

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5297714号
(P5297714)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日(2013.6.21)

(51) Int.Cl. F I
G03F 7/039 (2006.01) G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 O 3 A

請求項の数 16 (全 79 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-201284 (P2008-201284) | (73) 特許権者 | 306037311 |
| (22) 出願日 | 平成20年8月4日(2008.8.4) | | 富士フイルム株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2010-39146 (P2010-39146A) | | 東京都港区西麻布2丁目26番30号 |
| (43) 公開日 | 平成22年2月18日(2010.2.18) | (74) 代理人 | 100115107 |
| 審査請求日 | 平成23年1月31日(2011.1.31) | | 弁理士 高松 猛 |
| | | (74) 代理人 | 100151194 |
| | | | 弁理士 尾澤 俊之 |
| | | (74) 代理人 | 100164758 |
| | | | 弁理士 長谷川 博道 |
| | | (72) 発明者 | 山口 修平 |
| | | | 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岩戸 薫 |
| | | | 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 |

最終頁に続く

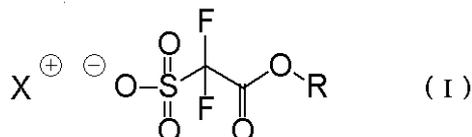
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

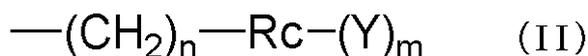
(A) 下記一般式(I)で表される化合物、及び、(B) ガラス転移温度が150以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含有するポジ型レジスト組成物。(ただし、下記一般式(Ia)又は(Ib)で表される繰り返し単位と、下記式(II')で表される繰り返し単位と、下記式(IIIa)~(IIIf)のいずれかで表されるラクトン構造含有繰り返し単位とを有する重合体を含有するポジ型レジスト組成物を除く。)

【化1】



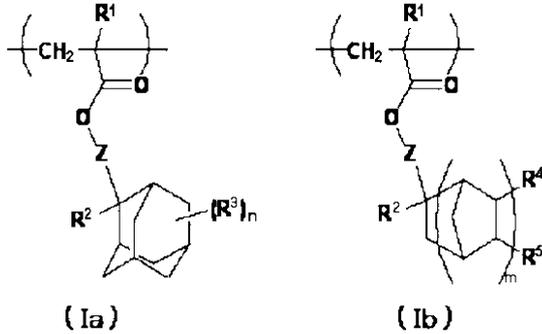
(式中、X⁺は、有機対イオンを表し、Rは下記式(II)で表される有機基を表す。)

【化2】



(式(I I)中、R_cは、アダマンタン環を表す。Yは、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアシル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数2～10のアシルオキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、又は、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表す。m = 0～6であり、複数Yが存在する場合、互いに同一でも異なっても良い。n = 0～10である。

【化3】

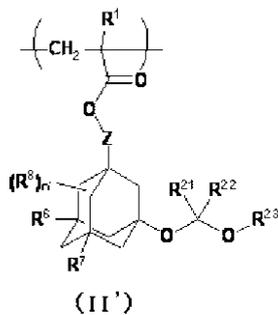


10

(式(I a)および式(I b)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²は、炭素数1～8のアルキル基を表す。R³はメチル基を表す。nは、0～14の整数を表す。R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を表す。あるいは、R⁴とR⁵が結合して環を形成してもよく、その場合にはR⁴とR⁵が一緒になって、炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を表す。あるいは、R⁴とR⁵は直接結合して、R⁴が結合する炭素原子とR⁵が結合する炭素原子が二重結合を形成してもよい。mは、1～3の整数を表す。Zは、単結合又は-[CH₂]_k-COO-基を表す。kは、1～4の整数を表す。)

20

【化4】

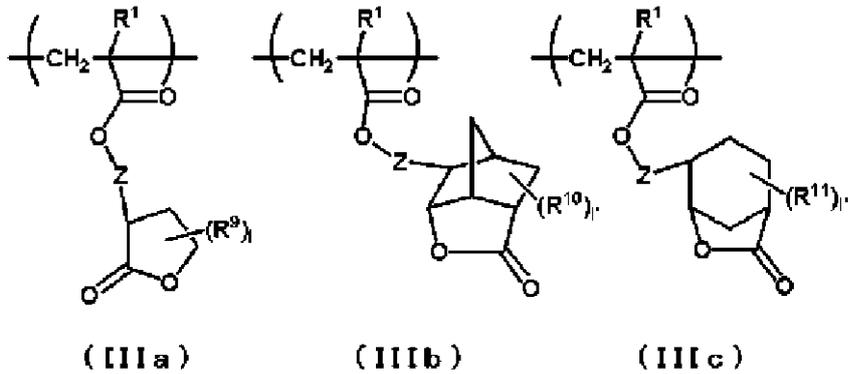


30

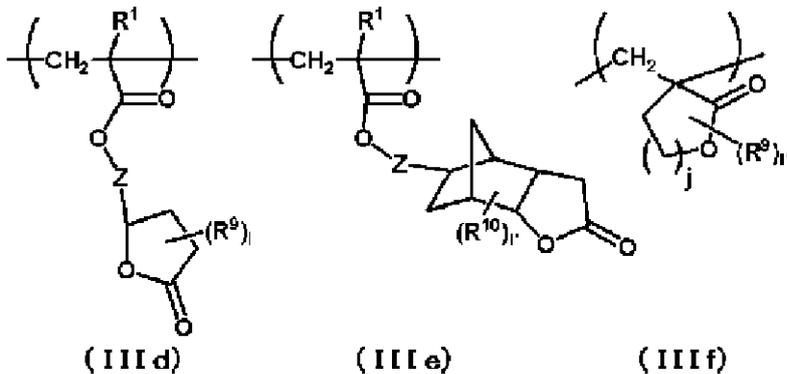
(式(II')中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R⁶、R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシ基を表す。R⁸はメチル基を表す。n'は、0～12の整数を表す。Zは、単結合又は-[CH₂]_k-COO-基を表す。kは、1～4の整数を表す。R²¹、R²²は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R²³は、炭素数1～30の1価の炭化水素基を表す。)

40

【化5】



10



20

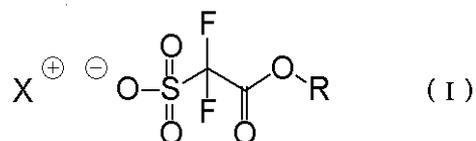
(式(III a)~(III f)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^9 はメチル基を表す。 l は、0~5の整数を表す。 l' は0~(2j+2)の整数を表す。 j は0~3の整数を表す。 l が2以上のとき、複数の R^9 は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{10} 、 R^{11} は、カルボキシル基、シアノ基又は炭素数1~4の炭化水素基を表す。 l' は、0~3の整数を表す。 l' が2以上のとき、複数の R^{10} 、 R^{11} は、互いに同一でも異なってもよい。 Z は、単結合又は $-[CH_2]_k-COO-$ 基を表す。 k は、1~4の整数を表す。)

30

【請求項2】

(A) 下記一般式(I)で表される化合物、(B) ガラス転移温度が150以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び、疎水性樹脂(HR)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物であって、前記疎水性樹脂(HR)の添加量が、前記ポジ型レジスト組成物の全固形分量を基準として、0.1~10質量%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化6】



40

(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、 R は水素原子または有機基を表す。)

【請求項3】

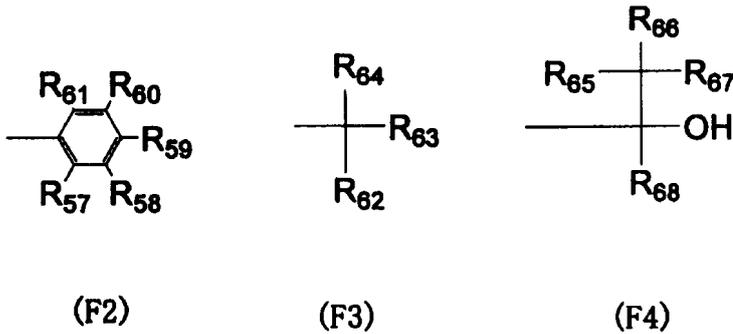
疎水性樹脂(HR)が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

疎水性樹脂(HR)が、下記一般式(F2)~(F4)で表される基を有することを特徴とする請求項2又は3に記載のポジ型レジスト組成物。

50

【化7】



10

一般式 (F2) ~ (F4) 中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ および $R_{65} \sim R_{68}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

【請求項5】

20

疎水性樹脂 (HR) が、下記 (x) ~ (z) の群から選ばれる基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項2~4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(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增大する基、

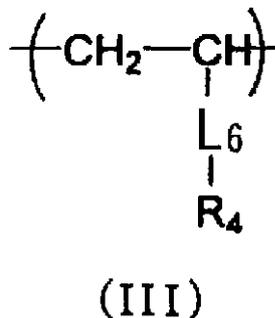
(z) 酸の作用により分解する基。

【請求項6】

疎水性樹脂 (HR) が、下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項2~5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化8】

30



40

一般式 (III) に於いて、

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

L_6 は、単結合又は2価の連結基を表す。

【請求項7】

樹脂 (B) のガラス転移温度が $100 \sim 140$ の範囲にあることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

樹脂 (B) のガラス転移温度が、 100 以上 130 以下であることを特徴とする請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。

50

【請求項 9】

樹脂 (B) が、(メタ)アクリレート共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

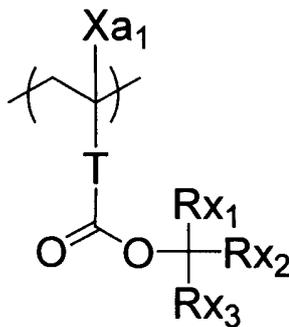
樹脂 (B) の (メタ)アクリレート共重合体に含まれる繰り返し単位の一部または全てがアクリレート由来の繰り返し単位であることを特徴とする請求項 9 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

樹脂 (B) が、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。(ただし、 $Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも 2 つが結合して、多環のシクロアルキル基を形成する場合を除く。)

10

【化 9】



20

(A I)

一般式 (A I) に於いて、

Xa_1 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

30

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、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも 2 つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。

【請求項 12】

樹脂 (B) が、炭素数 5 以上の長鎖アルキル基、長鎖アルキレンオキシ基を有するユニットを共重合することにより得られる (メタ)アクリレート系樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 13】

樹脂 (B) が、2 種以上の酸分解性基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 14】

樹脂 (B) の分散度が、1.4 ~ 1.7 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により形成したレジスト膜。

【請求項 16】

請求項 15 に記載のレジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化するポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。さらに詳しくはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷版に使用されるポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学増幅レジストは、遠紫外線光等の放射線の照射により露光部に酸を発生させ、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する。

10

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とするため、高感度、高解像度で且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含有する種々のArFエキシマレーザー用レジストが開発されている。しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見い出すことが極めて困難であるのが実情であり、更に線幅100nm以下のような微細なパターンを形成する際には、ラインパターンのラインエッジラフネス性能、解像力の改良が求められていた。

20

【0004】

上記脂環炭化水素構造を有する樹脂に特定ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有させることでラインエッジラフネス性能が向上することが見出されている。例えば特許文献1にはスペーサー型ノルボルナン骨格を有する繰り返し単位を含有する樹脂を用いたレジスト組成物が記載されている。また特許文献2にはシアノ基およびノルボルナン骨格を有する繰り返し単位を含有する樹脂を用いたレジスト組成物が記載されている。

特許文献3にはガラス転移温度(Tg)が特定の範囲にあるポリマーを用いたレジスト組成物が記載されている。また特許文献4には光酸発生剤としてフルオロアルカンスルホン酸エステル構造を有する光酸発生剤が記載されている。

30

なお、特許文献5は、高い解像度を有するレジスト組成物を提供すべく、環構造及びフッ素原子を有するスルホン酸を発生する化合物を酸発生剤として使用することを開示している。

【0005】

【特許文献1】特開2005-352466号公報

【特許文献2】特開2007-156450号公報

【特許文献3】特開2004-101642号公報

【特許文献4】特開2006-257078号公報

【特許文献5】特開2007-161707号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記技術においても、パターン倒れに優れるとともに、露光量変化に対する性能安定性(露光ラチチュード)とラインエッジラフネスとのトレードオフの解消が望まれていた。

本発明の目的は、通常露光(ドライ露光)のみならず液浸露光においても、パターン倒れに優れるとともに、上記トレードオフの関係を解消し、露光ラチチュードが広く、かつラインエッジラフネスが軽減されたポジ型レジスト組成物、及び、該ポジ型レジスト組成

50

物を用いたパターン形成方法を提供することである。

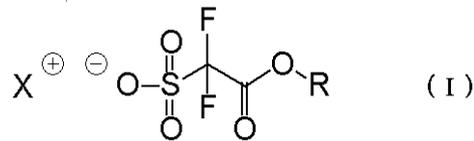
【課題を解決するための手段】

【0007】

〔1〕

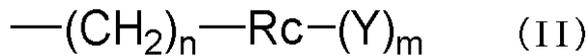
(A) 下記一般式(I)で表される化合物、及び、(B) ガラス転移温度が150以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含有するポジ型レジスト組成物。(ただし、下記一般式(Ia)又は(Ib)で表される繰り返し単位と、下記式(II')で表される繰り返し単位と、下記式(IIIa)~(IIIf)のいずれかで表されるラクトン構造含有繰り返し単位とを有する重合体を含有するポジ型レジスト組成物を除く。)

【化1】



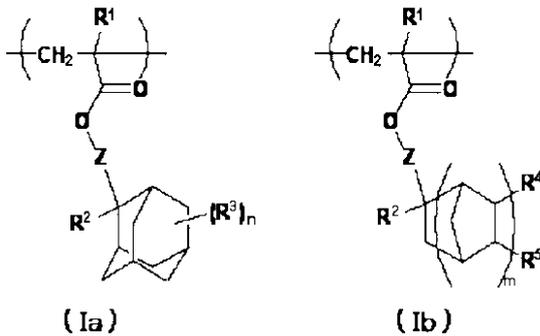
(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、Rは下記式(II)で表される有機基を表す。)

【化2】



(式(II)中、Rcは、アダマンタン環を表す。Yは、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアシル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアシルオキシ基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、又は、炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表す。m=0~6であり、複数Yが存在する場合、互いに同一でも異なっても良い。n=0~10である。

【化3】



(式(Ia)および式(Ib)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、炭素数1~8のアルキル基を表す。 R^3 はメチル基を表す。nは、0~14の整数を表す。 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1個の炭化水素基を表す。あるいは、 R^4 と R^5 が結合して環を形成してもよく、その場合には R^4 と R^5 が一緒になって、炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい2個の炭化水素基を表す。あるいは、 R^4 と R^5 は直接結合して、 R^4 が結合する炭素原子と R^5 が結合する炭素原子が二重結合を形成してもよい。mは、1~3の整数を表す。Zは、単結合又は $-\text{[CH}_2\text{]}_k\text{-COO-}$ 基を表す。kは、1~4の整数を表す。)

