CO_2 -$  で表される 2 価の連結基である。

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

V は、一般式 (LC1 - 1) ~ (LC1 - 17) の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

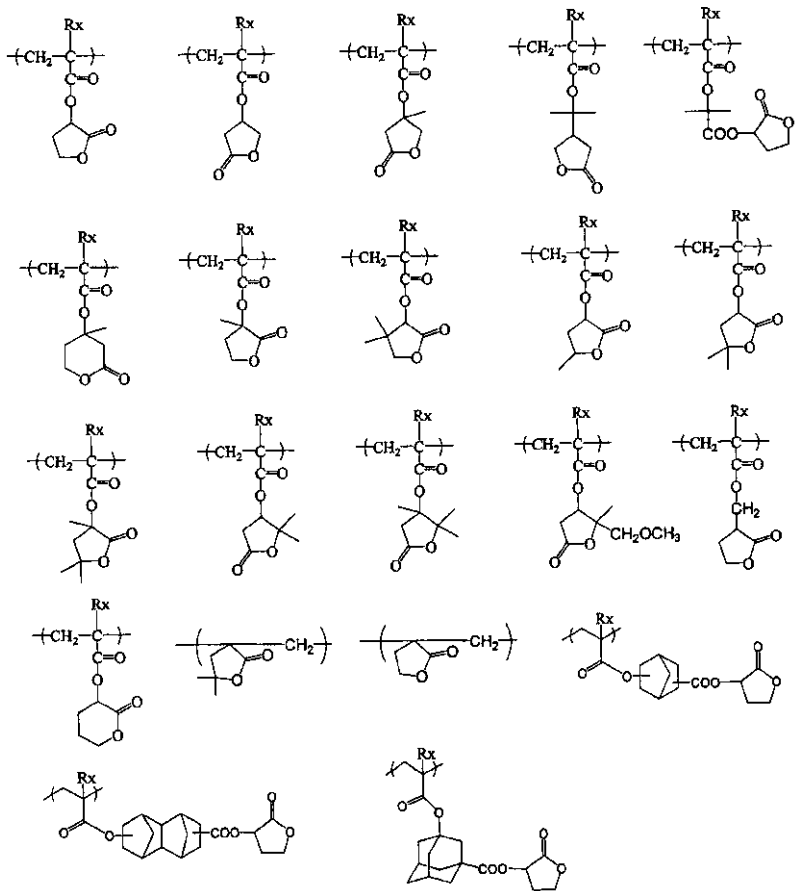
【0140】

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

【0141】

【化24】

(式中 Rx は H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、または CF<sub>3</sub>)



10

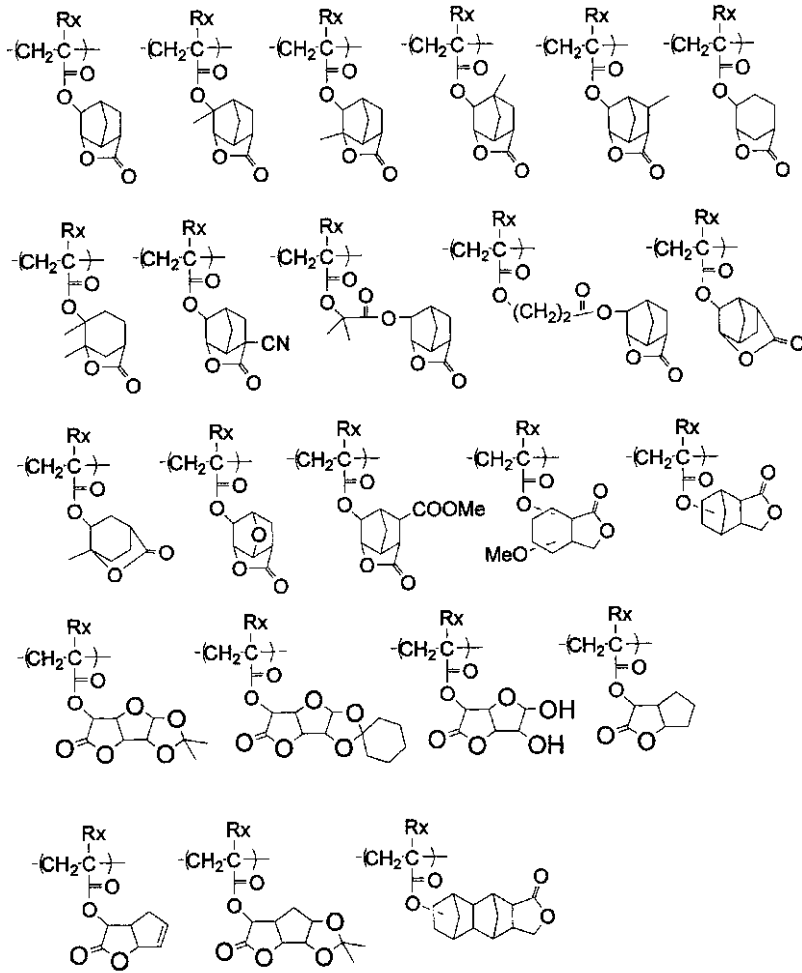
20

30

【0142】



## 【化 2 5】

(式中、RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

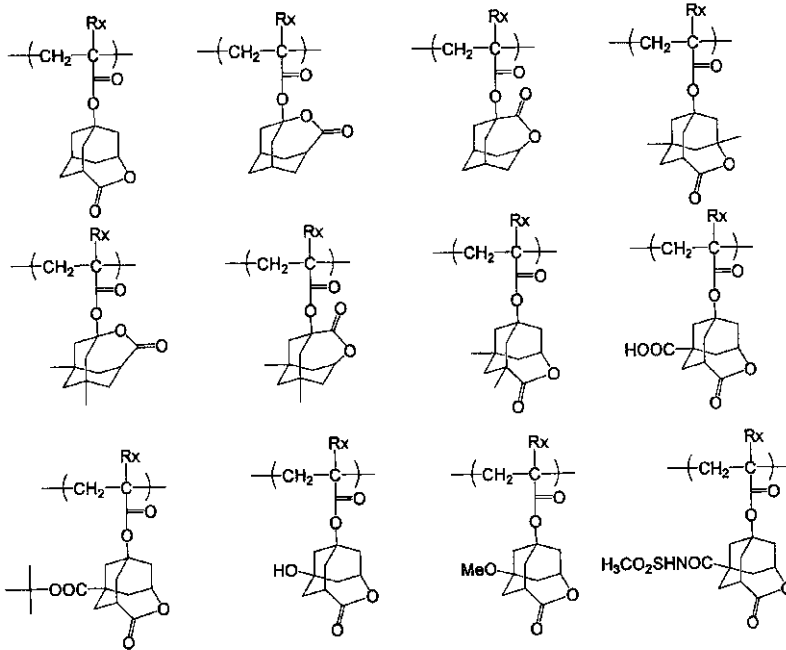
10

20

30

## 【 0 1 4 3 】

## 【化 2 6】

(式中RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

10

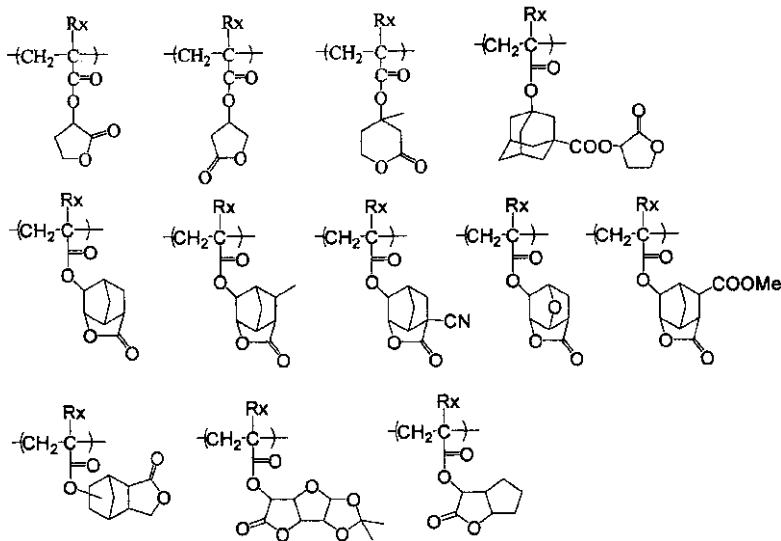
20

## 【0144】

特に好ましいラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

## 【0145】

## 【化 2 7】

(式中RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)

30

40

## 【0146】

樹脂(A)は、樹脂のガラス転移温度<ポストバーク工程で使用される加熱温度+20の範囲のガラス転移温度を達成するために、下記一般式(3)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

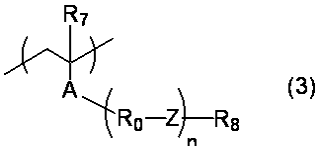
50

一般式(3)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位は、樹脂のT<sub>g</sub>を下げるために効果的であり、特にT<sub>g</sub>を175以下に制御することができる。そして、一般式(3)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位により、LWR、ELを劣化させることのない、T<sub>g</sub>が低い樹脂を提供することができる。一般式(3)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

なお、樹脂のT<sub>g</sub>は好ましくは80~250、より好ましくは100~240、135~220であることが最も好ましい。

【0147】

【化28】



【0148】

式(3)中、

Aは、エステル結合(-COO-)又はアミド結合(-CONH-)を表す。

R<sub>0</sub>は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

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

R<sub>8</sub>は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、式(3)で表わされる繰り返し単位内における-R<sub>0</sub>-Z-で表わされる構造の繰り返し数であり、1~5の整数を表す。

R<sub>7</sub>は、水素原子、メチル基又は-CH<sub>2</sub>-R<sub>9</sub>で表わされる基を表す。R<sub>9</sub>は1価の有機基を表す

【0149】

R<sub>0</sub>のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

【0150】

R<sub>7</sub>は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。R<sub>7</sub>における基は置換されていてもよく、置換基としては例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアセトキシ基が挙げられる。

R<sub>0</sub>における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1~10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1~5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレンとしては、炭素数4~20のシクロアルキレンであり、例えば、シクロヘキシレン、シクロペンチレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基が好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【0151】