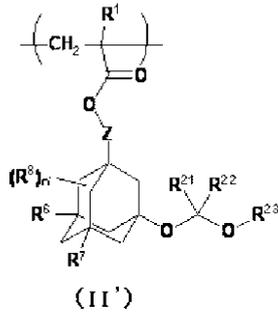
10

20

30

40

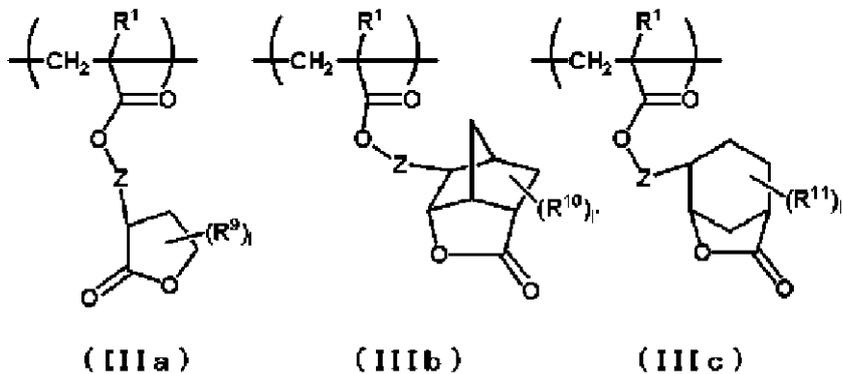
【化4】



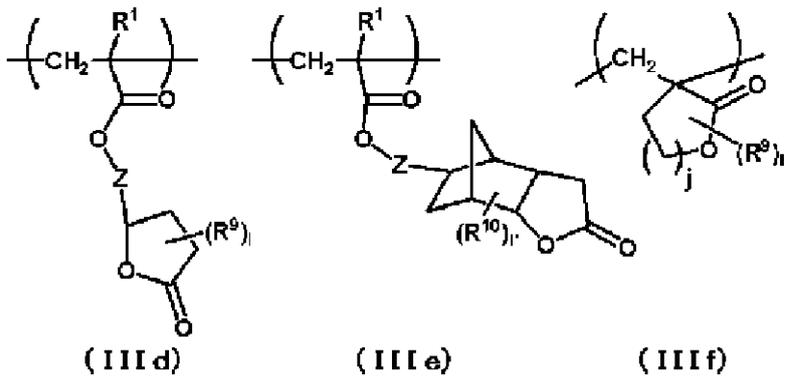
10

(式(II')中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を表す。 R^8 はメチル基を表す。 n' は、0~12の整数を表す。 Z は、単結合又は $-[CH_2]_k-COO-$ 基を表す。 k は、1~4の整数を表す。 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 R^{23} は、炭素数1~30の1価の炭化水素基を表す。)

【化5】



20



30

(式(IIIa)~(IIIf)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^9 はメチル基を表す。 l は、0~5の整数を表す。 l' は0~(2j+2)の整数を表す。 j は0~3の整数を表す。 l が2以上のとき、複数の R^9 は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{10} 、 R^{11} は、カルボキシル基、シアノ基又は炭素数1~4の炭化水素基を表す。 l' は、0~3の整数を表す。 l' が2以上のとき、複数の R^{10} 、 R^{11} は、互いに同一でも異なってもよい。 Z は、単結合又は $-[CH_2]_k-COO-$ 基を表す。 k は、1~4の整数を表す。)

40

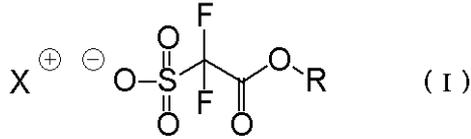
〔2〕

(A) 下記一般式(I)で表される化合物、(B) ガラス転移温度が150以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び、疎水性樹脂(HR)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物であって、前記疎水性樹脂(H

50

R) の添加量が、前記ポジ型レジスト組成物の全固形分量を基準として、0.1 ~ 10 質量%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化6】



(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、R は水素原子または有機基を表す。)

10

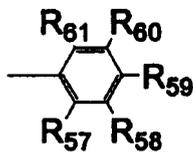
〔3〕

疎水性樹脂(HR)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を特徴とする〔2〕に記載のポジ型レジスト組成物。

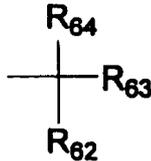
〔4〕

疎水性樹脂(HR)が、下記一般式(F2) ~ (F4) で表される基を有することを特徴とする〔2〕又は〔3〕に記載のポジ型レジスト組成物。

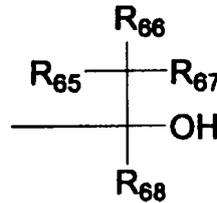
【化7】



(F2)



(F3)



(F4)

20

一般式(F2) ~ (F4) 中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ および $R_{65} \sim R_{68}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

〔5〕

疎水性樹脂(HR)が、下記(x) ~ (z)の群から選ばれる基を少なくとも1つ有することを特徴とする〔2〕 ~ 〔4〕のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(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增大する基

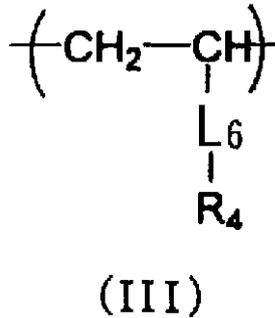
40

(z) 酸の作用により分解する基。

〔6〕

疎水性樹脂(HR)が、下記一般式(III)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする〔2〕 ~ 〔5〕のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化 8】



10

一般式 (III) に於いて、

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

L_6 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

[7]

樹脂 (B) のガラス転移温度が 100 ~ 140 の範囲にあることを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[8]

樹脂 (B) のガラス転移温度が、100 以上 130 以下であることを特徴とする [7] に記載のポジ型レジスト組成物。 20

[9]

樹脂 (B) が、(メタ)アクリレート共重合体であることを特徴とする [1] ~ [8] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

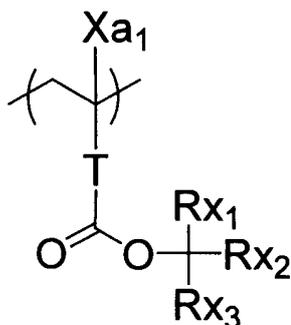
[10]

樹脂 (B) の(メタ)アクリレート共重合体に含まれる繰り返し単位の一部または全てがアクリレート由来の繰り返し単位であることを特徴とする [9] に記載のポジ型レジスト組成物。

[11]

樹脂 (B) が、下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする [1] ~ [10] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。(ただし、 $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の少なくとも 2 つが結合して、多環のシクロアルキル基を形成する場合を除く。) 30

【化 9】



(AI)

40

一般式 (AI) に於いて、

Xa_1 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 50

。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R \times_1 \sim R \times_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。

〔12〕

樹脂(B)が、炭素数5以上の長鎖アルキル基、長鎖アルキレンオキシ基を有するユニットを共重合することにより得られる(メタ)アクリレート系樹脂であることを特徴とする〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

〔13〕

樹脂(B)が、2種以上の酸分解性基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

10

〔14〕

樹脂(B)の分散度が、1.4～1.7の範囲にあることを特徴とする〔1〕～〔13〕のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

〔15〕

〔1〕～〔14〕のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により形成したレジスト膜

。

〔16〕

〔15〕に記載のレジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

なお、本発明は上記〔1〕～〔16〕に記載の構成を有するものであるが、以下その他についても参考のため記載した。

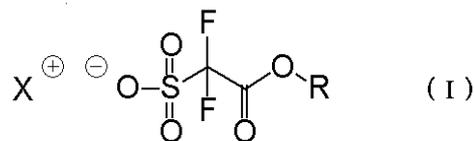
20

(1)(A)下記一般式(I)で表される化合物、及び、(B)ガラス転移温度が150

以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含有するポジ型レジスト組成物。

【0008】

【化1】



30

【0009】

(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、Rは水素原子または有機基を表す。)

【0010】

(2) 樹脂(B)のガラス転移温度が100～140の範囲にあることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) 樹脂(B)が、(メタ)アクリレート共重合体であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

(4) 樹脂(B)の(メタ)アクリレート共重合体に含まれる繰り返し単位の一部または全てがアクリレート由来の繰り返し単位であることを特徴とする上記(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

40

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、通常露光(ドライ露光)のみならず液浸露光においても、レジストパターンの倒れとともに、露光ラチチュードが改良され、ラインエッジラフネスが抑制された、ポジ型レジスト組成物、及び、該レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供できる。

50

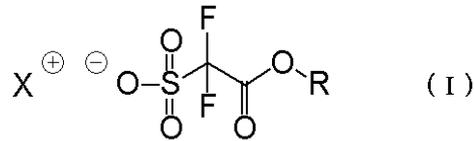
【 0 0 1 2 】

〔 1 〕 (A) 一般式 (I) で表される化合物。

本発明のポジ型レジスト組成物が含有する一般式 (I) で表される化合物は、活性光線又は放射線の照射により、一般式 (I) におけるアニオン部に対応する酸を発生する化合物である。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 4 】

(式中、 X^+ は、有機対イオンを表し、 R は水素原子または有機基を表す。)

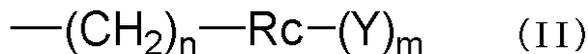
一般式 (I) 中、 R は、水素原子又は有機基を表し、好ましくは、炭素数 1 ~ 40 の有機基であり、より好ましくは、炭素数 3 ~ 20 の有機基であり、下記式 (I I) で表される有機基であることが最も好ましい。

R の有機基としては、炭素原子を1つ以上有していればよく、好ましくは、一般式 (I) に示すエステル結合における酸素原子と結合する原子が炭素原子であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ラクトン構造を有する基が挙げられ、鎖中に、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有していてもよい。また、これらを相互に置換基として有していてもよく、水酸基、アシル基、アシルオキシ基、オキシ基 (= O)、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

20

【 0 0 1 5 】

【 化 3 】



【 0 0 1 6 】

(式 (I I) 中、 Rc は、環状エーテル、環状チオエーテル、環状ケトン、環状炭酸エステル、ラクトン、ラクタム構造を含んでも良い炭素数 3 ~ 30 の単環または多環の環状有機基を表す。 Y は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアシル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 10 のアシルオキシ基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のハロゲン化アルキル基を表す。 $m = 0 \sim 6$ であり、複数 Y が存在する場合、互いに同一でも異なっても良い。 $n = 0 \sim 10$ である。

30

式 (I I) で表される R 基を構成する炭素原子の総数は好ましくは 40 以下である。

$n = 0 \sim 3$ であり、 Rc が 7 ~ 16 の単環または多環の環状有機基であることが好ましい。

40

一般式 (I) で表される化合物の分子量は、300 ~ 1000 が好ましく、400 ~ 800 がより好ましく、500 ~ 700 が最も好ましい。

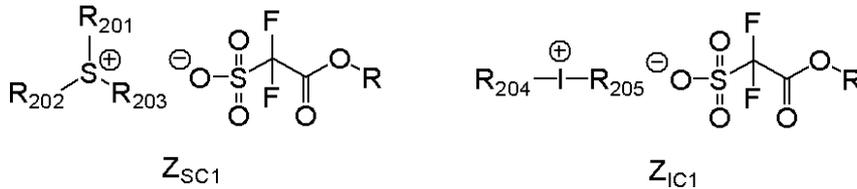
【 0 0 1 7 】

X^+ の有機対イオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンを挙げることができる。

一般式 (I) の化合物において、好ましい形態として、一般式 (Z_{SC1}) または一般式 (Z_{IC1}) で表される化合物を挙げることが出来る。

【 0 0 1 8 】

【化4】



【0019】

上記一般式（ Z_{SC1} ）において、 R の定義および好ましい範囲は、一般式（ I ）における定義と同様である。

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

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

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

【0020】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、後述する化合物（ Z_{SC1-1} ）、（ Z_{SC1-2} ）、（ Z_{SC1-3} ）における対応する基を挙げることができる。

【0021】

尚、一般式（ Z_{SC1} ）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（ Z_{SC1} ）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（ Z_{SC1} ）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0022】

更に好ましい（ Z_{SC1} ）成分として、以下に説明する化合物（ Z_{SC1-1} ）、（ Z_{SC1-2} ）、及び（ Z_{SC1-3} ）を挙げることができる。

【0023】

化合物（ Z_{SC1-1} ）は、上記一般式（ Z_{SC1} ）の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

R の定義および好ましい範囲は、一般式（ I ）における定義と同様である。

【0024】

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

【0025】

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。

【0026】

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

10

20

30

40

50

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。

【0027】

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。

【0028】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0029】

次に、化合物($Z_{SC1} - 2$)について説明する。

R の定義および好ましい範囲は、一般式(I)における定義と同様である。

化合物($Z_{SC1} - 2$)は、式(Z_{SC1})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。

【0030】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0031】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0032】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、ノルボルニル基)を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

10

20

30

40

50

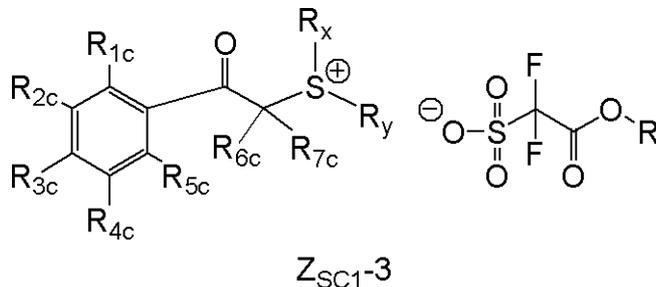
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0036】

化合物（ Z_{SC1-3} ）とは、以下の一般式（ Z_{SC1-3} ）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。

【0037】

【化5】



10

【0038】

一般式（ Z_{SC1-3} ）に於いて、

R の定義および好ましい範囲は、一般式（I）における定義と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

20

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。

【0039】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0040】

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

【0041】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

40

【0042】

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。

【0043】

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。

50

【0044】

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。

【0045】

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。

【0046】

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。

10

【0047】

一般式 (Z_{1C1}) 中、

R の定義および好ましい範囲は、一般式 (I) における定義と同様である。

$R_{204} \sim R_{205}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0048】

$R_{204} \sim R_{205}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{205}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基 (インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基 (ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基 (ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基) 等を挙げることができる。

20

【0049】

$R_{204} \sim R_{205}$ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1 ~ 10の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3 ~ 10のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げることができる。

30

【0050】

$R_{204} \sim R_{205}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{205}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば炭素数1 ~ 15)、シクロアルキル基 (例えば炭素数3 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数6 ~ 15)、アルコキシ基 (例えば炭素数1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

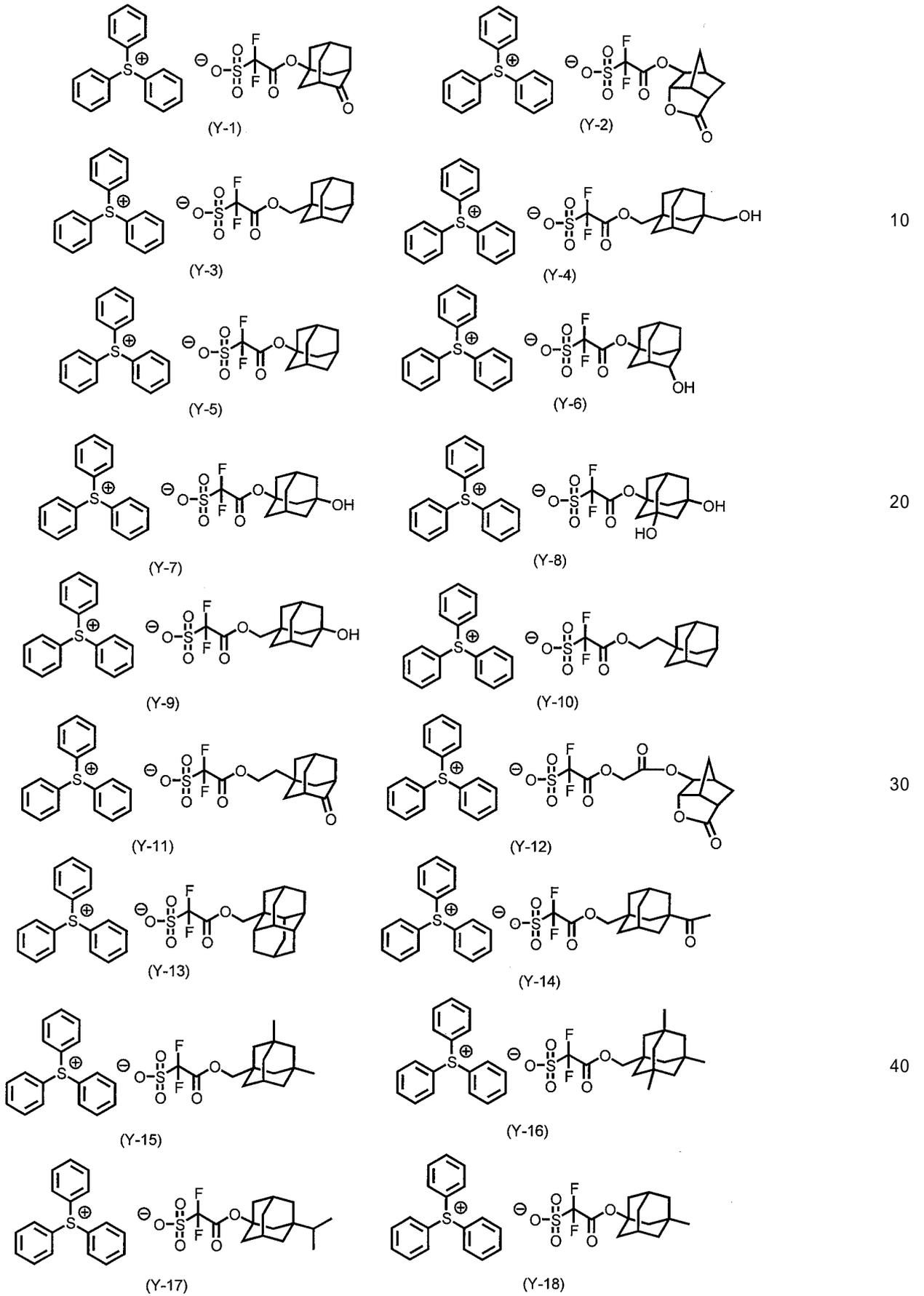
【0051】

一般式 (I) で表される化合物の具体例として、下記化合物を例示するがこれらに限定されるものではない。

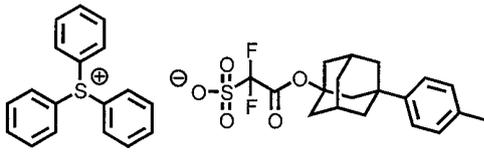
【0052】

40

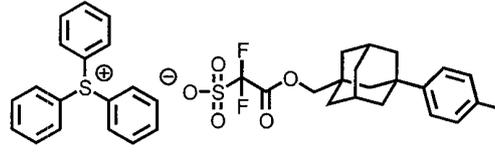
【化6】



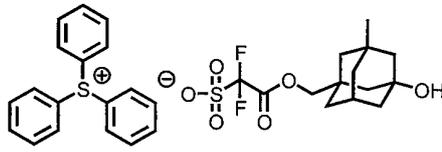
【化7】



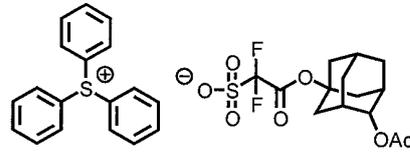
(Y-19)



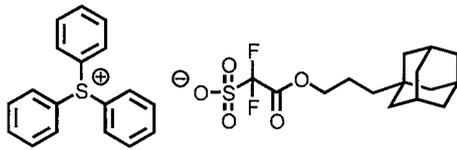
(Y-20)



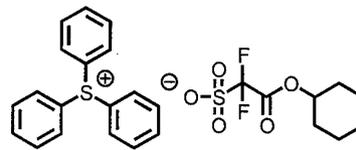
(Y-21)



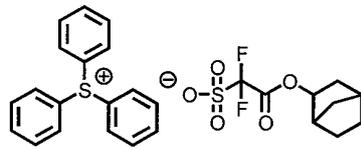
(Y-22)



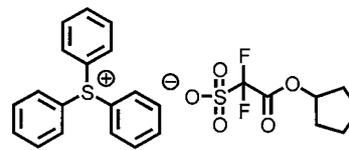
(Y-23)



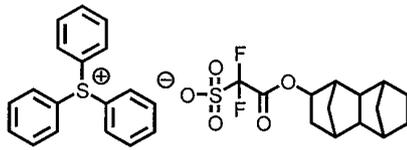
(Y-24)



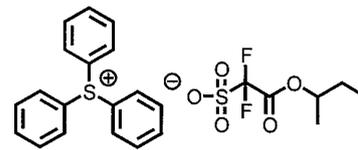
(Y-25)



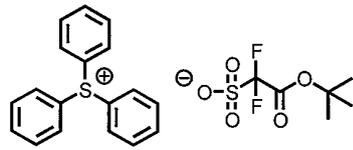
(Y-26)



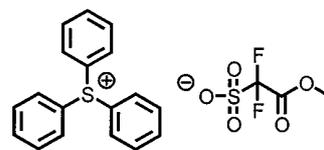
(Y-27)



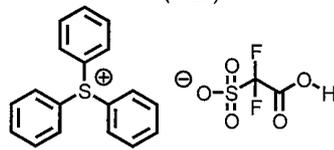
(Y-28)



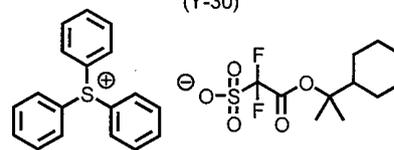
(Y-29)



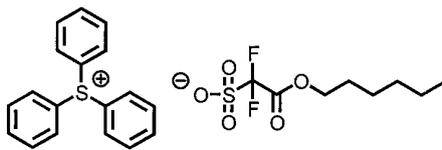
(Y-30)



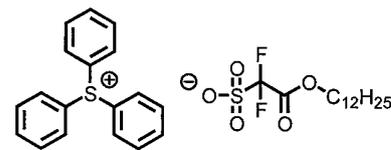
(Y-31)



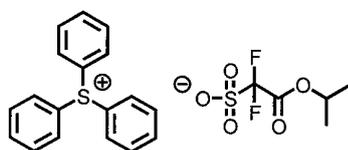
(Y-32)



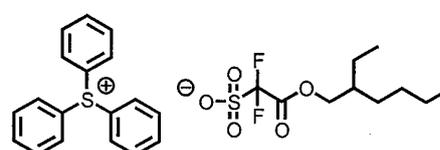
(Y-33)



(Y-34)



(Y-35)



(Y-36)

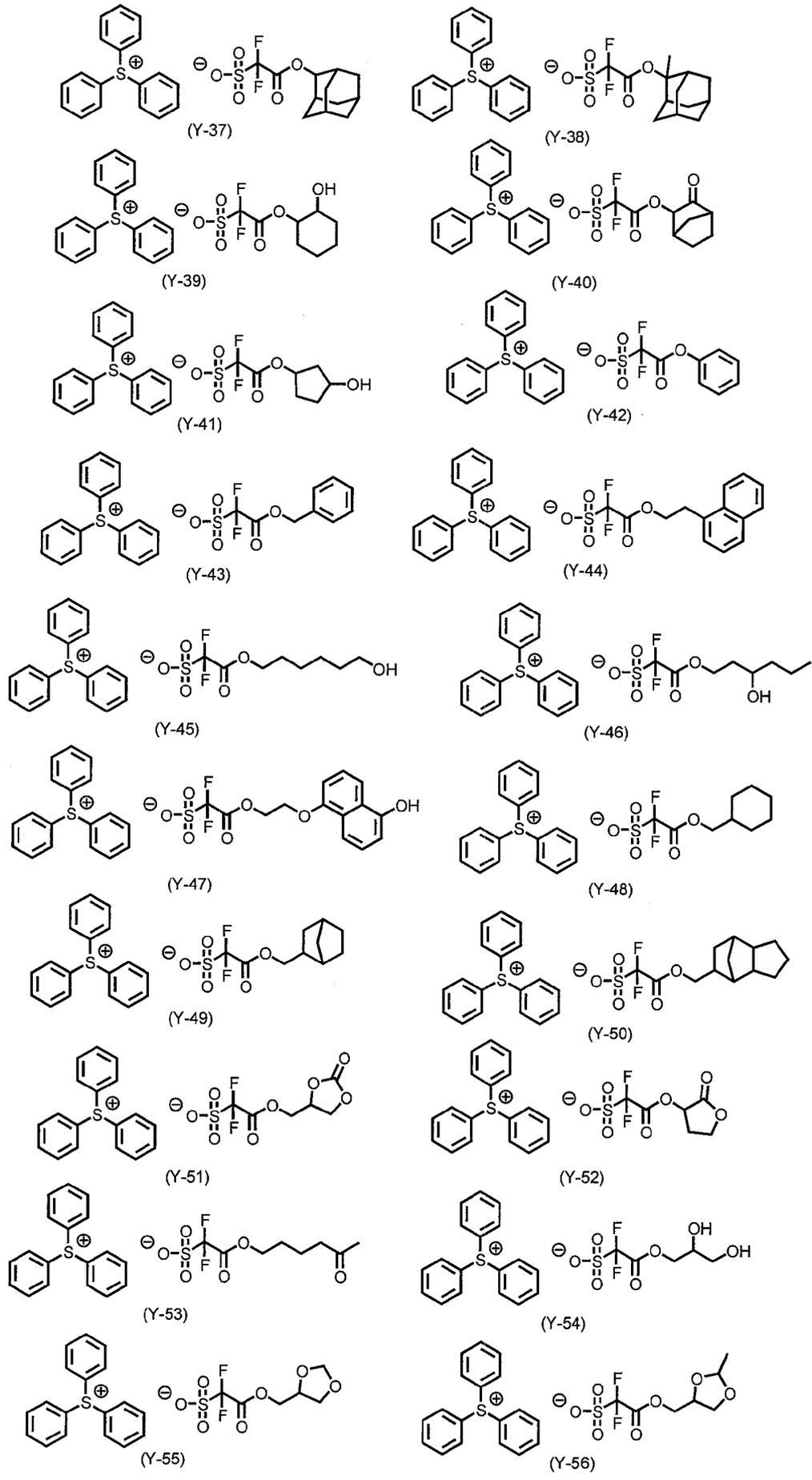
10

20

30

40

【化 8】



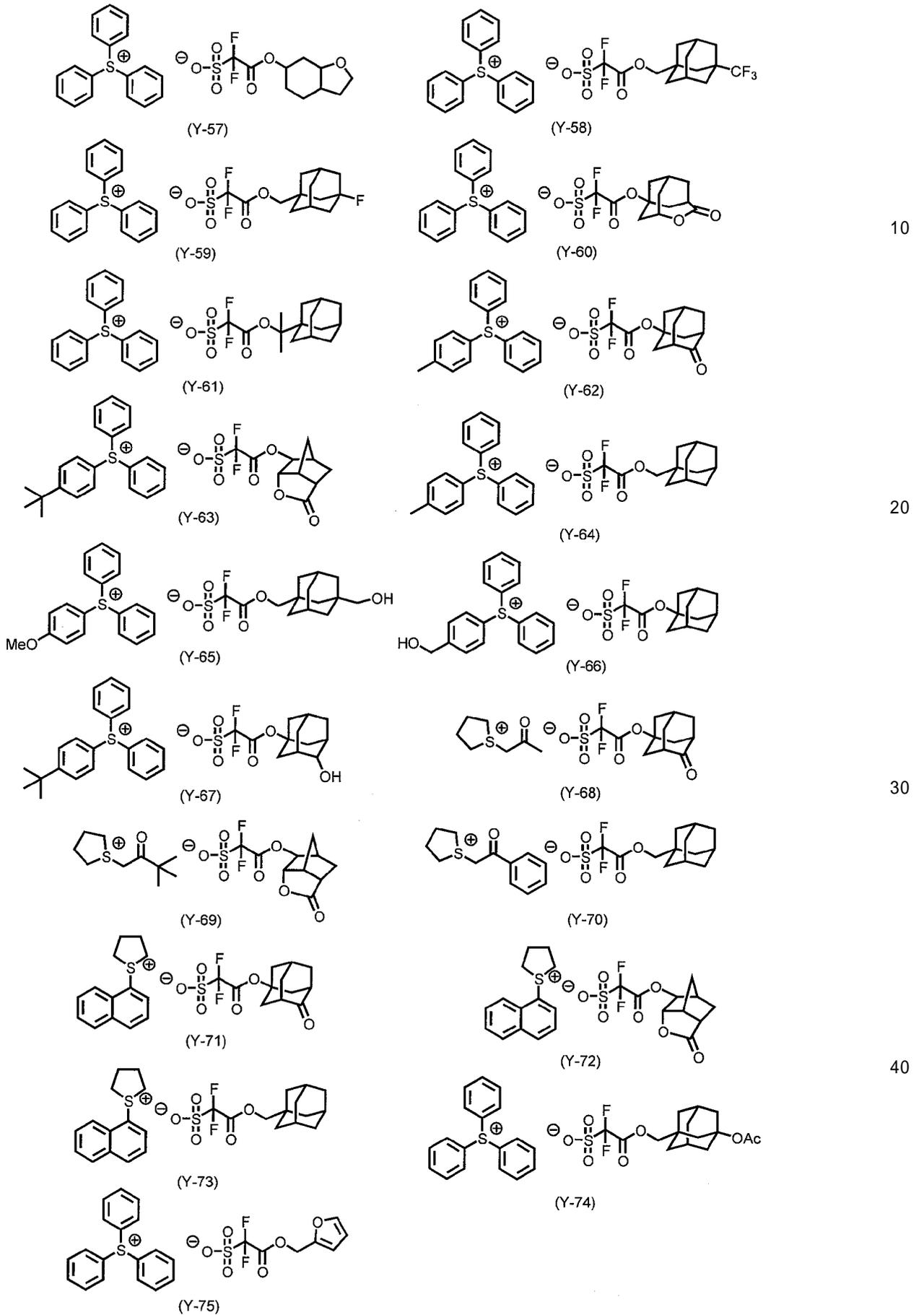
10

20

30

40

【化 9】



一般式 (I) で表される化合物は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開 2007-161707 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