R<sub>8</sub>で表されるラクトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)~(LC1-17)で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表わされる構造が特に好ましい。また、(LC1-1)~(LC1-17)におけるn<sub>2</sub>は2以下のものがより好ましい。

また、R<sub>8</sub>は無置換のラクトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する1価の有機基が

10

20

30

40

50

好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する 1 個の有機基がより好ましい。

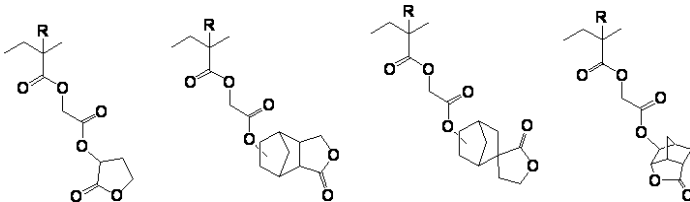
【0152】

以下に一般式（3）で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

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

【0153】

【化29】



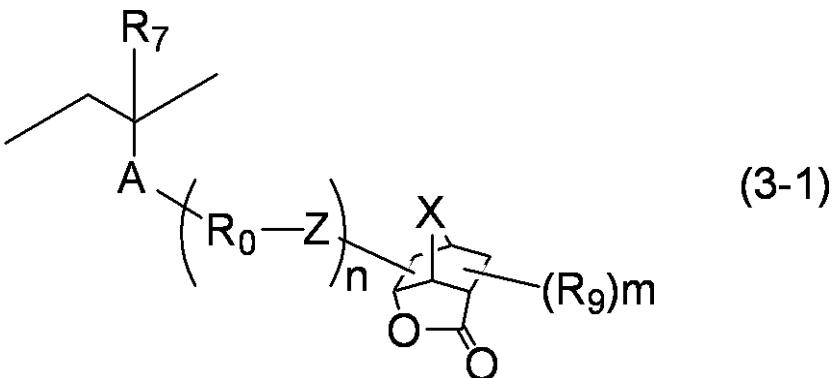
10

【0154】

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

【0155】

【化30】



20

30

【0156】

一般式（3-1）に於いて、

$R_7$ 、A、 $R_0$ 、Z、及び  $n$  は、上記一般式（3）と同義である。

$R_9$  は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいエステル基、又はシアノ基、水酸基、アルコキシ基を表し、複数個ある場合には 2 つの  $R_9$  が結合し、環を形成していてもよい。

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

40

【0157】

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

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

50

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

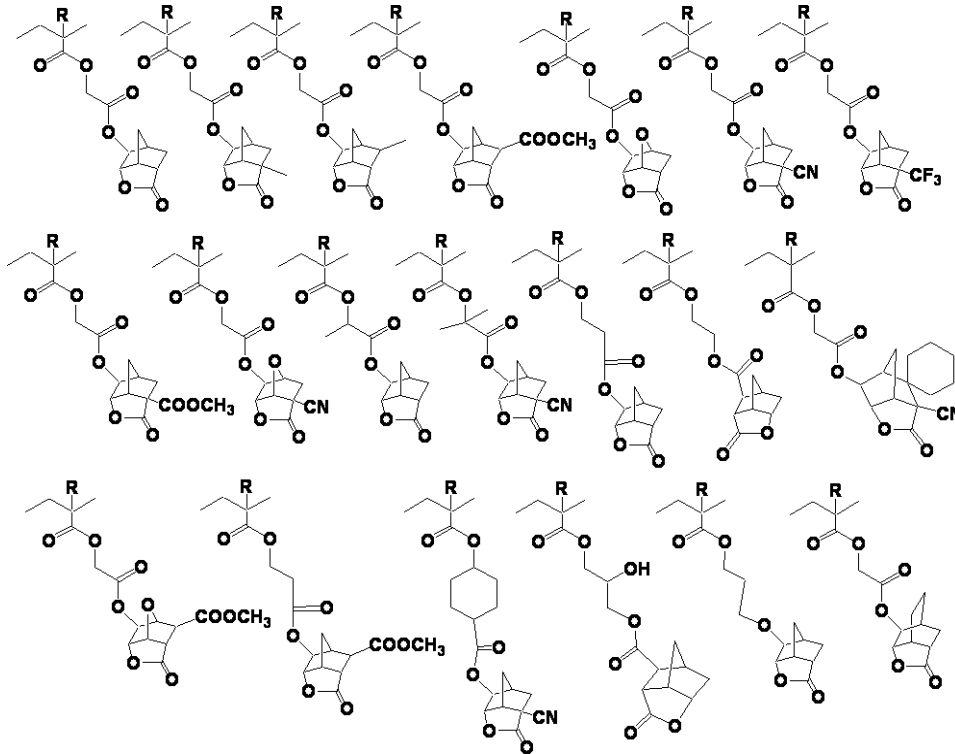
mが1以上である場合、少なくとも1つのR<sub>9</sub>はラクトンのカルボニル基の位又は位に置換することが好ましく、特に位に置換することが好ましい。

【0158】

一般式(3-1)で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0159】

【化31】

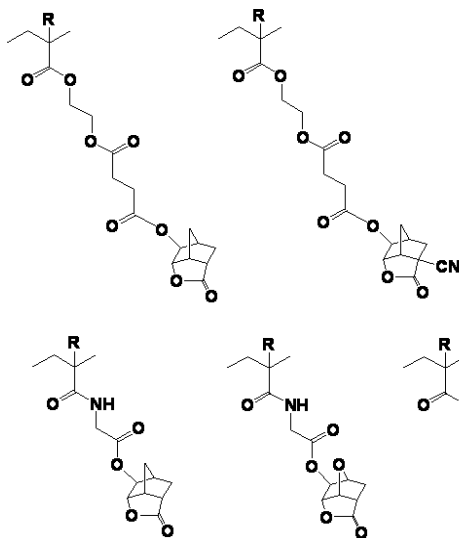


10

20

【0160】

【化32】



40

【0161】

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

50

## 【0162】

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

本発明の効果を高めるために、一般式(3)から選ばれる2種以上のラクトン繰り返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式(3)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。また、一般式(AII)においてAbが単結合であるラクトン繰り返し単位と一般式(3)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位を併用することも好ましい。

## 【0163】

10

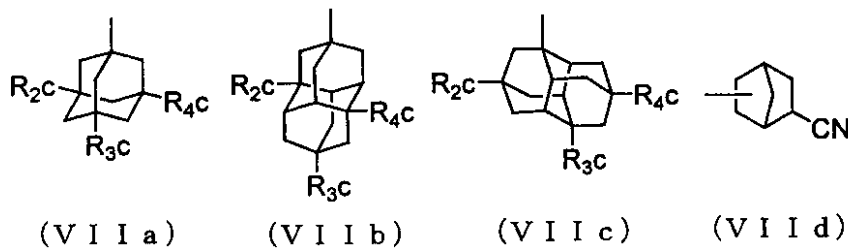
樹脂(A)は、一般式(2-1)及び(3-1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、モノヒドロキシアダマンチル基、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

20

好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)~(VIId)で表される部分構造が好ましい。

## 【0164】

## 【化33】



30

## 【0165】

一般式(VIIa)~(VIIc)に於いて、

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

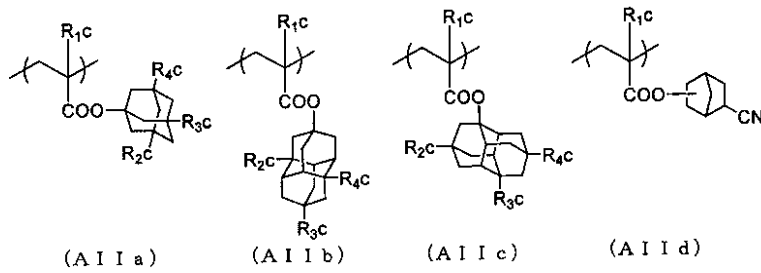
## 【0166】

40

一般式(VIIa)~(VIId)で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AIIa)~(AIId)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

## 【0167】

## 【化34】



10

## 【0168】

一般式 (AII a) ~ (AII d) に於いて、

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

$R_{2c} \sim R_{4c}$  は、一般式 (VII a) ~ (VII c) に於ける、 $R_{2c} \sim R_{4c}$  と同義である。

## 【0169】

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

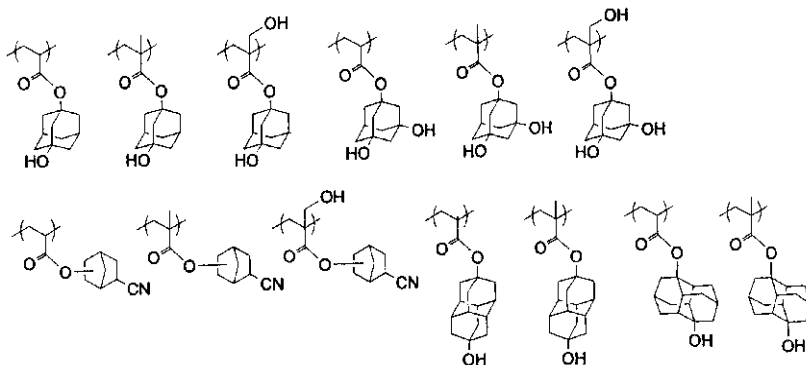
## 【0170】

20

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

## 【0171】

## 【化35】



30

## 【0172】

本発明の感光性組成物に用いられる樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

40

50

## 【0173】

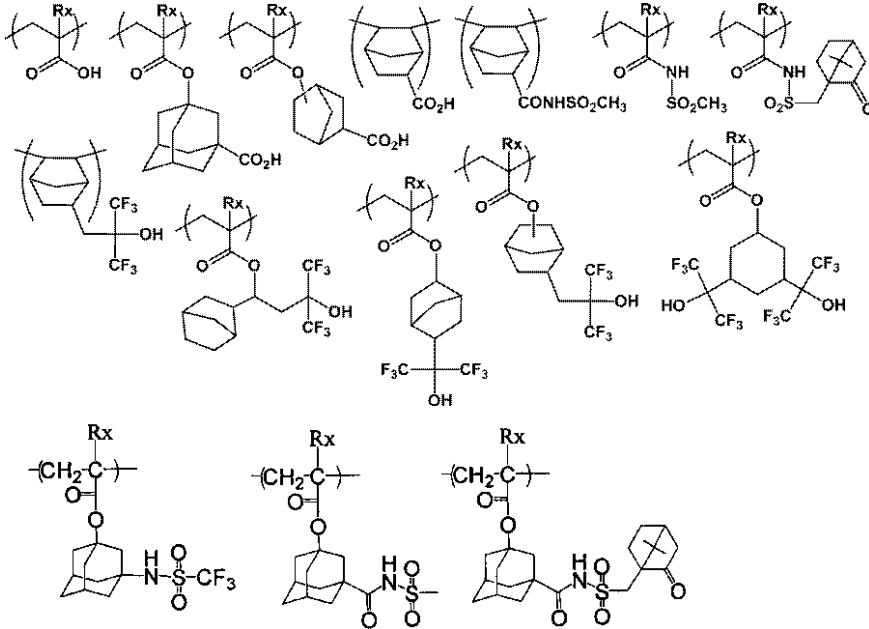
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0~20mol%が好ましく、より好ましくは3~15mol%、更に好ましくは5~10mol%である。