一般式 (I) で表される化合物は、1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

一般式 (I) で表される化合物のポジ型レジスト組成物中の含有率は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量%、更に好ましくは 1 ~ 7 質量% である。

【0057】

(2) (A ') その他の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記一般式 (I) で表される化合物とともに、他の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (以下、「併用酸発生剤」ともいう) を含有してもよい。

併用酸発生剤としては、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。

【0058】

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-ニトロペンジルスルホネートを挙げることができる。

【0059】

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。

【0060】

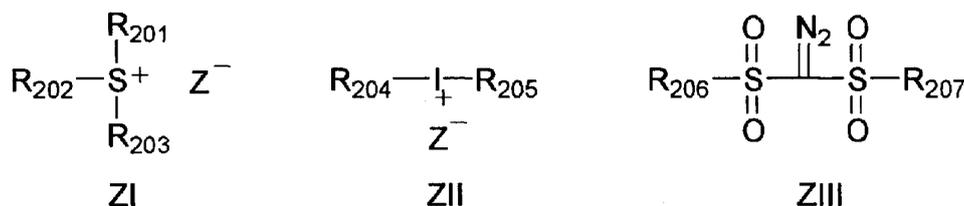
さらに米国特許第 3,779,778 号明細書、欧州特許第 126,712 号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0061】

併用酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式 (Z I)、(Z I I)、(Z I I I) で表される化合物を挙げることができる。

【0062】

【化 10】



【0063】

上記一般式 (Z I) において、

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

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

また、 R_{201} ~ R_{203} のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 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

10

20

30

40

50

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。

【0064】

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。

【0065】

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

【0066】

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。

【0067】

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

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

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)、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~15)、アリール基(好ましくは炭素数6~14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~7)、アシル基(好ましくは炭素数2~12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~7)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~15)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~15)、アルキルイミノスルホニル基(好ましくは炭素数2~15)、アリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数6~20)、アルキルアリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数7~20)、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数10~20)、アルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数5~20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数8~20)等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基(好ましくは炭素数1~15)を挙げることができる。

【0071】

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。

【0072】

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

10

20

30

40

50

けると同様のアリアル基を挙げることができる。

【0073】

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。

【0074】

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、アリア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、アリア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。

10

【0075】

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。

【0076】

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、アリアルオキシスルホニル基、シクロアルキルアリア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。

20

【0077】

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。

【0078】

Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の位がフッ素原子で置換された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。

30

【0079】

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

40

【0080】

尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも1つが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0081】

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

【0082】

50

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

【 0 0 8 3 】

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

【 0 0 8 4 】

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。

10

【 0 0 8 5 】

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。

20

【 0 0 8 6 】

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。

30

【 0 0 8 7 】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

40

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【 0 0 9 0 】

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、

50

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。

【0091】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

10

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

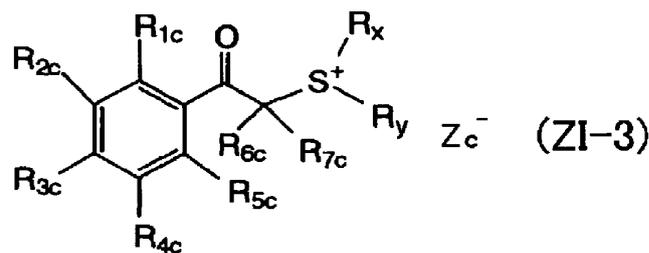
20

【0095】

化合物(ZI-3)とは、以下の一般式(ZI-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。

【0096】

【化11】



30

【0097】

一般式(ZI-3)に於いて、

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

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

40

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。

【0098】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0099】

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

50

【 0 1 0 0 】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。

【 0 1 0 1 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

10

【 0 1 0 2 】

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。

【 0 1 0 3 】

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。

20

【 0 1 0 4 】

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

【 0 1 0 5 】

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。

【 0 1 0 6 】

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。

30

【 0 1 0 7 】

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 1 0 8 】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

40

【 0 1 0 9 】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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

50

シル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

【0110】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0111】

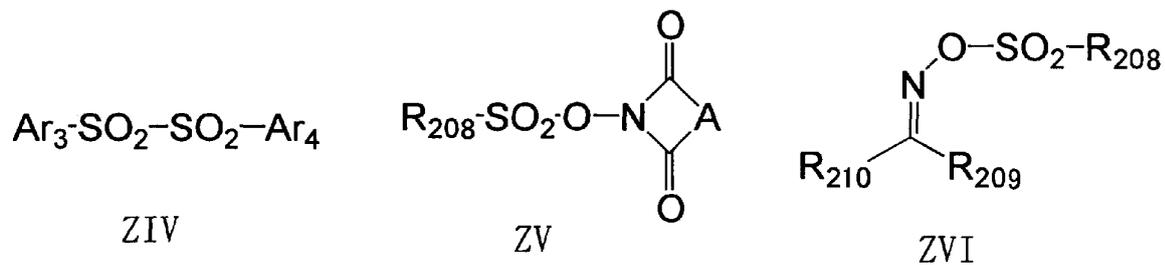
Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0112】

併用酸発生剤として、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。

【0113】

【化12】



【0114】

一般式(ZIV)~(ZVI)中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0115】

併用酸発生剤の内でもより好ましくは、一般式(ZI)~(ZIII)で表される化合物である。

また、併用酸発生剤として、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、さらに好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な併用酸発生剤は、発生した酸の pK_a が $pK_a = -1$ 以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸

【0116】

併用酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0117】

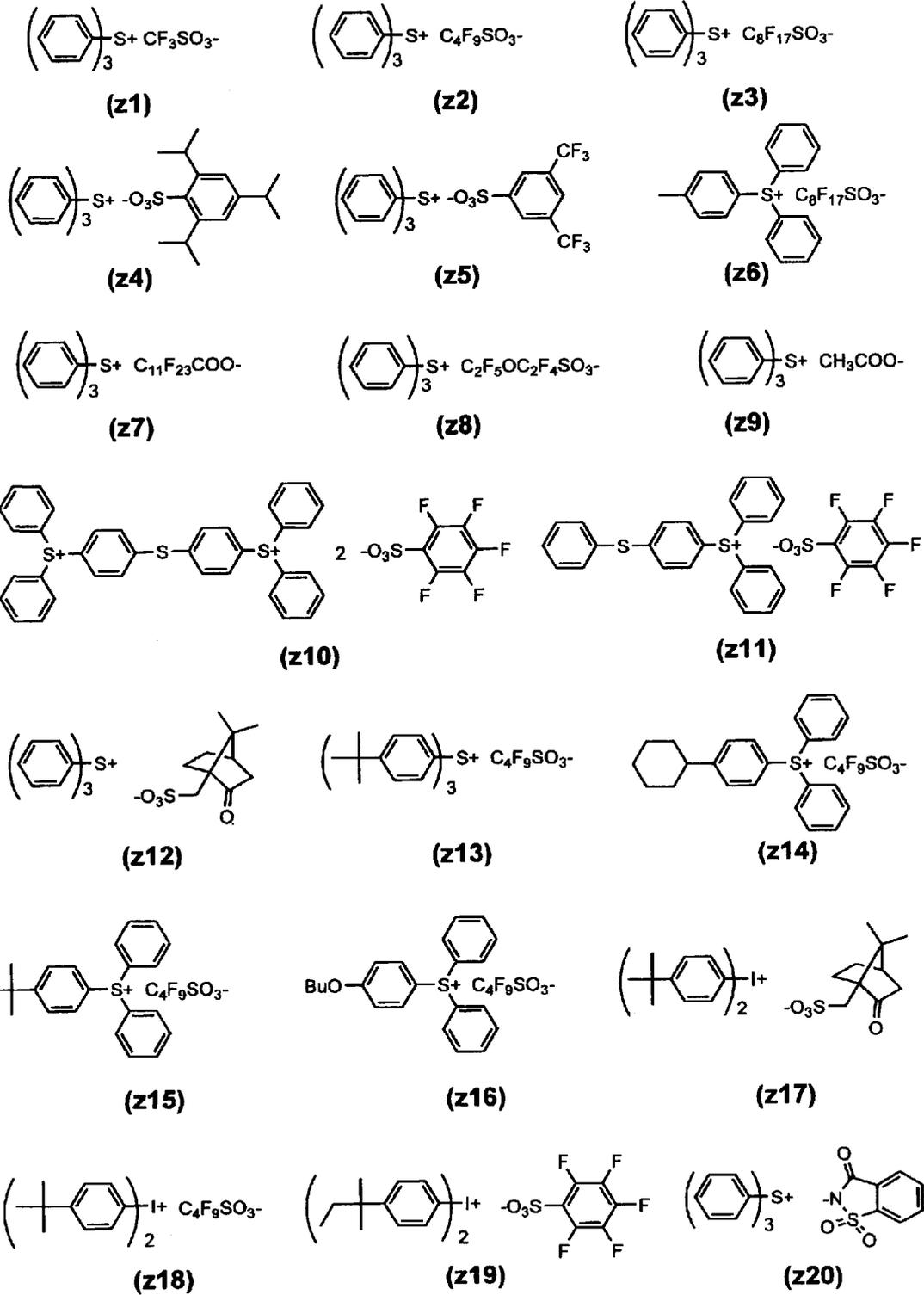
10

20

30

40

【化 1 3】



10

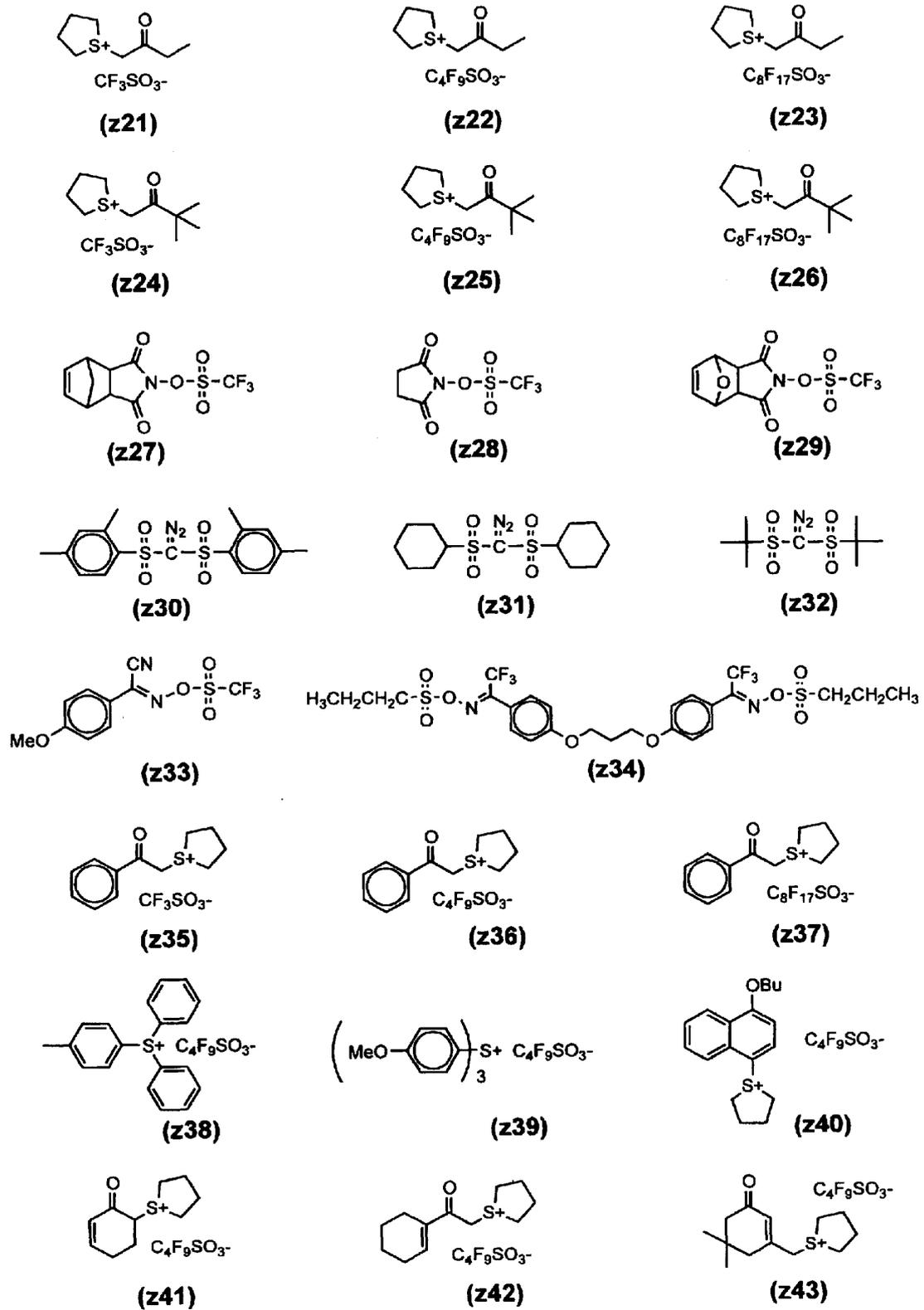
20

30

40

【 0 1 1 8】

【化14】



10

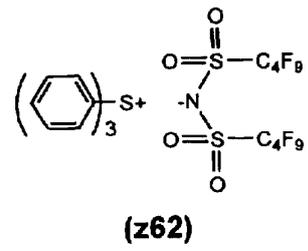
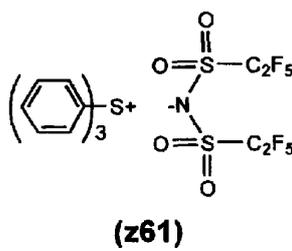
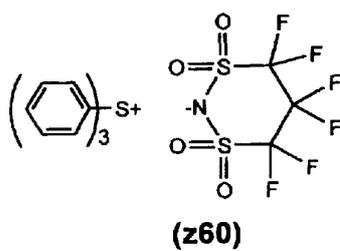
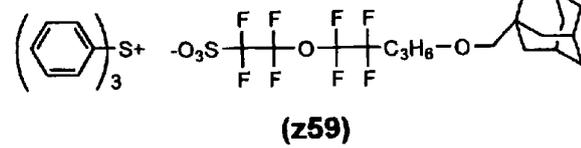
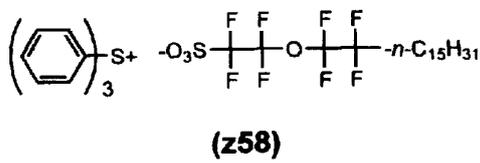
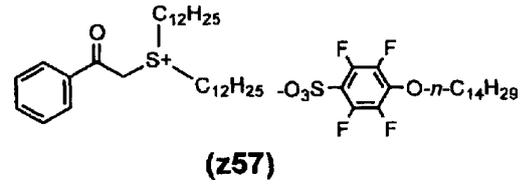
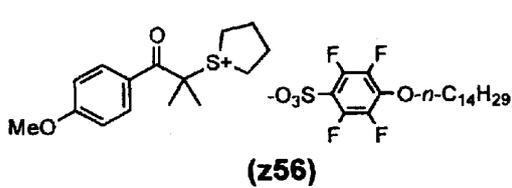
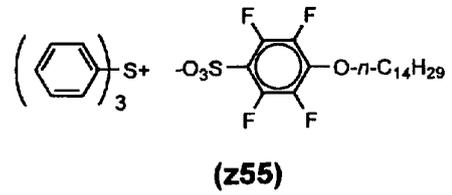
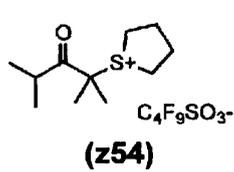
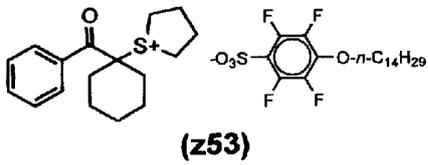
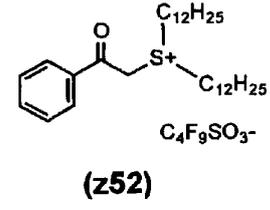
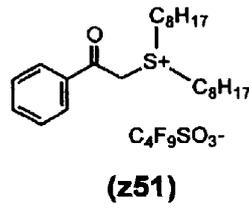
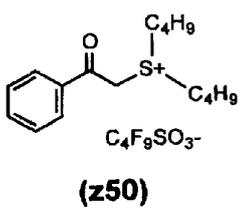
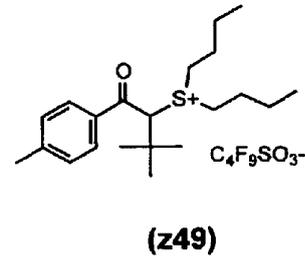
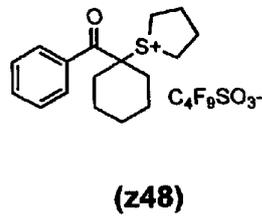
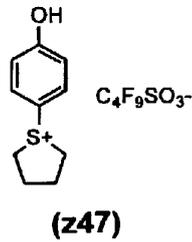
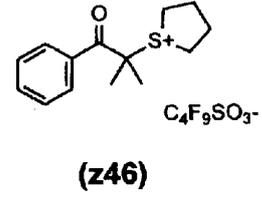
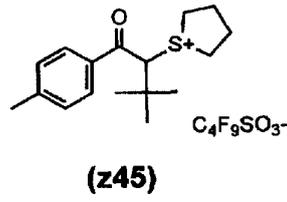
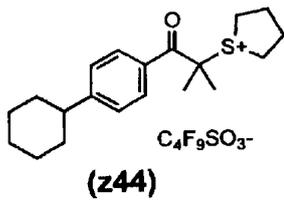
20

30

40

【0119】

【化 1 5】



【 0 1 2 0 】

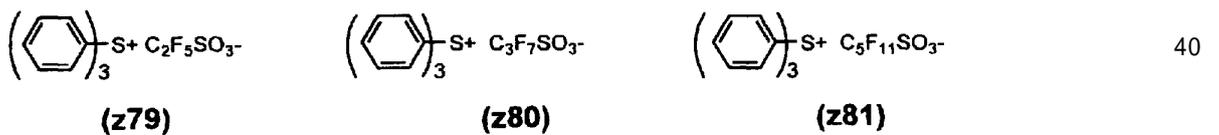
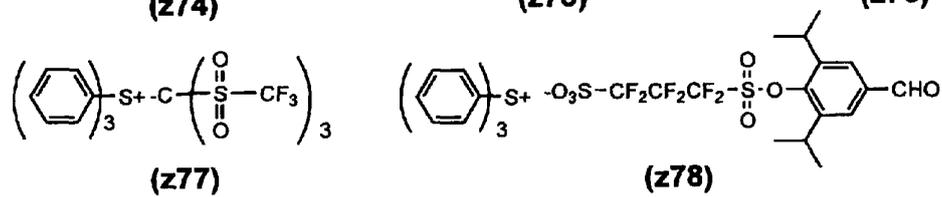
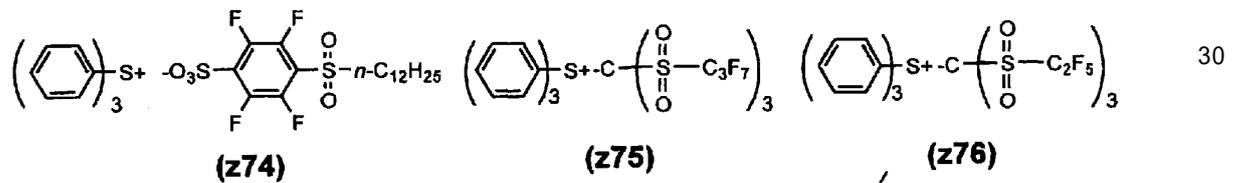
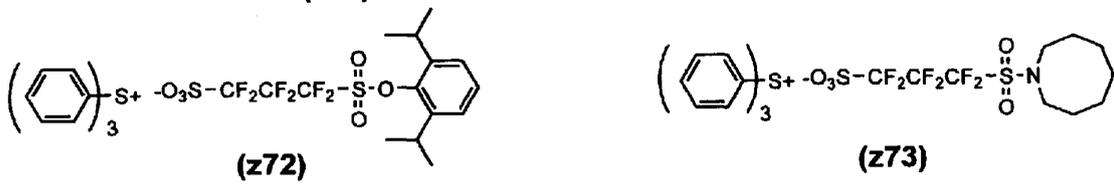
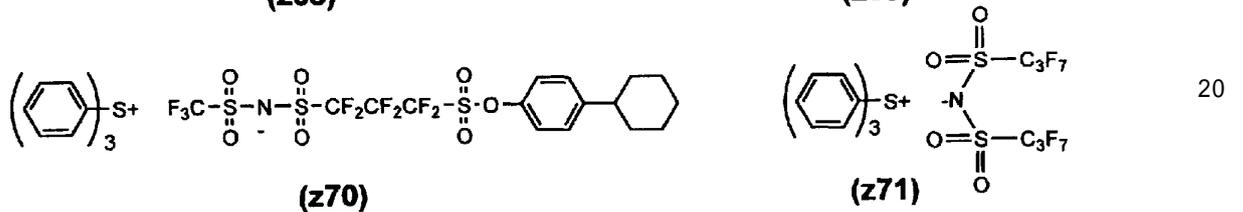
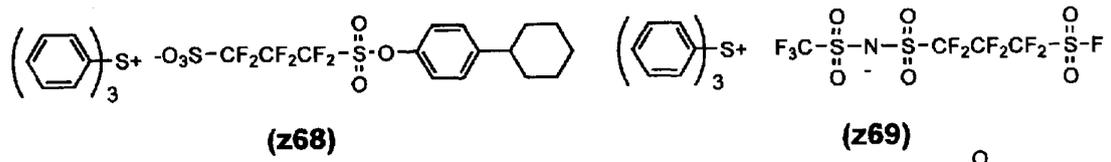
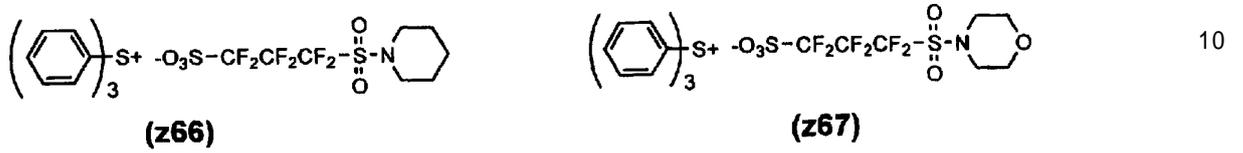
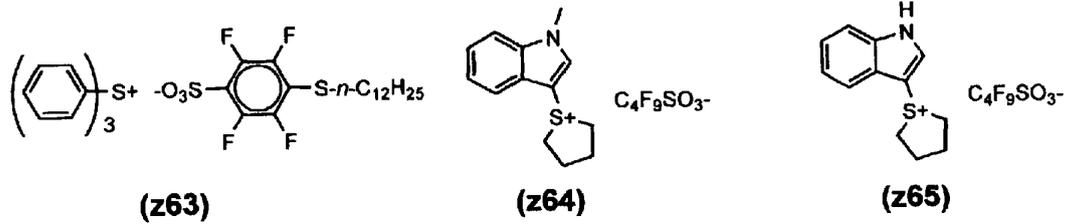
10

20

30

40

【化 1 6】



【 0 1 2 1】

以上 140 以下であることがより好ましく、100 以上 130 以下であることが特に好ましい。

(B)成分の樹脂のTgは、例えば、ティー・エイ・インスツルメント社製示差走査熱量計(DSCQ1000)を用い測定(測定条件,昇温速度;2 /min(変調±0.5 /分))でできる。

【0124】

樹脂のTgを150 以下とするための手段は、特に限定されるものではない。

(B)成分の樹脂として、好ましくは、(メタ)アクリレート共重合体であり、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系モノマー由来の繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系モノマー由来の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モノマー由来の繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系モノマー由来の繰り返し単位とアクリレート系モノマー由来の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、アクリレート系モノマー由来の繰り返し単位を含むことが好ましい。

アクリレート系モノマー由来の繰り返し単位の共重合比としては特に限定はないが、1~100モル%が好ましく、20~100モル%がより好ましく、40~100モル%が特に好ましい。

(B)成分の樹脂が(メタ)アクリレート系樹脂の場合、Tgを下げる手段として、炭素数5以上の長鎖アルキル基、長鎖アルキレンオキシ基を有するユニットを共重合するまたは樹脂を構成する繰り返し単位の一部または全てをアクリレートモノマー由来の繰り返し単位とすることで、Tgを下げることができ、特にアクリレートモノマー由来の繰り返し単位を用いTgを下げるのが好ましい。アクリレートモノマー由来の繰り返し単位は、レジスト性能を維持しつつ、樹脂のTgを下げるができる。

【0125】

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化されたアルキル基を有するアルコール基、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。

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、フッ素化されたアルキル基を有するアルコール(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。

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

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 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。

酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級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。

【0126】

(B)成分の樹脂は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。酸分解性基を有する繰り返し単位としては下記一般式(AI)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0127】

10

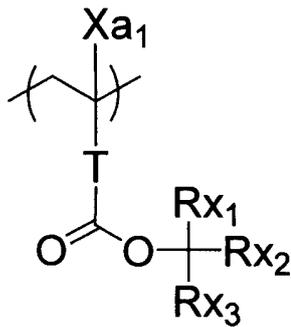
20

30

40

50

【化 18】



(A I)

10

【0128】

一般式 (A I) に於いて、

Xa_1 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

20

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、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも 2 つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。

【0129】

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、直鎖若しくは分岐であってもよく、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。

30

$Rx_1 \sim Rx_3$ のシクロアルキル基としては、単環であっても多環であってもよく、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。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも 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。

Rx_1 がメチル基またはエチル基であり、 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状態が好ましい。

40

【0130】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、20 ~ 60 mol % が好ましく、より好ましくは 25 ~ 50 mol % である。

また酸分解性基を有する繰り返し単位としては 1 種のみを単独で用いてもよく、2 種以上を併用しても良い。

【0131】

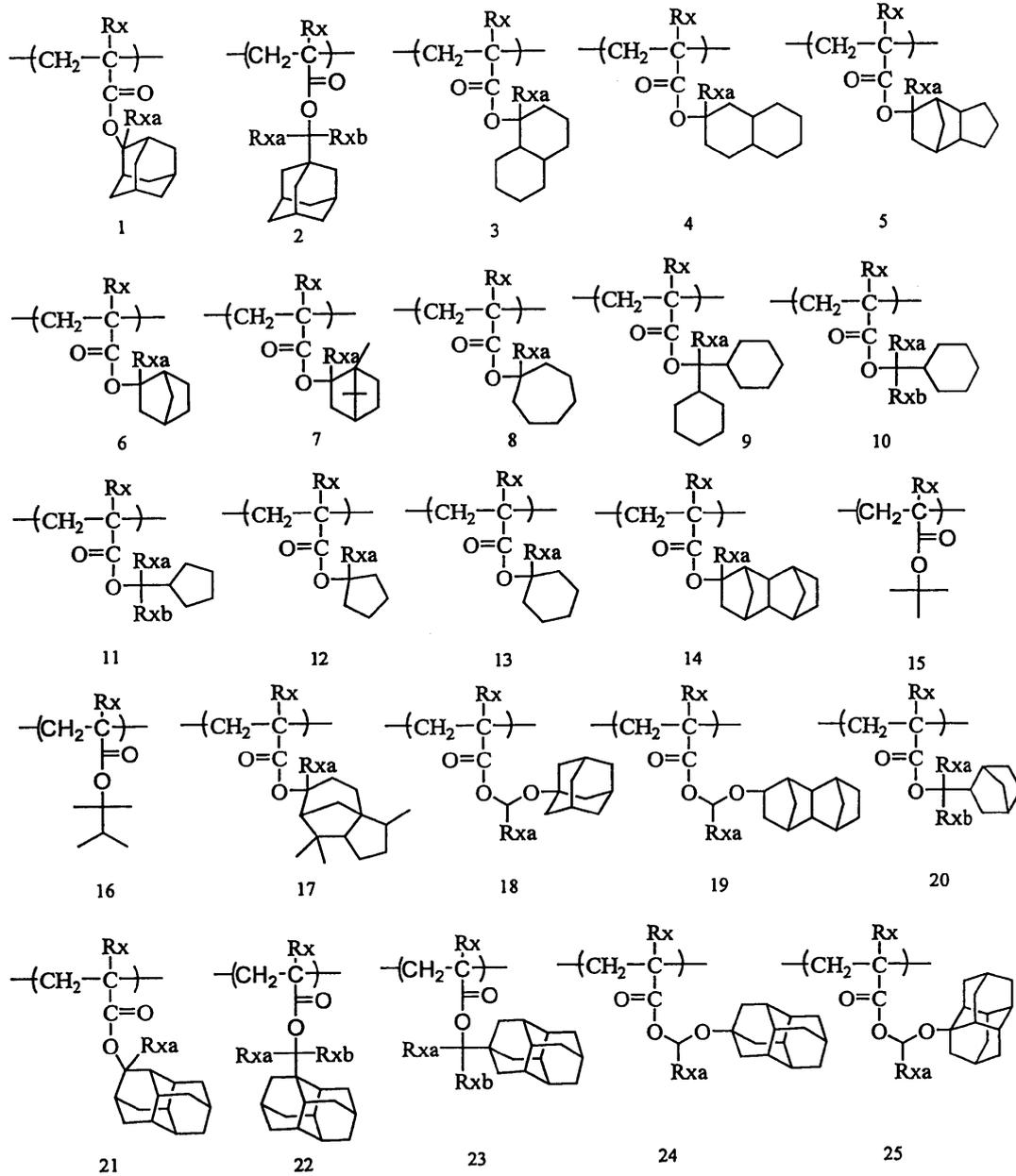
好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0132】