## 【0174】

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、RxはH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 又はCF<sub>3</sub>を表す。

## 【0175】

## 【化36】



10

20

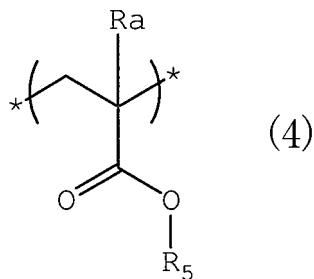
## 【0176】

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

30

## 【0177】

## 【化37】



(4)

40

## 【0178】

一般式(4)中、R<sub>5</sub>は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R<sub>a</sub>は水素原子、アルキル基又は-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>a2</sub>基を表す。式中、R<sub>a2</sub>は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R<sub>a</sub>は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

## 【0179】

R<sub>5</sub>が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチ

50



ル基、シクロオクチル基などの炭素数3から12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3から12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3から7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

#### 【0180】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2.2.2]オクタン環、ビスシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、トリシクロ[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

10

#### 【0181】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

20

#### 【0182】

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

#### 【0183】

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

30

#### 【0184】

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(4)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0～40モル%が好ましく、より好ましくは0～20モル%である。

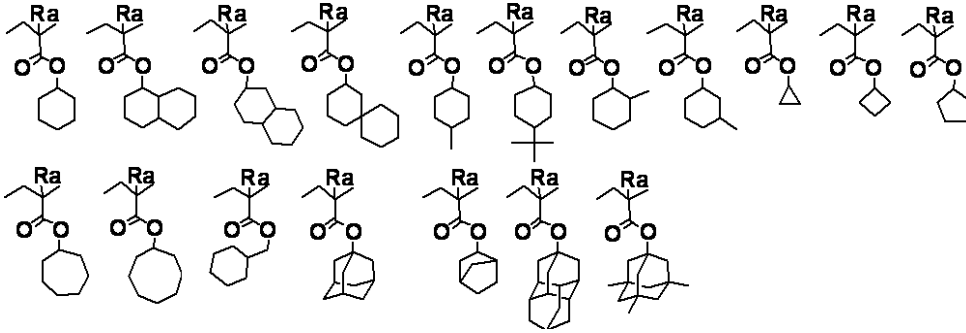
40

一般式(4)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を、以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R<sub>a</sub>は、H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、又はCF<sub>3</sub>を表す。

#### 【0185】

## 【化 3 8】



## 【0186】

樹脂（A）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、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

## 【0187】

本発明の感光性組成物に用いられる樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

## 【0188】

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。

## 【0189】

これにより、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（ガラス転移温度）、
  - (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。

## 【0190】

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。

## 【0191】

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。

## 【0192】

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

## 【0193】

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本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は芳香族基を有さないことが好ましく、樹脂（A）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

なお、樹脂（A）は、後述する疎水性樹脂（HR）との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

## 【0194】

ArFエキシマレーザー光の照射によるパターンニングの場合には、樹脂（A）として好

10

20

30

40

50

ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。より好ましくは、一般式(AI)で表される、酸分解基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50mol%、ラクトン基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50mol%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位5~30mol%、更にその他の(メタ)アクリレート系繰り返し単位を0~20mol%含む共重合ポリマーである。

10

## 【0195】

本発明の感光性組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線(EUVなど)の照射によるパターンニングの場合には、樹脂(A)は、一般式(AI)で表される繰り返し単位の他に、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

## 【0196】

好ましい酸分解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による繰り返し単位等を挙げることができ、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

20

## 【0197】

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

30

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常100~150℃であり、好ましくは300~1200℃、更に好ましくは600~1000℃である。

40

## 【0198】

樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~20,000、更に好ましくは3,000~150,000、特に好ましくは3,000~100,000で

50

ある。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

分散度(分子量分布)は、通常1~3であり、好ましくは1~2.6、更に好ましくは1~2、特に好ましくは1.4~1.7の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、パターン形状が優れ、かつパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

#### 【0199】

本発明の感光性組成物において、樹脂(A)の組成物全体中の含有率は、全固形分中50~99.9質量%が好ましく、より好ましくは60~99.0質量%である。

10

また、本発明において、樹脂(A)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

#### 【0200】

<3. 酸の作用により分解する基を有さない樹脂(樹脂(D))>

本発明の感光性組成物は、樹脂(A)とともに、酸の作用により分解する基を有さない樹脂(樹脂(D))を含有してもよい。「酸の作用により分解する基を有さない」とは、本発明の感光性組成物が通常用いられる画像形成プロセスにおいて酸の作用による分解性が無いか、又は極めて小さく、実質的に酸分解による画像形成に寄与する基を有さないことである。このような樹脂としてアルカリ可溶性基を有する樹脂、アルカリの作用により分解し、アルカリ現像液への溶解性が向上する基を有する樹脂があげられる。

20

樹脂(D)としては、(メタ)アクリル酸誘導体及び/又は脂環オレフィン誘導体から導かれる繰り返し単位を少なくとも1種有する樹脂が好ましい。

樹脂(D)に含有され得るアルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、1位又は2位が電子求引性基で置換された脂肪族水酸基、電子求引性基で置換されたアミノ基(例えばスルホンアミド基、スルホンイミド基、ビススルホニルイミド基)、電子求引性基で置換されたメチレン基又はメチン基(例えばケトン基、エステル基から選ばれる少なくとも2つで置換されたメチレン基、メチン基)が好ましい。

樹脂(D)に含有され得る、アルカリの作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、ラクトン基、酸無水物基が好ましく、より好ましくはラクトン基である。アルカリの作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する繰り返し単位として、具体的には以下の繰り返し単位が挙げられる。

30

#### 【0201】

なお、樹脂(D)は、上記以外の他の官能基を有する繰り返し単位を有してもよい。他の官能基を有する繰り返し単位としては、ドライエッチング耐性、親疎水性、相互作用性などを考慮し、適当な官能基を導入することができる。

具体的には、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基などの極性官能基を有する繰り返し単位、単環又は、多環環状炭化水素構造を有する繰り返し単位、シリコン原子、ハロゲン原子、フロロアルキル基を有する繰り返し単位又はこれらの複数の官能基を有する繰り返し単位が挙げられる。

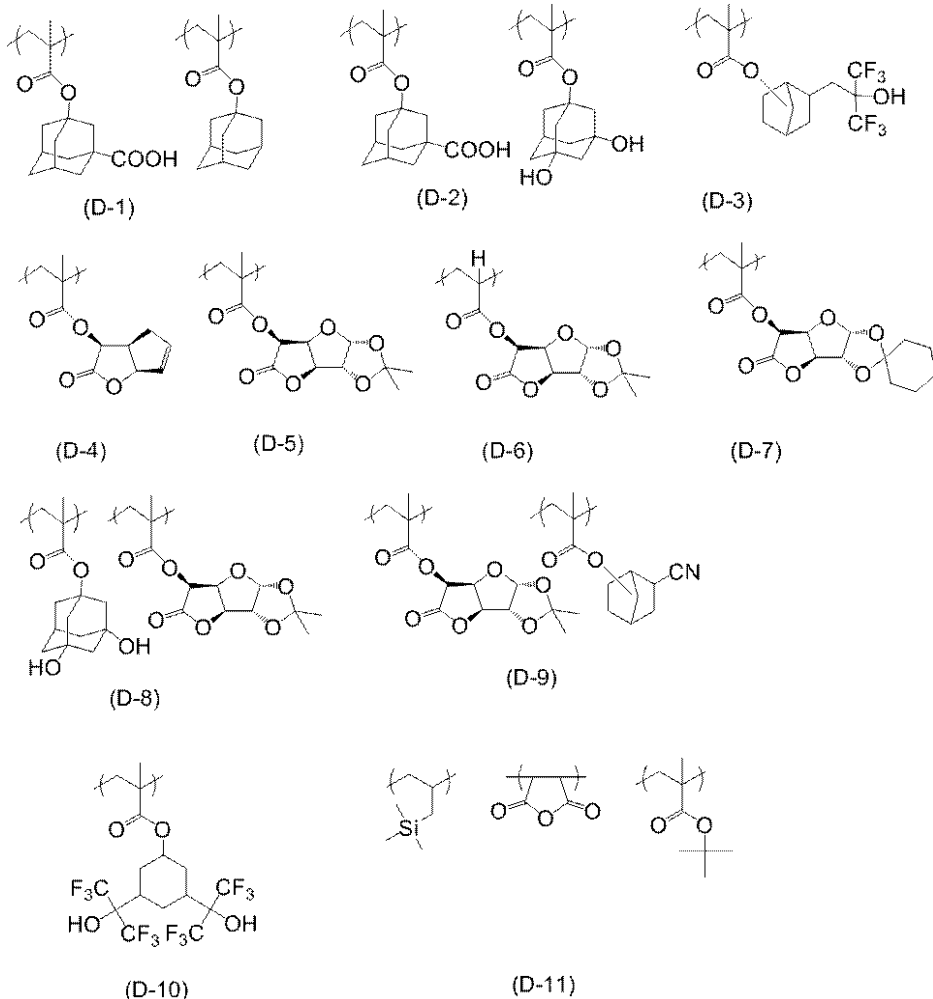
#### 【0202】

樹脂(D)を構成し得る好ましい繰り返し単位を以下に示す。

40

#### 【0203】

## 【化 3 9】



10

20

## 【 0 2 0 4 】

樹脂 (D) 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 500 ~ 50,000 であり、より好ましくは 800 ~ 10,000、特に好ましくは 1,000 ~ 8,000 である。重量平均分子量を、500 ~ 50,000 とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の低下をより防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することをより防ぐことができる。

30

分散度 (分子量分布) は、通常 1 ~ 3 であり、好ましくは 1 ~ 2.6、更に好ましくは 1 ~ 2、特に好ましくは 1.4 ~ 1.7 の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、パターン形状が優れ、かつパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

樹脂 (D) の好適な添加量は、樹脂 (A) に対して 0 ~ 30 質量% であり、より好ましくは 0 ~ 20 質量%、更に好ましくは 0 ~ 15 質量% である。

40

## 【 0 2 0 5 】

## &lt; 4 . 溶 剤 &gt;

本発明の感光性組成物は、溶剤を含有し得る。溶剤としては、前記各成分を溶解させて感光性組成物を調製することができる溶剤であればよく、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン (好ましくは炭素数 4 ~ 10)、環を含有してもよいモノケトン化合物 (好ましくは炭素数 4 ~ 10)、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルピン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

## 【 0 2 0 6 】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロ

50

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

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

10

【0207】

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

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

【0208】

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

20

【0209】

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

30

【0210】

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

40

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

ピルピン酸アルキルとしては、例えば、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピルが好ましく挙げられる。

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

50

トが挙げられる。

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

#### 【0211】

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

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

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、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -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。

#### 【0212】

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。

#### 【0213】

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

#### 【0214】

##### <5. 酸拡散性抑制剤>

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、更に、酸発生剤からの発生酸の拡散性を制御できる酸拡散性抑制剤を2種以上含有し得る。

酸拡散性を抑制できるということは、露光処理、現像の後にパターン形成した際、最適露光量が低感度化したことを指標として判断することができる。

また、酸拡散抑制剤を2種類以上含有することで、リソ性能の1つである、「パターン倒れ」を抑制することができる。これは、理由の詳細は不明ではあるが、異なる種類の酸拡散抑制剤を多数併用することで、発生酸の拡散を段階的に、多段階で制御することができたことによる効果であると推定している。

例えば、分子量の大小異なる酸拡散抑制剤の組み合わせが好ましい。目安は分子量350を中心として、それ以上の分子量を大、以下の分子量を小と分類する。また、塩基性の強度の異なる酸拡散性抑制剤の組み合わせが好ましい。目安はpKa5を中心として、それ以上の塩基性度を大、以下の塩基性度を小と分類する。

添加量が最も大きい酸拡散抑制剤に対して、更なる酸拡散抑制剤は、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~40質量%、15~40質量%が最も好ましく使用することができる。

酸拡散性抑制剤としては、塩基性化合物、カルボン酸オニウム塩が例として挙げられる。

#### 【0215】

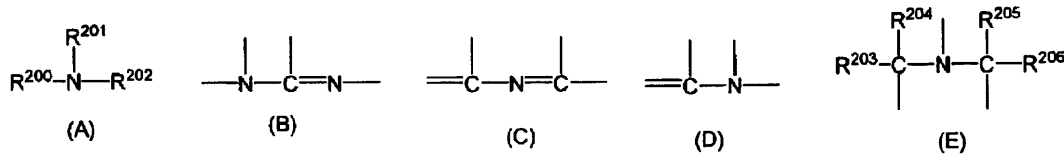
##### <5a. 塩基性化合物>

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式(A)~(E)で示される構造を有する化

化合物を挙げることができる。

【0216】

【化40】



【0217】

一般式(A)及び(E)中、

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

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

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

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

【0218】

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

【0219】

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

10

20

30

40

50



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。

【0220】

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

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1~20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)又はアリール基(好ましくは炭素数6~12)が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)若しくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)若しくは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

10

【0221】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1~20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)又はアリール基(好ましくは炭素数6~12)が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)若しくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)若しくは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

20

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

30

40

【0222】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェ

50

ノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)若しくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)若しくは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

10

#### 【0223】

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

20

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)若しくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)若しくは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

#### 【0224】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

#### 【0225】

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。

30

#### 【0226】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤/塩基性化合物(モル比)=1.0～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が1.0以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは1.5～200、更に好ましくは2.0～150である。

#### 【0227】

<5b.カルボン酸オニウム塩>

カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。更に、本発明のカルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環又は多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。更に好ましくはこれらのアルキル基の一部又は全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

40

#### 【0228】

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

50

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

【0229】

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

【0230】

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1 ~ 20質量%、好ましくは0.5 ~ 10質量%、更に好ましくは1 ~ 7質量%である。

【0231】

< 6 . 界面活性剤 >

本発明の感光性組成物には、界面活性剤を添加してもよく、添加する場合は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上が好ましい。

【0232】

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

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

【0233】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0234】

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

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタク

10

20

30

40

50

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。更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

10

## 【0235】

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。更に、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 $C_3F_7$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体などを挙げることができる。

## 【0236】

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

20

30

## 【0237】

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

## 【0238】

界面活性剤を添加する場合は、感光性組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

## 【0239】

## &lt;7. 溶解阻止化合物&gt;

本発明の感光性組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「溶解阻止化合物」ともいう)を含有してもよい。

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

40

## 【0240】

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

50

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、更に好ましくは2～6個含有するものである。

【0241】

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。

【0242】

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。

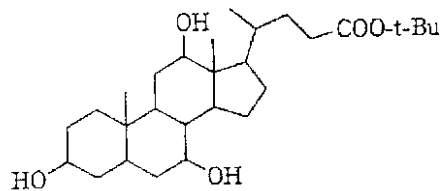
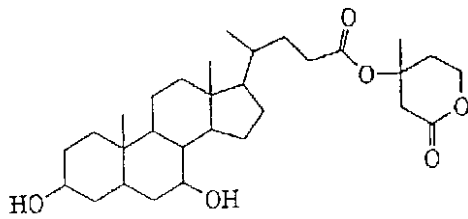
【0243】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

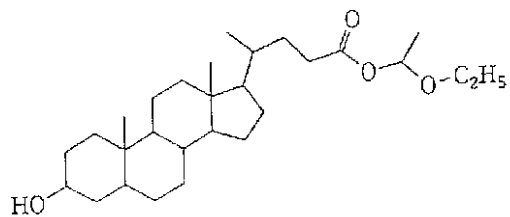
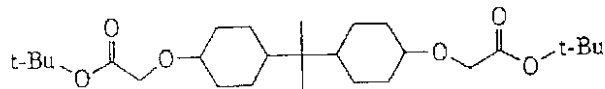
10

【0244】

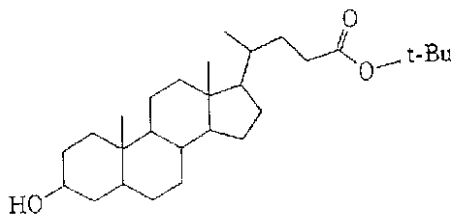
【化41】



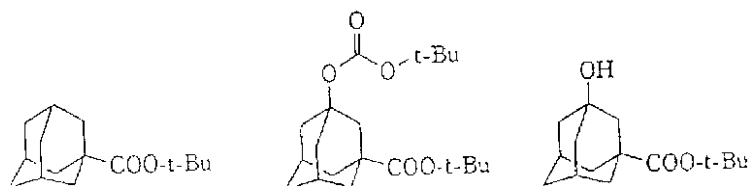
20



30



40



【0245】

< 8 . その他の添加剤 >

50

本発明の感光性組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含むことができる。

#### 【0246】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4,916,210明細書、欧州特許第219294明細書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。

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。

#### 【0247】

##### <9.疎水性樹脂(HR)>

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

後退接触角とは、液滴-基板界面での接触線が後退する際に測定される接触角であり、動的な状態での液滴の移動しやすさをシミュレートする際に有用であることが一般に知られている。簡易的には、針先端から吐出した液滴を基板上に着滴させた後、その液滴を再び針へと吸い込んだときの、液滴の界面が後退するときの接触角として定義でき、一般に拡張収縮法と呼ばれる接触角の測定方法を用いて測定することができる。

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追随して、液浸液がウェハ上を動く必要があるため、動的な状態に於ける感光性膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追随する性能がレジストとしての感光性組成物には求められる。

#### 【0248】

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

#### 【0249】

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

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

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

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

10

20

30

40

50

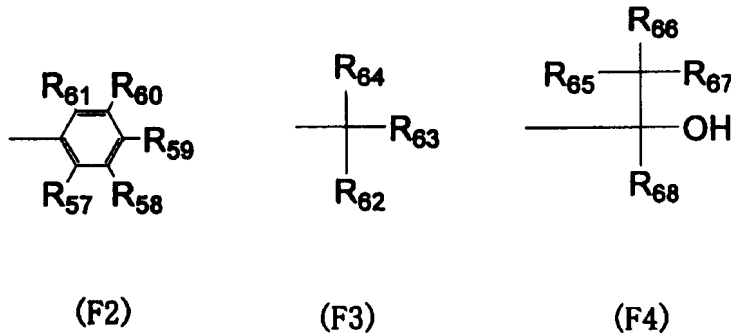
有していてもよい。

【0250】

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

【0251】

【化42】



10

20

【0252】

一般式(F2)～(F4)中、

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

30

【0253】

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

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

40

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

【0254】

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

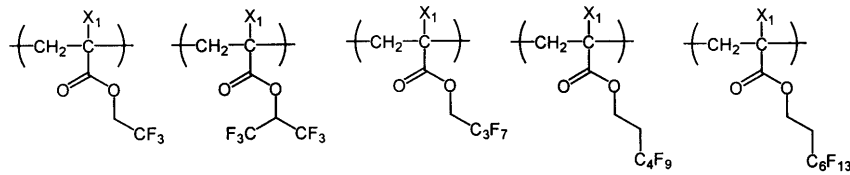
具体例中、 $X_1$ は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