50

【化19】

(式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OH、R_{xa}、R_{xb}はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基)



10

20

30

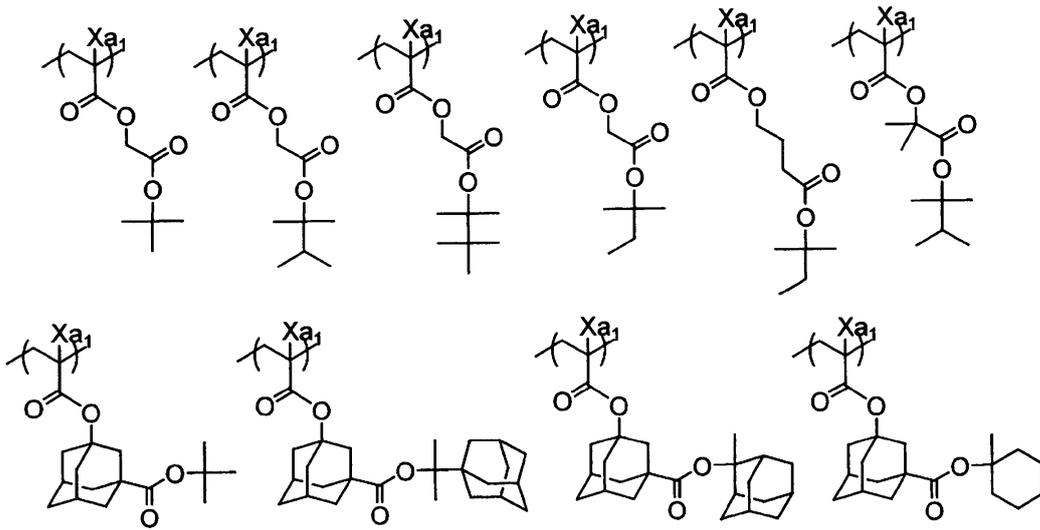
【0133】

下記に示す式において、X_{a1}は、H、CH₃、CF₃、又はCH₂OHを表す。

【0134】

40

【化 2 0】

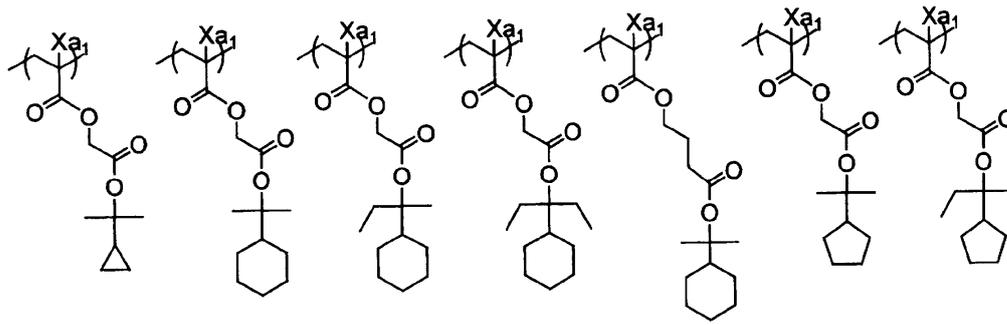


10

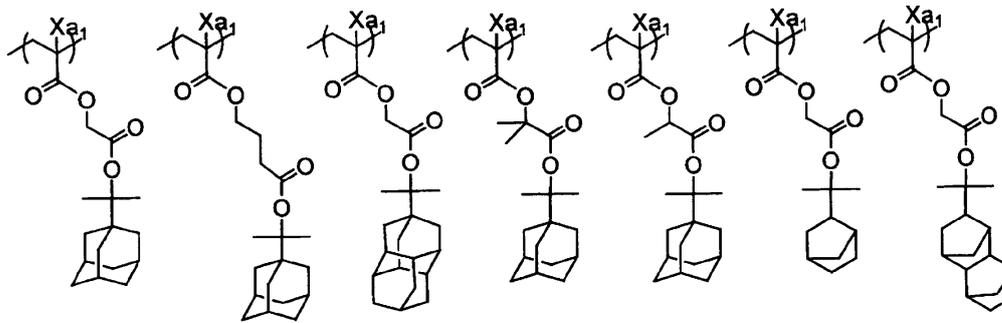
【 0 1 3 5】

20

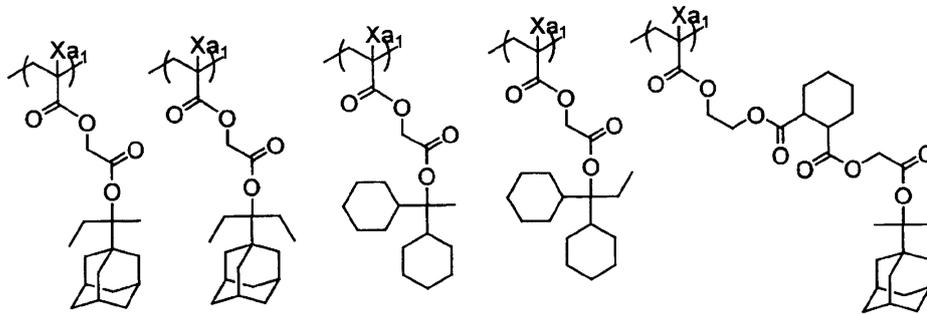
【化 2 1】



10



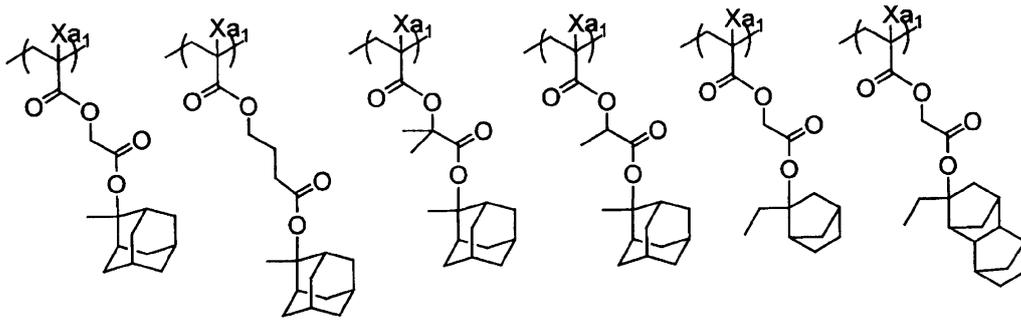
20



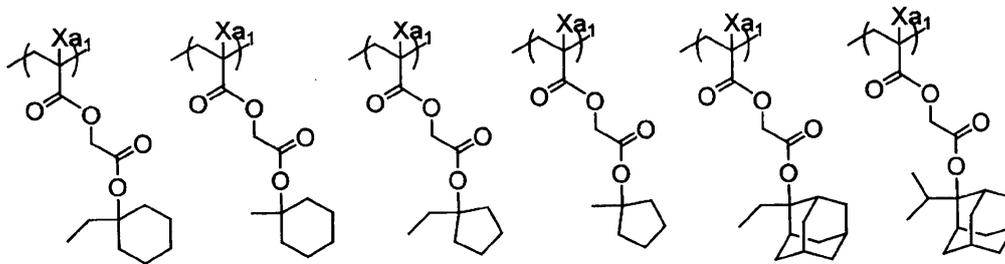
30

【 0 1 3 6 】

【化 2 2】



10



20

【 0 1 3 7】

(B)成分の樹脂は、更に、ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

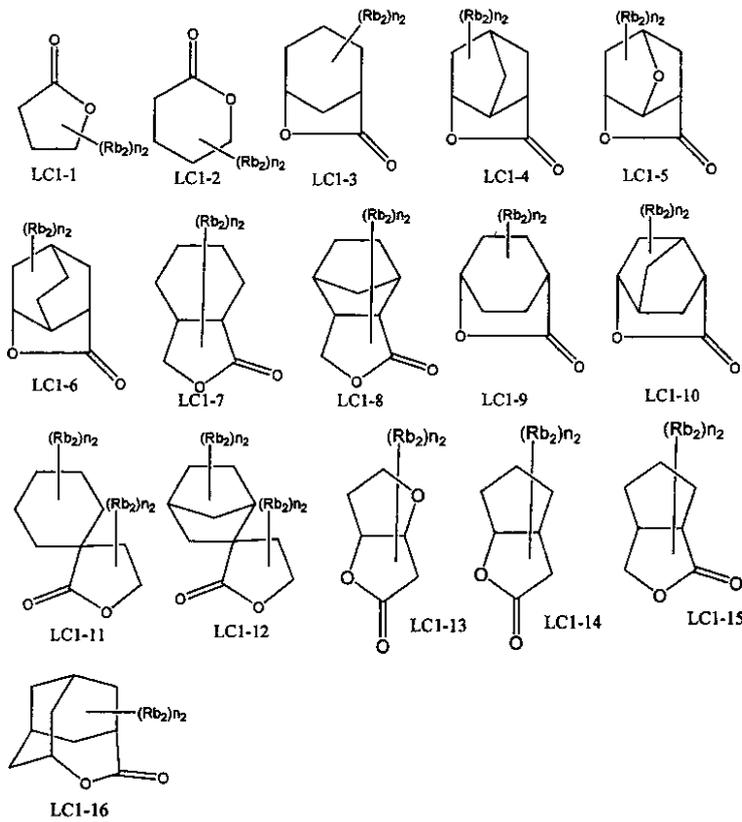
【 0 1 3 8】

(B)成分の樹脂が含有し得るラクトン基を有する繰り返し単位について説明する。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)～(LC1-16)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)であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

30

【 0 1 3 9】

【化23】



10

20

【0140】

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。

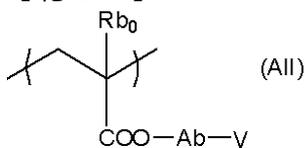
30

【0141】

一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のいずれかで表されるラクトン構造を有する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を挙げることができる。

【0142】

【化24】



40

【0143】

一般式 (AII) 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基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

50

ことができる。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。

A b は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される 2 価の連結基である。

Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、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) ~ (LC1-16) の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

【0144】

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

【0145】

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

またラクトン基を有する繰り返し単位は 1 種類を単独でもちいてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0146】

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

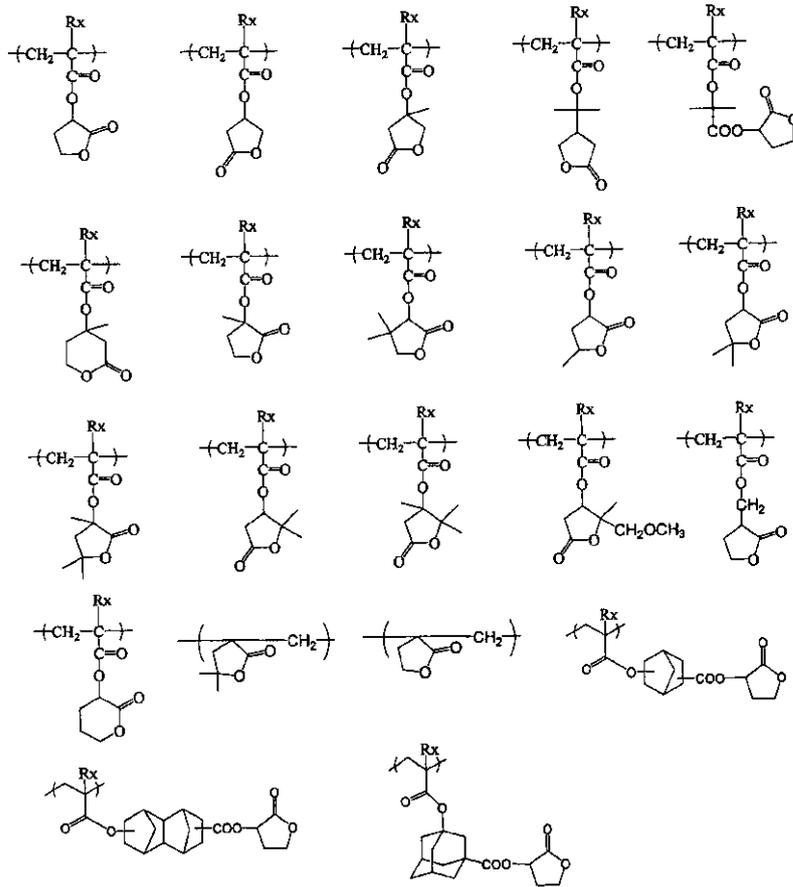
【0147】

10

20

【化 2 5】

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



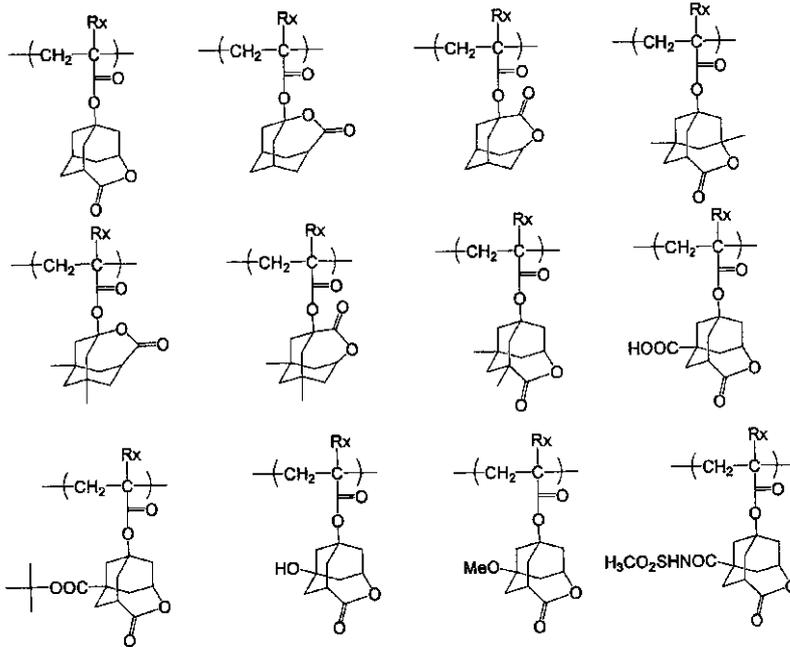
10

20

【 0 1 4 8 】

30

【化 2 7】

(式中 Rx は H、CH₃、CH₂OH、または CF₃)