$X_2$ は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

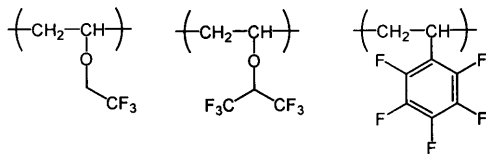
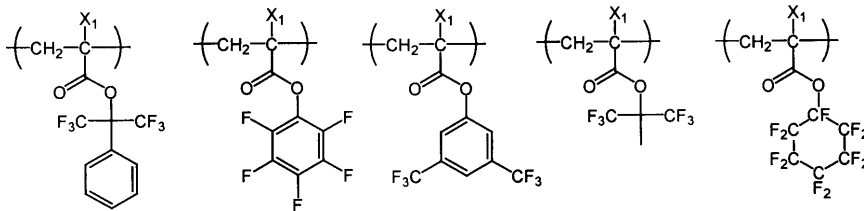
50

【 0 2 5 5 】

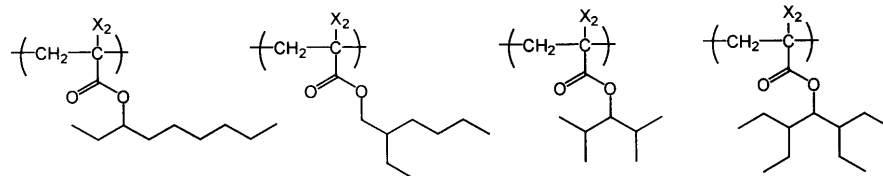
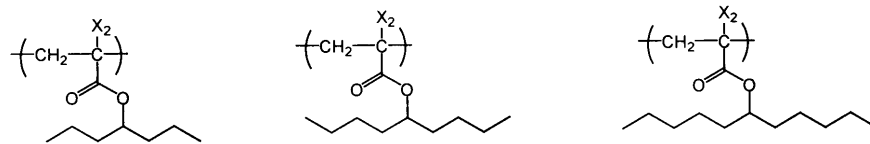
【 化 4 3 】



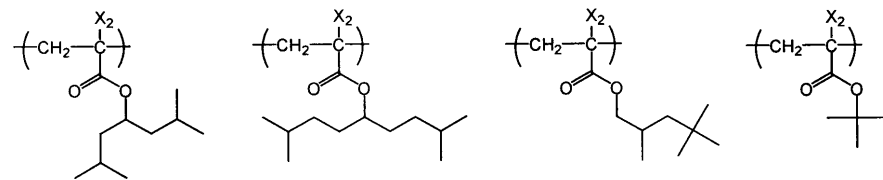
10



20



30



【 0 2 5 6 】

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

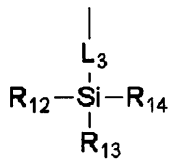
40

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

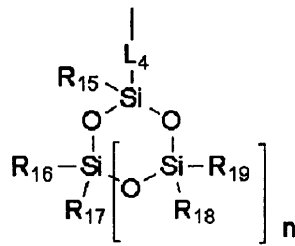
【 0 2 5 7 】



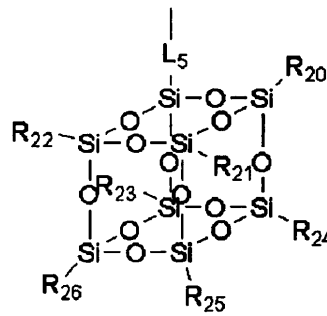
## 【化 4 4】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

## 【0258】

一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

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

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

20

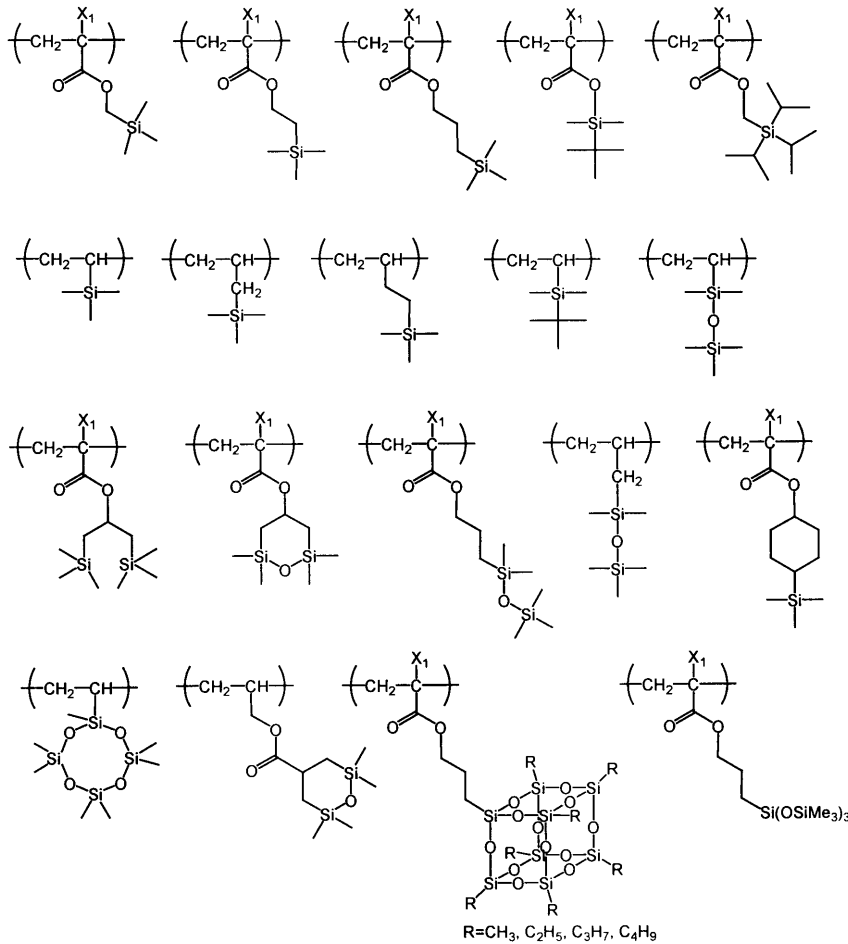
$n$  は、1 ~ 5 の整数を表す。

## 【0259】

以下、一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基を有する繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 $X_1$  は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$  又は  $-CF_3$  を表す。

## 【0260】

【化 4 5】



10

20

30

【 0 2 6 1】

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

（x）アルカリ可溶性基、

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

、  
（z）酸の作用により分解する基。

【 0 2 6 2】

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

40

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

【 0 2 6 3】

50

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

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

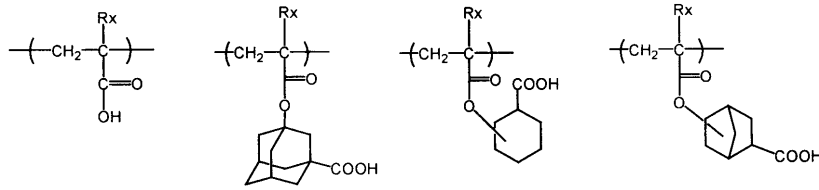
【0264】

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

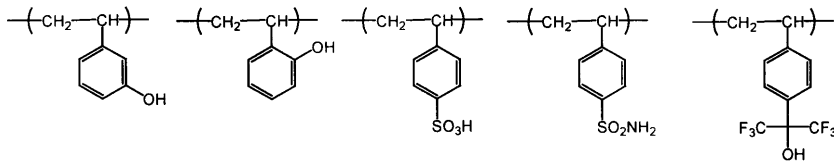
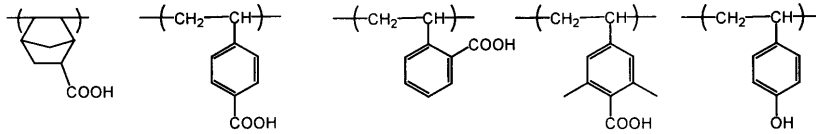
【0265】

## 【化 4 6】

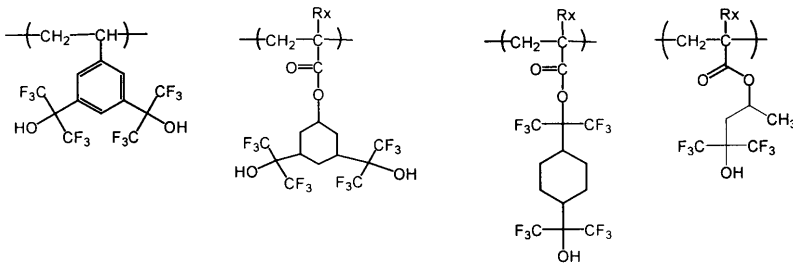
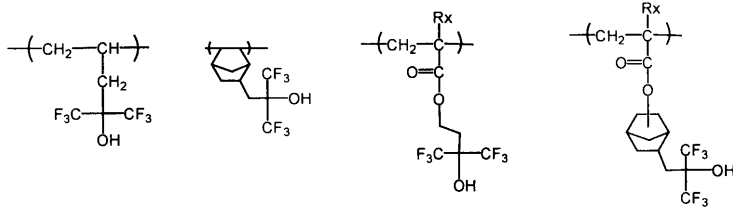
式中R<sub>x</sub>はH、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OHを表す。



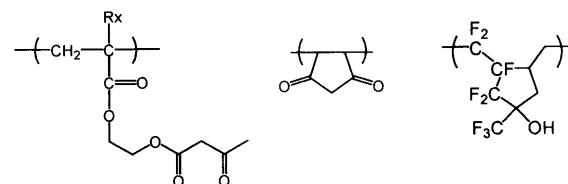
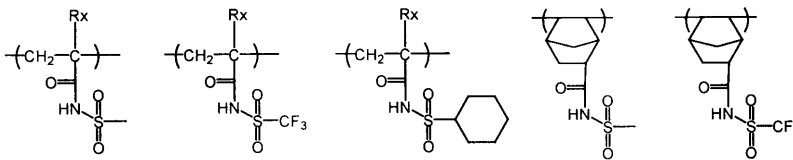
10



20



30



40

## 【0266】

(y) アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、例えば、ラクトン構造を有する基、酸無水物基、酸イミド基などが挙げられ、好ましくはラクトン構造を有する基である。

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

50

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

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

【0267】

アルカリ現像液中での溶解度が增大する基（ $y$ ）を有する繰り返し単位的具体例としては、樹脂（A）で挙げたラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げるができる。

10

【0268】

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

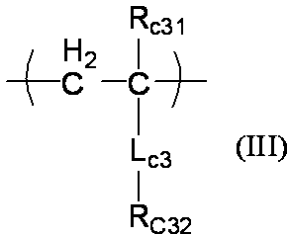
【0269】

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

20

【0270】

【化47】



【0271】

30

一般式（III）に於いて、

$\text{R}_{c31}$ は、水素原子、アルキル基、又はフッ素で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Rac}_2$ 基を表す。式中、 $\text{Rac}_2$ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 $\text{R}_{c31}$ は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

$\text{L}_{c3}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

40

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

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

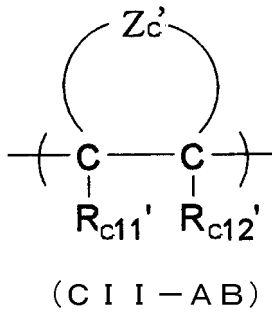
【0272】

疎水性樹脂（HR）は、更に、下記一般式（CII-AB）で表される繰り返し単位であることも好ましい。

【0273】

50

## 【化48】



10

## 【0274】

式(CII-AB)中、

$R_{c11}'$ 及び $R_{c12}'$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

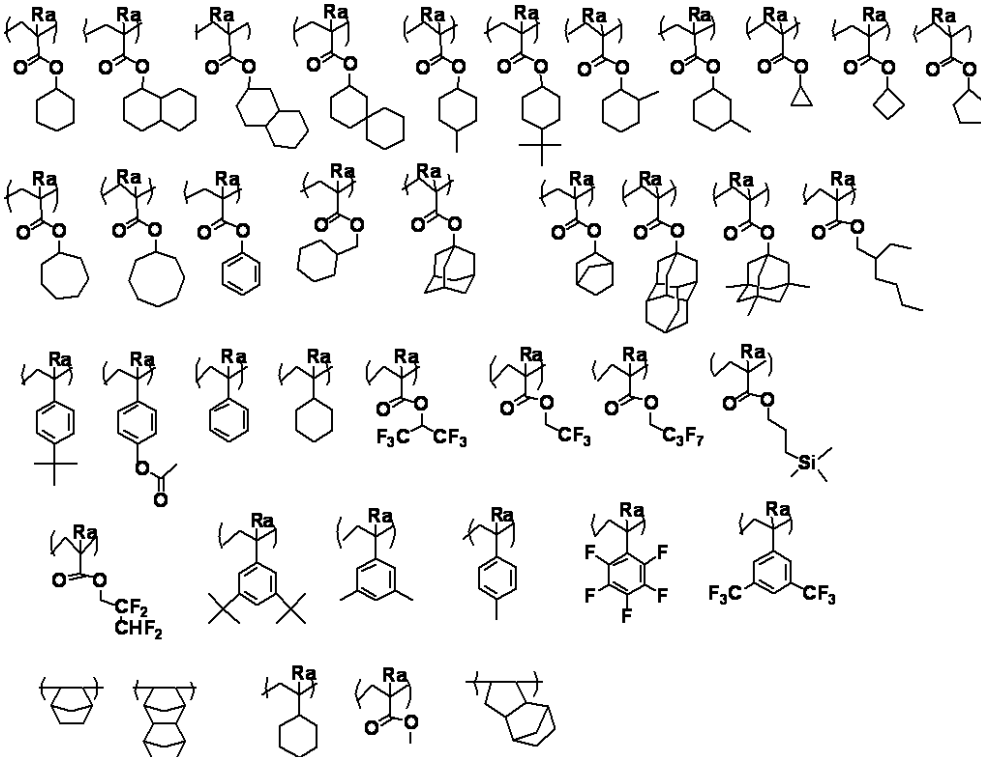
$Zc'$ は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

以下に一般式(III)、(CII-AB)で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 $Ra$ は、H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、 $CF_3$ 又はCNを表す。

20

## 【0275】

## 【化49】



30

40

## 【0276】

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

疎水性樹脂(HR)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂(HR)の分子量に対し、2~50質量%であることが好ましく、2~30質量%であることが

50

より好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（HR）中10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

【0277】

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

【0278】

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

10

【0279】

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

20

【0280】

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

30

【0281】

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

40

【0282】

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

50

) 又は水を含む溶媒が好ましい。

【0283】

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

【0284】

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

10

【0285】

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

【0286】

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

20

【0287】

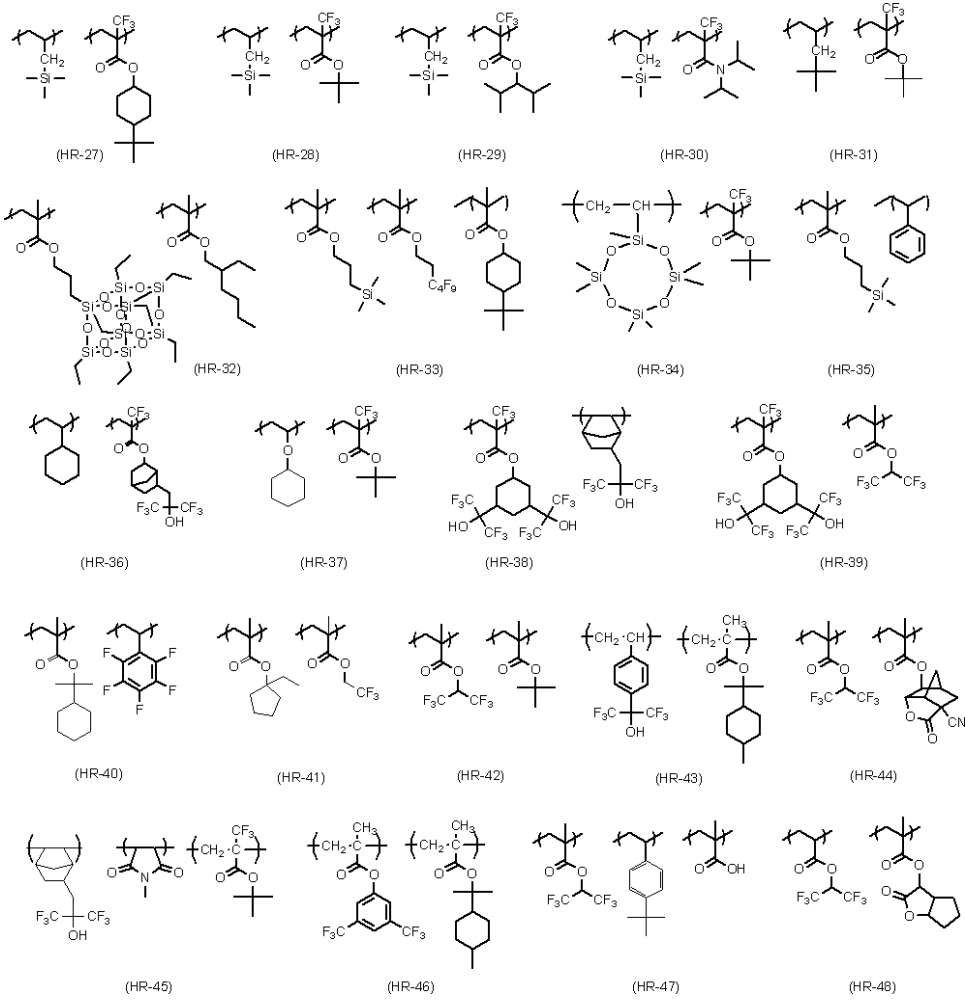
以下に疎水性樹脂(HR)の具体例を示す。また、下記表1に、各樹脂における繰り返し単位のモル比(各繰り返し単位と左から順に対応)、重量平均分子量、分散度を示す。

【0288】





【化 5 1】



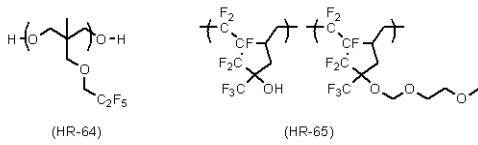
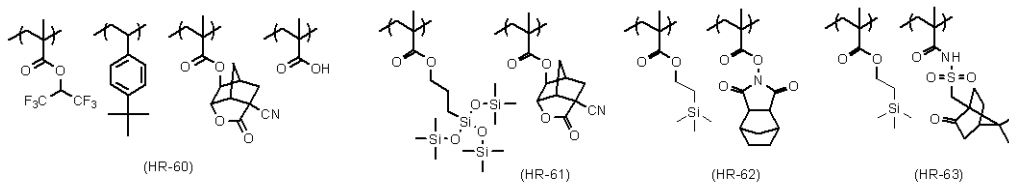
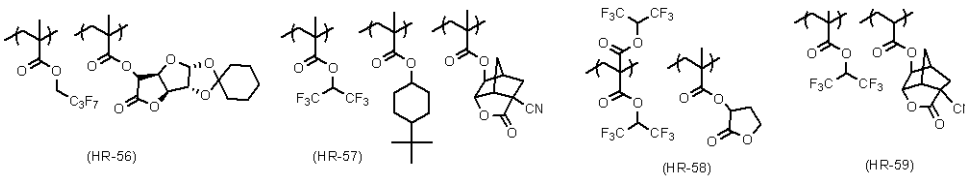
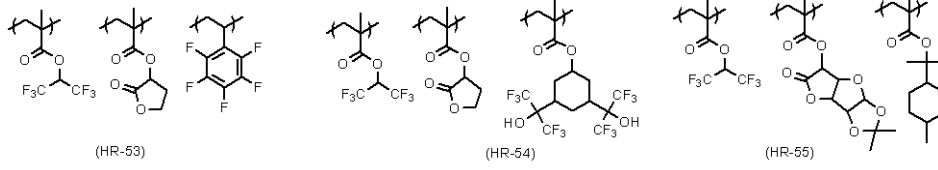
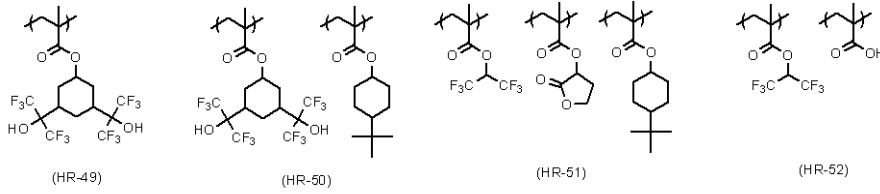
10