10

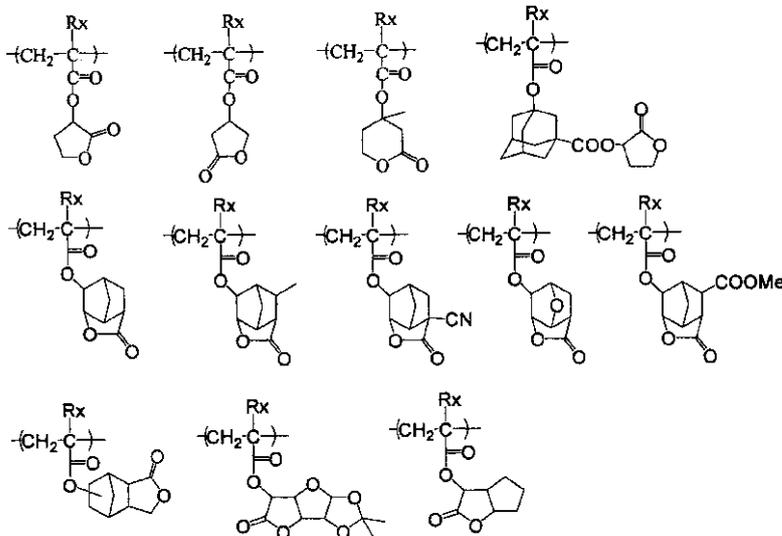
20

【 0 1 5 0】

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、粗密依存性が良好となる。

【 0 1 5 1】

【化 2 8】

(式中 Rx は H、CH₃、CH₂OH、または CF₃)

30

40

【 0 1 5 2】

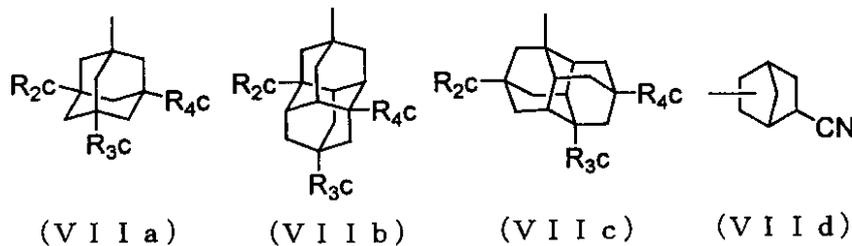
(B)成分の樹脂は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位で

50

あることが好ましい。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、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。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、下記一般式(VII a)~(VII d)で表される部分構造が好ましい。

【0153】

【化29】



10

【0154】

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

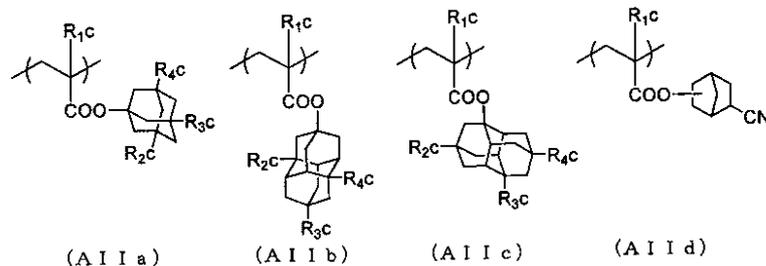
20

【0155】

一般式(VII a)~(VII d)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(AII a)~(AII d)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0156】

【化30】



30

【0157】

一般式(AII a)~(AII d)に於いて、

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

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

40

【0158】

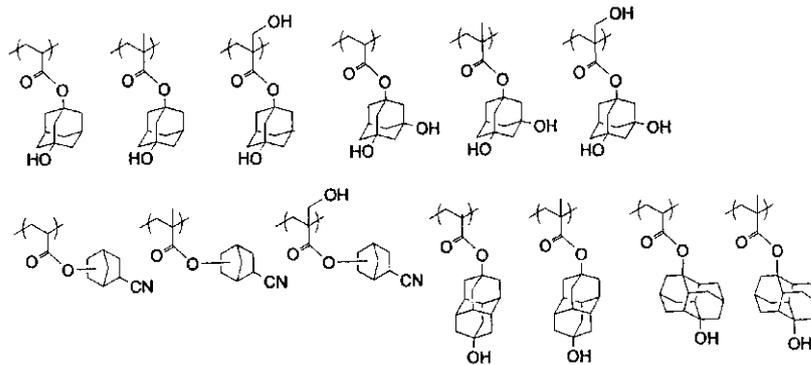
水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、5~40mol%が好ましく、より好ましくは5~30mol%、更に好ましくは10~25mol%である。

【0159】

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

【0160】

【化 3 1】



10

【0161】

(B)成分の樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することができる。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、位が電子吸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、連結基は単環また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。

20

【0162】

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(B)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0~10mol%である。

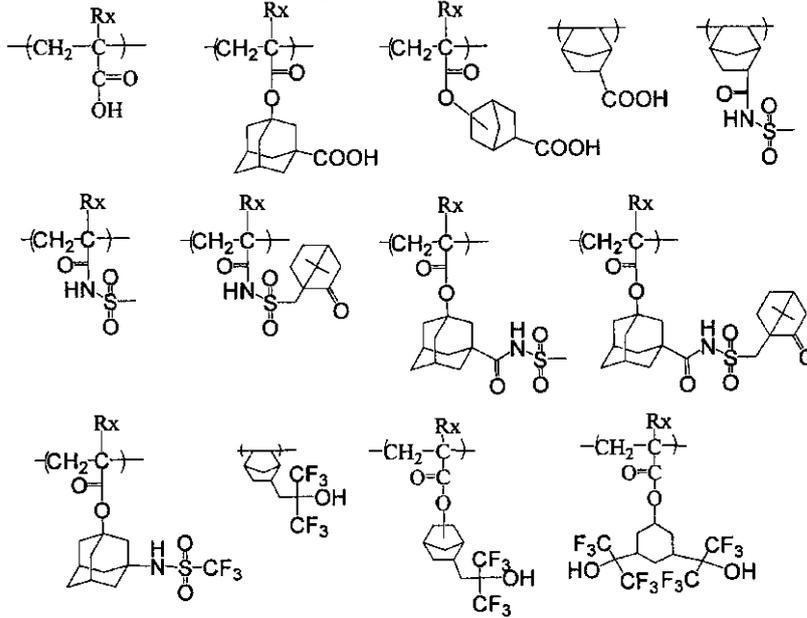
30

【0163】

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

【0164】

【化 3 2】

(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OH)

10

20

【0165】

ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位として、更に好ましくは、ラクトン基、水酸基、シアノ基、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも2つを有する繰り返し単位であり、好ましくはシアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位である。特に好ましくは前記(LCI-4)のラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位である。

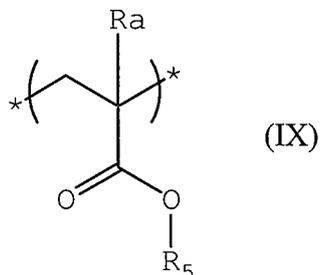
(B)成分の樹脂は、更に、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。

【0166】

本発明の樹脂(B)は、更に、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(IX)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

30

【化 3 3】



40

【0167】

一般式(IX)中、 R_5 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。

Ra は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-Ra_2$ 基を表す。式中、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 Ra 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。

【0168】

R_5 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、シクロヘプチル

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。

【0169】

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^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]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^{2,5}.1^{7,10}]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

【0170】

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^{2,6}]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

【0171】

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さら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。

【0172】

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、バレリル、ピバ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

【0173】

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(I X)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(B)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。

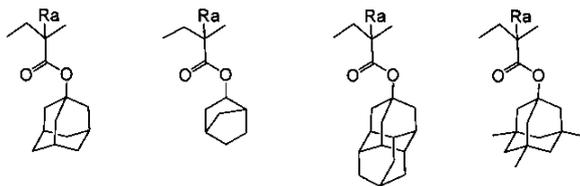
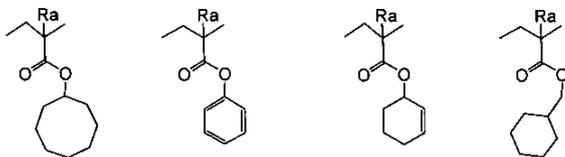
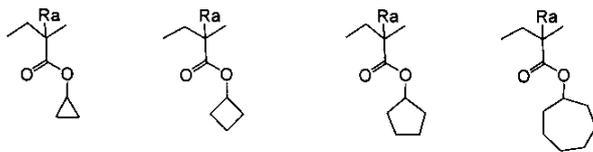
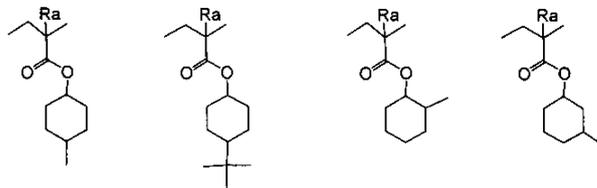
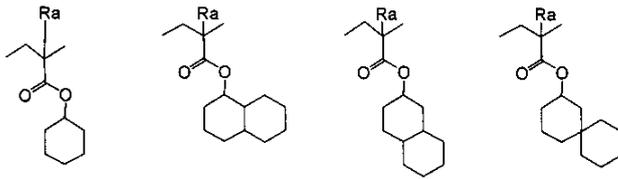
40

一般式(I X)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。

【0174】

【化34】

式中、Raは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。



10

20

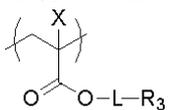
30

【0175】

本発明の樹脂(B)は、以下の一般式(IV)表される繰り返し単位を有することでもできる。一般式(IV)で表される繰り返し単位は、メタアクリレート系モノマー由来の繰り返し単位としては、樹脂のT_gを下げることに寄与する効果を有する。

【0176】

【化35】



40

【0177】

一般式(IV)に於いて、

Xは、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Lは、炭素数4～30の2価の連結基を表す。

R₃は、水素原子、水酸基又はカルボキシル基を表す。

【0178】

Xのアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、水酸基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

Lの炭素数4～30の2価の連結基は、炭素数4～30の直鎖若しくは分岐状アルキレ

50

ン基が好ましく、炭素数4～20の直鎖状アルキレン基がより好ましい。

アルキレン基は、アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子又はエステル基を有していてもよい。

Lの炭素数4～30の2価の連結基としては、例えば、 $(-CH_2-)_n$ (式中、nは、4～30の整数を表す)、 $(-CH_2-CH(Ra)-O-)_m-La-$ (式中、mは1～15の整数を表し、Raは水素原子又はアルキル基(好ましくはメチル基)を表し、Laは単結合又はアルキレン基(好ましくは炭素数2～28)を表す)等を挙げることができる。

尚、炭素数4～30の2価の連結基における炭素数4～30には、エステル結合の炭素原子は含めないものとする。

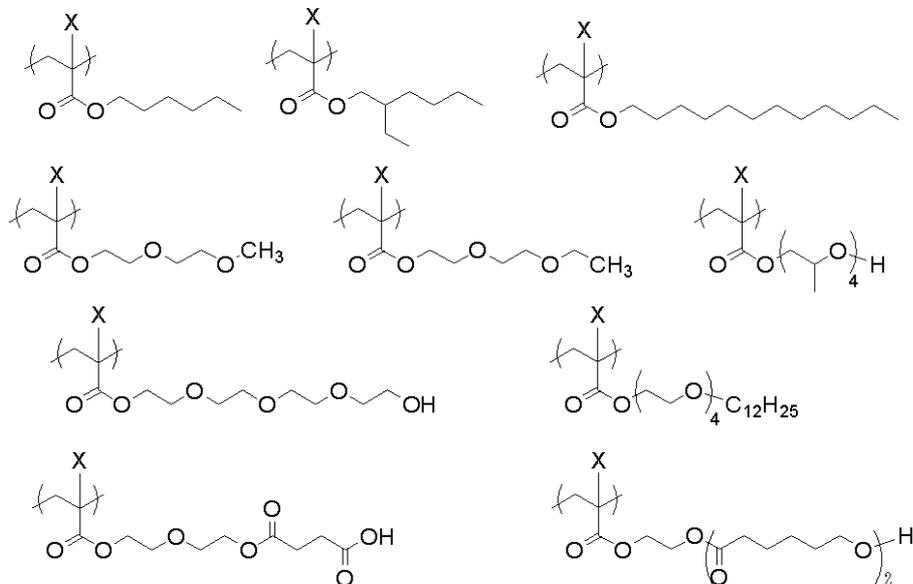
【0179】

以下に一般式(IV)で表され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。

【0180】

【化36】

X:水素原子、アルキル基(水酸基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。)、シアノ基、ハロゲン原子。



【0181】

一般式(IV)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(B)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。

【0182】

(B)成分の樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

【0183】

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。

【0184】

これにより、(B)成分の樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性(ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、

(4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、
 (5) 未露光部の基板への密着性、
 (6) ドライエッチング耐性、
 等の微調整が可能となる。

【0185】

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。

【0186】

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。

10

【0187】

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

【0188】

本発明のポジ型レジスト組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から(B)成分の樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0189】

本発明のポジ型レジスト組成物に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)を照射する場合には、(B)成分の樹脂は、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。

20

【0190】

好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル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。

30

【0191】

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

40

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ポジ型レジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。
 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

50

で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは60～100である。

【0192】

(B)成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～10,000である。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、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなるとして製膜性が劣化することを防ぐことができる。

10

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、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0193】

(B)成分の樹脂(Tg150以下の酸分解性樹脂)とともに、Tg150を超える酸分解性樹脂を併用してもよいが、本発明のポジ型レジスト組成物が含有する酸分解性樹脂の総量に対し、(B)成分の樹脂は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

20

Tg150を超える酸分解性樹脂は、公知の酸分解性樹脂であってよく、前述の(B)成分の樹脂が有する繰り返し単位として記載した繰り返し単位を適宜含有する樹脂であってよい。

酸分解性樹脂の配合量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分中、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。

また、本発明において、(B)成分の樹脂は、1種で使用してもよいし、複数で使用してもよい。

【0194】

〔4〕疎水性樹脂(HR)

本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じてさらに疎水性樹脂(HR)を添加することができる。これにより、レジスト膜表面層に疎水性樹脂(HR)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、レジスト膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追従性を向上させることができる。疎水性樹脂(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。レジスト膜の後退接触角は60°～90°が好ましく、更に好ましくは70°以上である。添加量は、レジスト膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。疎水性樹脂(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よい。

30

40

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従して、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レジスト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

50

ドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

【0195】

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。

【0196】

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、または、フッ素原子を有するアリア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