20

【 0 2 9 0 】

30

【化 5 2】



10

20

30

【 0 2 9 1 】

【表 1】

| 樹脂    | 組成       | Mw   | Mw/Mn | 樹脂    | 組成         | Mw   | Mw/Mn |
|-------|----------|------|-------|-------|------------|------|-------|
| HR-1  | 50/50    | 4900 | 1.4   | HR-36 | 50/50      | 6000 | 1.5   |
| HR-2  | 50/50    | 5100 | 1.6   | HR-37 | 50/50      | 5000 | 1.6   |
| HR-3  | 50/50    | 4800 | 1.5   | HR-38 | 50/50      | 4000 | 1.4   |
| HR-4  | 50/50    | 5300 | 1.6   | HR-39 | 20/80      | 6000 | 1.4   |
| HR-5  | 50/50    | 4500 | 1.4   | HR-40 | 50/50      | 7000 | 1.4   |
| HR-6  | 100      | 5500 | 1.6   | HR-41 | 50/50      | 6500 | 1.6   |
| HR-7  | 50/50    | 5800 | 1.9   | HR-42 | 50/50      | 5200 | 1.6   |
| HR-8  | 50/50    | 4200 | 1.3   | HR-43 | 50/50      | 6000 | 1.4   |
| HR-9  | 50/50    | 5500 | 1.8   | HR-44 | 70/30      | 5500 | 1.6   |
| HR-10 | 40/60    | 7500 | 1.6   | HR-45 | 50/20/30   | 4200 | 1.4   |
| HR-11 | 70/30    | 6600 | 1.8   | HR-46 | 30/70      | 7500 | 1.6   |
| HR-12 | 40/60    | 3900 | 1.3   | HR-47 | 40/58/2    | 4300 | 1.4   |
| HR-13 | 50/50    | 9500 | 1.8   | HR-48 | 50/50      | 6800 | 1.6   |
| HR-14 | 50/50    | 5300 | 1.6   | HR-49 | 100        | 6500 | 1.5   |
| HR-15 | 100      | 6200 | 1.2   | HR-50 | 50/50      | 6600 | 1.6   |
| HR-16 | 100      | 5600 | 1.6   | HR-51 | 30/20/50   | 6800 | 1.7   |
| HR-17 | 100      | 4400 | 1.3   | HR-52 | 95/5       | 5900 | 1.6   |
| HR-18 | 50/50    | 4300 | 1.3   | HR-53 | 40/30/30   | 4500 | 1.3   |
| HR-19 | 50/50    | 6500 | 1.6   | HR-54 | 50/30/20   | 6500 | 1.8   |
| HR-20 | 30/70    | 6500 | 1.5   | HR-55 | 30/40/30   | 7000 | 1.5   |
| HR-21 | 50/50    | 6000 | 1.6   | HR-56 | 60/40      | 5500 | 1.7   |
| HR-22 | 50/50    | 3000 | 1.2   | HR-57 | 40/40/20   | 4000 | 1.3   |
| HR-23 | 50/50    | 5000 | 1.5   | HR-58 | 60/40      | 3800 | 1.4   |
| HR-24 | 50/50    | 4500 | 1.4   | HR-59 | 80/20      | 7400 | 1.6   |
| HR-25 | 30/70    | 5000 | 1.4   | HR-60 | 40/40/15/5 | 4800 | 1.5   |
| HR-26 | 50/50    | 5500 | 1.6   | HR-61 | 60/40      | 5600 | 1.5   |
| HR-27 | 50/50    | 3500 | 1.3   | HR-62 | 50/50      | 5900 | 2.1   |
| HR-28 | 50/50    | 6200 | 1.4   | HR-63 | 80/20      | 7000 | 1.7   |
| HR-29 | 50/50    | 6500 | 1.6   | HR-64 | 100        | 5500 | 1.8   |
| HR-30 | 50/50    | 6500 | 1.6   | HR-65 | 50/50      | 9500 | 1.9   |
| HR-31 | 50/50    | 4500 | 1.4   |       |            |      |       |
| HR-32 | 30/70    | 5000 | 1.6   |       |            |      |       |
| HR-33 | 30/30/40 | 6500 | 1.8   |       |            |      |       |
| HR-34 | 50/50    | 4000 | 1.3   |       |            |      |       |
| HR-35 | 50/50    | 6500 | 1.7   |       |            |      |       |

10

20

30

40

50

## 【0292】

本発明のパターン形成方法において、感光性組成物から形成される感光性膜は、解像力向上の観点から、膜厚5～300nmで使用されることが好ましく、膜厚20～200nmで使用されることがより好ましい。感光性組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

感光性組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～20質量%、より好ましくは1～15質量%、更に好ましくは1～10質量%である。

## 【0293】

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、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

## 【0294】

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

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

【0295】

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

10

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

【0296】

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

20

【実施例】

【0297】

〔実施例1～20、比較例1～4〕

<樹脂の合成>

（樹脂（A1））

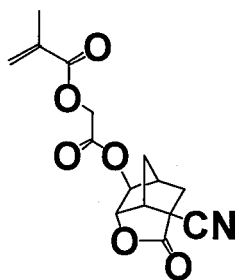
窒素気流下シクロヘキサノン78.1 gを3つ口フラスコに入れこれを80℃に加熱した。これにモノマーA 18.3 g、モノマーB 3.8 g、モノマーC 5.5 g、モノマーD 11.8 g、重合開始剤（ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート（V-601）：和光純薬製）2.418 gをシクロヘキサノン145.0 gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後へプタン/酢酸エチル混合液（1290 g / 551 g）に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると目的の樹脂（A1）が35 g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量（Mw）は標準ポリスチレン換算で9200、分散度（Mw/Mn）は1.55であった。

30

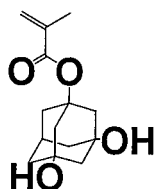
【0298】

【化53】

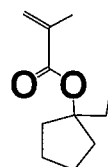
40



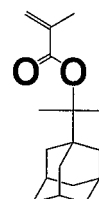
モノマーA



モノマーB



モノマーC



モノマーD

50

## 【 0 2 9 9 】

(樹脂(A2)～(A16))

樹脂(A1)の合成方法と同様の手法を用いて樹脂(A2)～(A16)を合成した。

樹脂(A)の製造に用いた構成単位と組成比(モル比)及び、得られた樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)、及び分散度(Mw/Mn)を下記表1に記載した。

## 【 0 3 0 0 】

【表2】

| 樹脂(A)                     |         |         |      |
|---------------------------|---------|---------|------|
| 共重合成成分と組成比(モル比)           | ガラス転移温度 | 重量平均分子量 | 分散度  |
| (A1) A/B/C/D=4/1/2/3      | 163°C   | 9200    | 1.55 |
| (A2) A/B/C/F=4/1/2/3      | 155°C   | 9100    | 1.57 |
| (A3) E/B/C/J=4/1/2/3      | 180°C   | 9350    | 1.53 |
| (A4) A/G/C/F=4/1/2/3      | 156°C   | 9000    | 1.49 |
| (A5) A/B/C/F=4/1/2/3      | 149°C   | 6500    | 1.58 |
| (A6) A/B/H/D=4/1/3/2      | 169°C   | 9150    | 1.54 |
| (A7) I/G/C/J=4/1/2/3      | 143°C   | 9030    | 1.44 |
| (A8) A/B/K/D=5/1/2/2      | 170°C   | 9230    | 1.53 |
| (A9) I/G/L/D=4/1/2/3      | 144°C   | 9350    | 1.52 |
| (A10) I/G/C/F=4/1/2/3     | 134°C   | 8500    | 1.51 |
| (A11) A/B/M/N=5/1/2/2     | 163°C   | 9010    | 1.53 |
| (A12) O/G/H/N=4/1/2/3     | 169°C   | 9800    | 1.49 |
| (A13) A/B/C/D/P=4/1/2/2/1 | 159°C   | 9000    | 1.45 |
| (A14) A/B/C/R=4/1/2/3     | 160°C   | 8500    | 1.52 |
| (A15) Q/G/C/N=4/1/2/3     | 165°C   | 9100    | 1.55 |
| (A16) A/G/C/F/S=4/1/2/2/1 | 155°C   | 9200    | 1.53 |

10

20

30

## 【 0 3 0 1 】

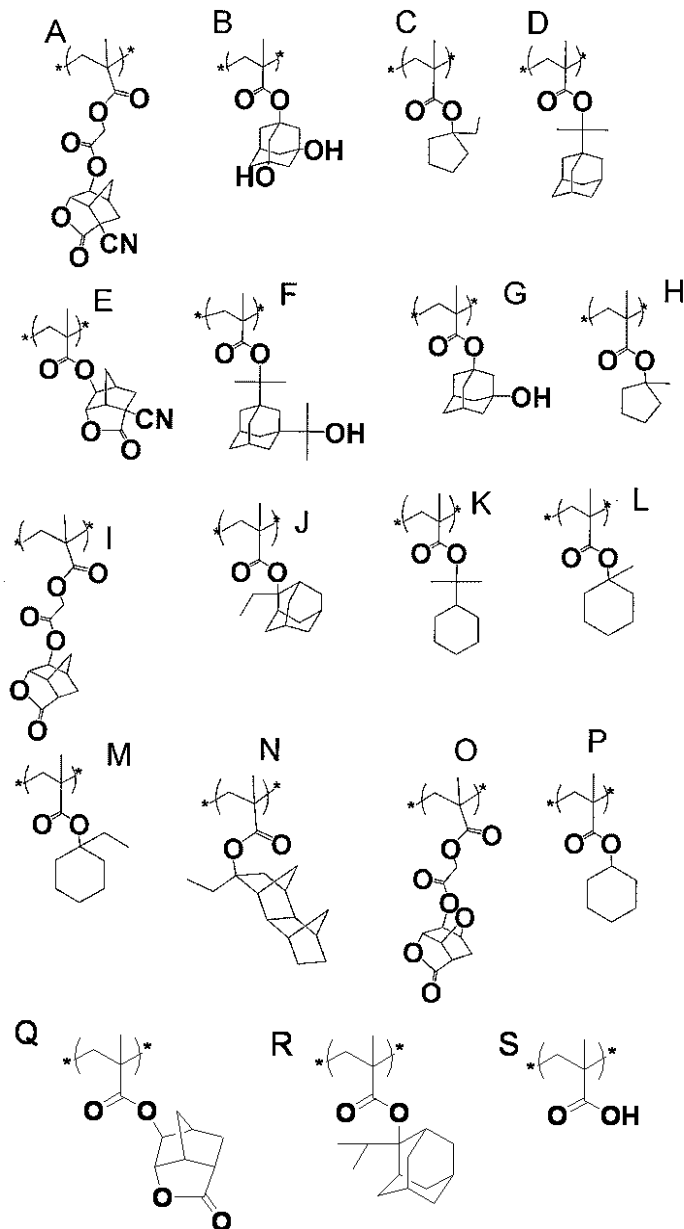
表1中の略号に対応する化合物は以下に示す化合物である。

〔樹脂構成ユニット〕

40

## 【 0 3 0 2 】

## 【化54】



10

20

30

## 【0303】

<感光性組成物の調製>

後掲の表2に示す成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA; 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)/プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME; 1-メトキシ-2-プロパノール)の質量比6/4の混合溶剤に溶解させ固形分濃度3.5質量%の溶液を調製し、これを0.03 $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して感光性組成物(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た。

40

なお、樹脂、酸発生剤、酸拡散性抑制剤、界面活性剤の添加量は以下のとおりである。

樹脂： 50g

酸発生剤： 4g

酸拡散性抑制剤： 0.12g

界面活性剤(PF6320(OMNOVA社製、フッ素系))： 0.05g

溶剤：PGMEA/PGME = 60質量%/40質量%

## 【0304】

<評価>

50

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、膜厚78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製した感光性組成物を塗布し、100で、60秒間ベークを行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーArFエキシマレーザースキャナー（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75）を用い、72nm 1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。その後任意のPEB温度で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥、任意温度でポストベーク90秒間実施後レジストパターンを得た。

#### 【0305】

〔露光ラチチュード（EL）〕

線幅72nm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72nm±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（EL）が良好である。

〔LWR評価〕

前記標準レジスト評価において、72nmに仕上がっているラインパターンについて走査型顕微鏡（日立社製S9380）で観察し、ラインパターンの長手方向のエッジ2μmの範囲について、ラインパターンの垂直方向において両エッジ間の距離を50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

〔ガラス転移温度〕

表2に示す樹脂のT<sub>g</sub>は、DSC法により、樹脂のサンプルを室温から20℃/分の割合で昇温させ、示差走査熱量計にて発熱量を測定し、作成した吸熱曲線（2段階の発熱曲線）に2本の延長線を引き、延長線間の1/2直線と吸熱曲線の交点から、T<sub>g</sub>を求めた。

#### 【0306】

〔酸拡散抑制剤〕

- X - 1 : 2,6 - ジイソプロピルアニリン
- X - 2 : 2 - フェニルベンズイミダゾール
- X - 3 : トリ - n - オクチルアミン

#### 【0307】

10

20

30



【表 3】

| 実施例 | 樹脂(A)              |                 | PEB温度(°C)<br>/<br>ポストバーク温度(°C) | 酸発生剤                 | 酸拡散抑制剤                | 界面活性剤  | リソ性能      |             |
|-----|--------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|--------|-----------|-------------|
|     | 樹脂(A)<br>(表1共重合成分) | ガラス転移温度<br>(°C) |                                |                      |                       |        | EL<br>(%) | LWR<br>(nm) |
| 1   | A1                 | 163             | 90/150                         | z2(70%)/<br>z31(30%) | X-1(100%)             | PF6320 | 13.5      | 5.7         |
| 2   | A2                 | 155             | 90/140                         | z2(100%)             | X-1(20%)/<br>X-2(80%) | PF6320 | 15.2      | 5.8         |
| 3   | A3                 | 180             | 110/170                        | z2(70%)/<br>z1(30%)  | X-1(100%)             | PF6320 | 11.9      | 6.1         |
| 4   | A4                 | 156             | 85/140                         | z15(100%)            | X-2(70%)/<br>X-3(30%) | PF6320 | 13.5      | 6.0         |
| 5   | A5                 | 149             | 85/130                         | z3(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 14.3      | 6.2         |
| 6   | A6                 | 169             | 100/150                        | z80(100%)            | X-1(100%)             | PF6320 | 12.1      | 6.1         |
| 7   | A7                 | 143             | 85/140                         | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 13.5      | 5.9         |
| 8   | A8                 | 170             | 105/160                        | z60(100%)            | X-2(100%)             | PF6320 | 12.5      | 6.2         |
| 9   | A9                 | 144             | 100/125                        | z2(100%)             | X-3(100%)             | PF6320 | 11.5      | 6.3         |
| 10  | A10                | 134             | 75/115                         | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 14.5      | 6.1         |
| 11  | A11                | 163             | 100/150                        | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 12.3      | 5.9         |
| 12  | A12                | 169             | 100/150                        | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 12.8      | 5.9         |
| 13  | A13                | 159             | 100/150                        | z2(100%)             | X-2(100%)             | PF6320 | 13.1      | 6.1         |
| 14  | A2                 | 155             | 90/160                         | z2(100%)             | X-1(20%)/<br>X-2(80%) | PF6320 | 14.8      | 5.2         |
| 15  | A15                | 165             | 110/160                        | z2(100%)             | X-2(100%)             | PF6320 | 15.1      | 5.9         |
| 16  | A16                | 155             | 90/140                         | z2(100%)             | X-2(100%)             | PF6320 | 13.0      | 6.1         |
| 17  | A14                | 160             | 105/150                        | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 14.2      | 5.9         |
| 18  | A5                 | 149             | 85/130                         | z3(100%)             | X-2(100%)             | 無し     | 14.0      | 6.2         |
| 19  | A10                | 134             | 75/115                         | z2(100%)             | X-2(70%)/<br>X-3(30%) | 無し     | 14.5      | 6.4         |
| 20  | A13                | 159             | 100/150                        | z2(100%)             | X-2(100%)             | 無し     | 13.5      | 6.4         |
| 比較例 |                    |                 |                                |                      |                       |        |           |             |
| 1   | A7                 | 143             | 85/110                         | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 13.7      | 8.1         |
| 2   | A7                 | 143             | 85/90                          | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 13.6      | 8.4         |
| 3   | A7                 | 143             | 150/140                        | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 7.7       | 5.8         |
| 4   | A7                 | 143             | 85/115                         | z2(100%)             | X-1(100%)             | PF6320 | 13.5      | 8.0         |

\*表中の酸発生剤の%は酸発生剤中の重量%を示す。

\*\*表中の酸拡散性抑制剤の%は、酸拡散性抑制剤中の重量%を示す。

## 【0308】

表2に示した結果の通り、本発明の感光性組成物及びパターン形成プロセスの組み合わせは、いずれも比較例1~4に示したパターンに比べて露光ラチチュード、LWRに優れることが確かめられた。更に、感光性組成物に含まれるスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤において、活性光線又は放射線の照射により発生した発生酸中にベンゼン環構造を

10

20

30

40

50

含有しない構造を使用することにより、最適露光量の高感度化が達成された。

【0309】

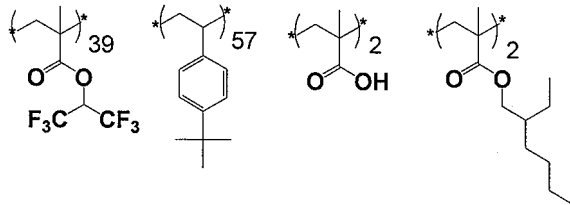
〔実施例21〕

さらに疎水性樹脂として、下記ポリマー0.10gを加えた以外は実施例5と全く同様の操作で、感光性組成物を調製、塗設を行い、レジスト膜を得た。さらに得られたレジスト膜に、液浸液として超純水を用いて、ArFエキシマレーザー液浸ステッパー（NA0.85）にて、パターン露光し、実施例1と同様にパターンを形成し、LWR及び露光ラチチュード性能共に再現することを確認した。

【0310】

【化55】

10



重量平均分子量 4500、分散度 1.4

【0311】

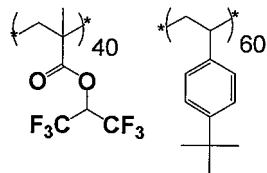
〔実施例22〕

さらに疎水性樹脂として、下記ポリマー0.10gを加えた以外は実施例1と全く同様の操作で、感光性組成物を調製、塗設を行い、レジスト膜を得た。さらに得られたレジスト膜に、液浸液として超純水を用いて、ArFエキシマレーザー液浸ステッパー（NA0.85）にて、パターン露光し、実施例1と同様にパターンを形成しLWR及び露光ラチチュード性能共に再現することを確認した。

【0312】

【化56】

20



重量平均分子量 4300、分散度 1.4

30

【0313】

以上、実施例21、22から本発明の感光性組成物がArFエキシマレーザー液浸露光によるパターン形成にも好適に用いることができることを確認した。

【0314】

〔実施例23〕

比較例1で形成されたパターンに、更に140 / 60秒の加熱を実施したところ、露光ラチチュード（EL）13.3%、LWR5.8nmのパターンが得られた。露光ラチチュード性能を劣化せず、LWR性能のみ改善できたことを確認した。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 表

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA11 EA05 FA01 HA01

5F046 AA28