10

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

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

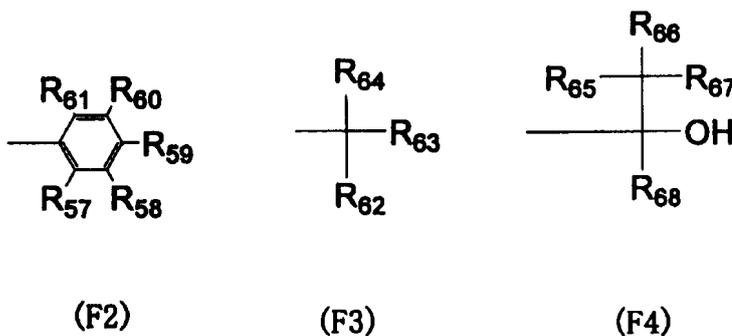
【0197】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリアル基として、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。

20

【0198】

【化37】



30

【0199】

一般式（F2）～（F4）中、

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

40

【0200】

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

50

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。

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。

10

【0201】

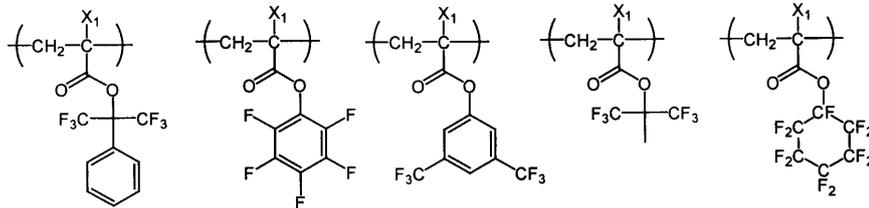
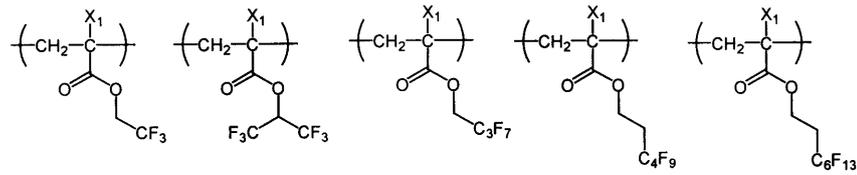
以下、フッ素原子を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

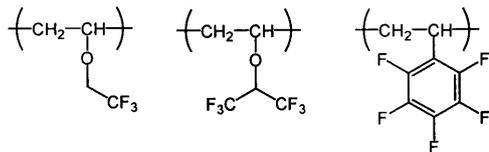
X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【0202】

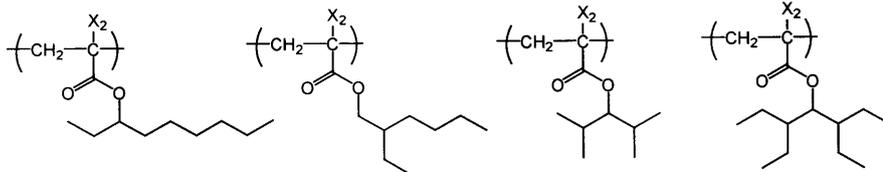
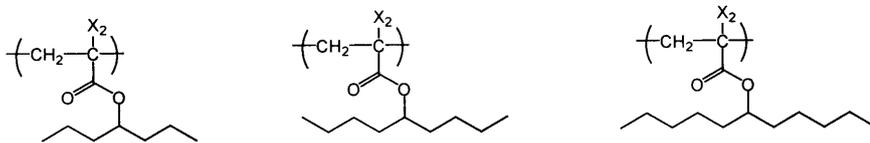
【化 3 8】



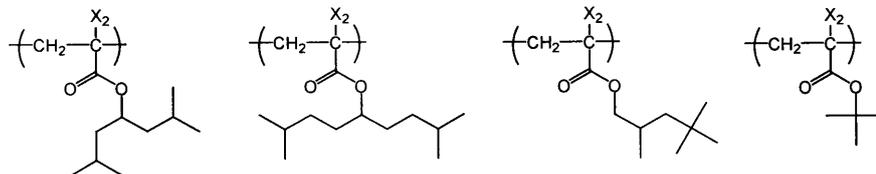
10



20



30



【 0 2 0 3 】

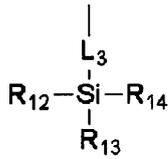
疎水性樹脂（HR）は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

40

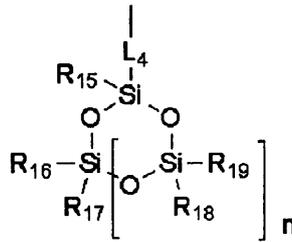
アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式（CS-1）～（CS-3）で表される基などが挙げられる。

【 0 2 0 4 】

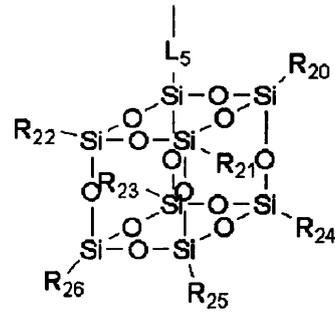
【化 3 9】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

【0205】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

R₁₂~R₂₆は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基(好ましくは炭素数1~20)またはシクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)を表す。

L₃~L₅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、またはウレイレン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

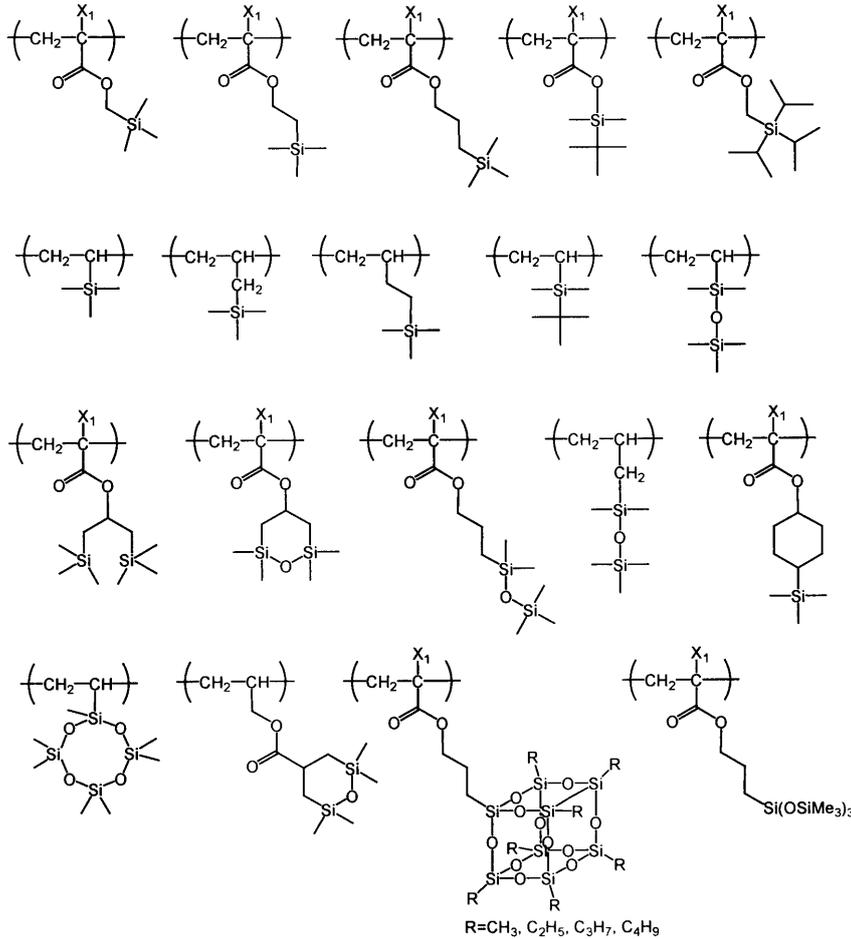
nは、1~5の整数を表す。

【0206】

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、X₁は、水素原子、-CH₃、-F又は-CF₃を表す。

【0207】

【化40】



10

20

30

【0208】

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增大する基

、

（z）酸の作用により分解する基。

【0209】

（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。

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。

【0210】

40

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。

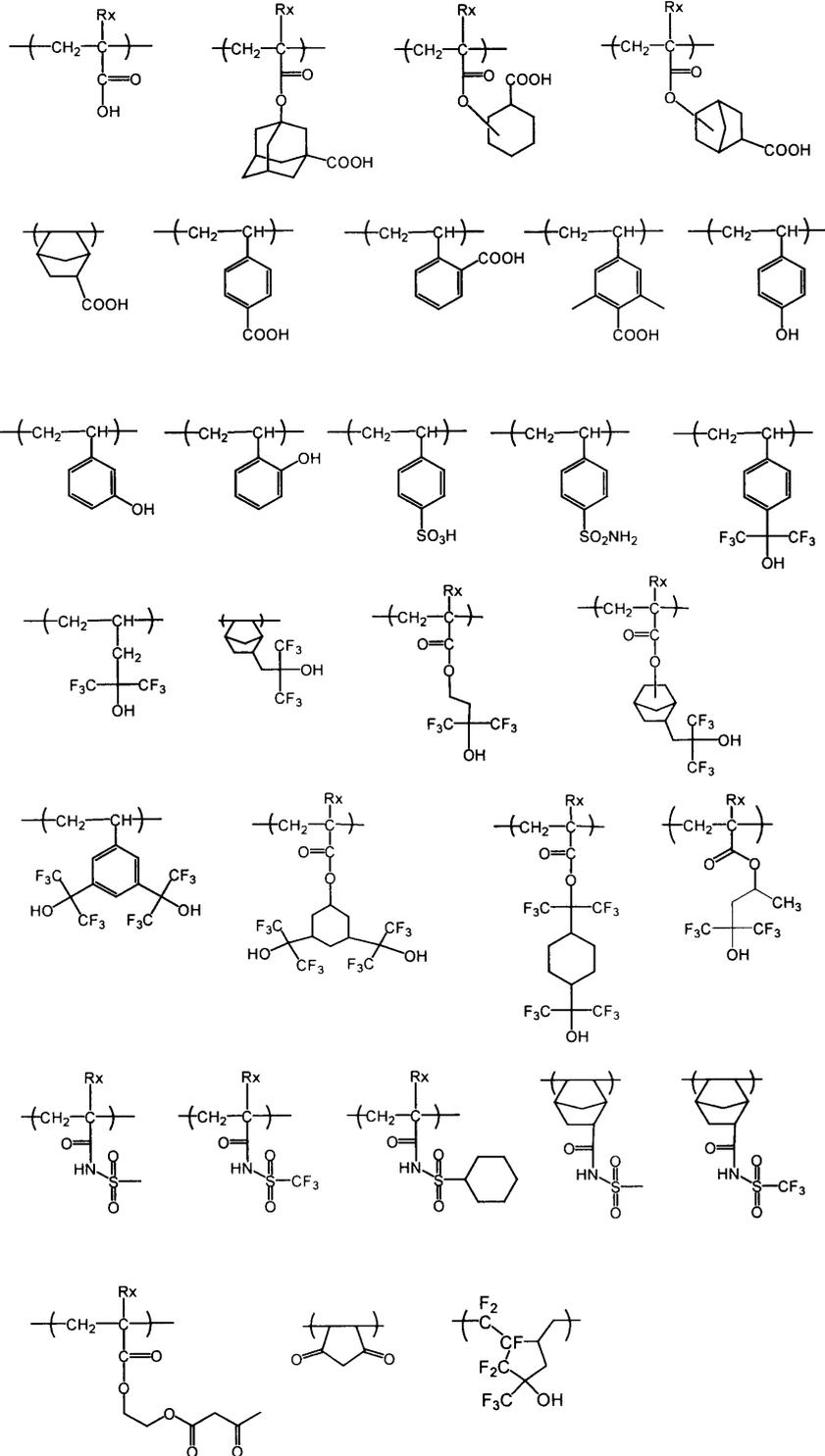
【0211】

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

【0212】

【化41】

式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを表す。



10

20

30

40

【0213】

(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。

【0214】

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、（B）成分の樹脂で挙げたラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げる
10
ことができる。

【0215】

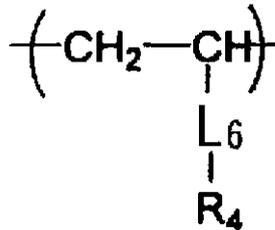
疎水性樹脂（HR）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、（B）成分の樹脂で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。疎水性樹脂（HR）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1～80mol%が好ましく、より好ましくは10～80mol%、更に好ましくは20～60mol%である。

【0216】

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
20
いてもよい。

【0217】

【化42】



(III)

30

【0218】

一般式（III）に於いて、

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

L_6 は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0219】

一般式（III）に於ける、 R_4 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。

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

【0220】

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
50

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

【0221】

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。

【0222】

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

【0223】

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

【0224】

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

【0225】

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。

【0226】

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

10

20

30

40

50

化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）または水を含む溶媒が好ましい。

【0227】

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

【0228】

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

【0229】

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。

【0230】

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

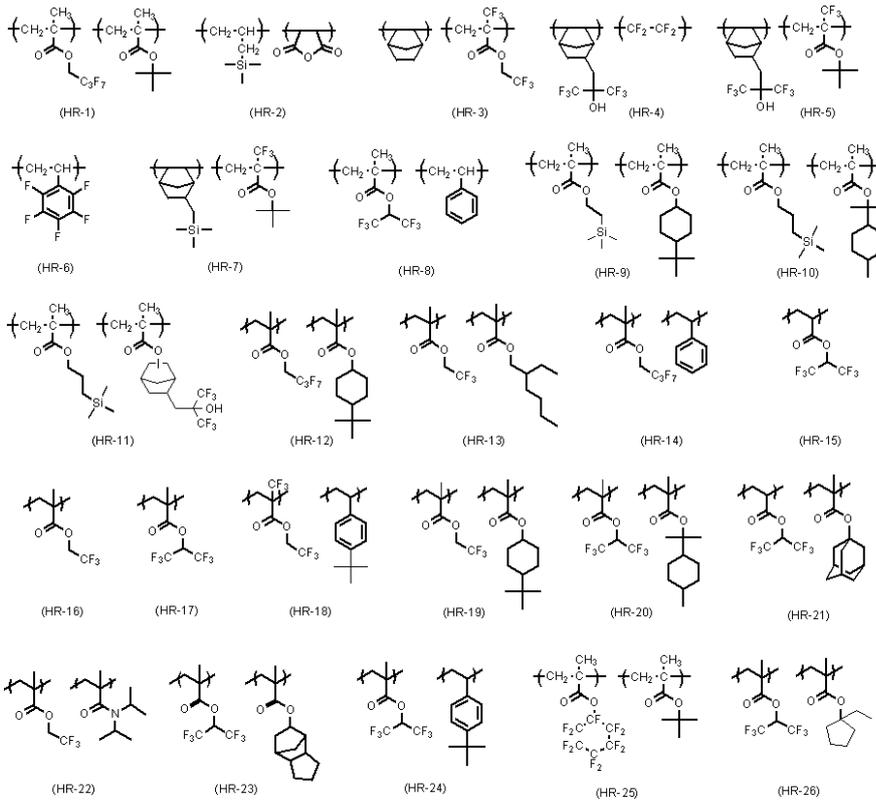
【0231】

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。

【0232】

30

【化 4 3】

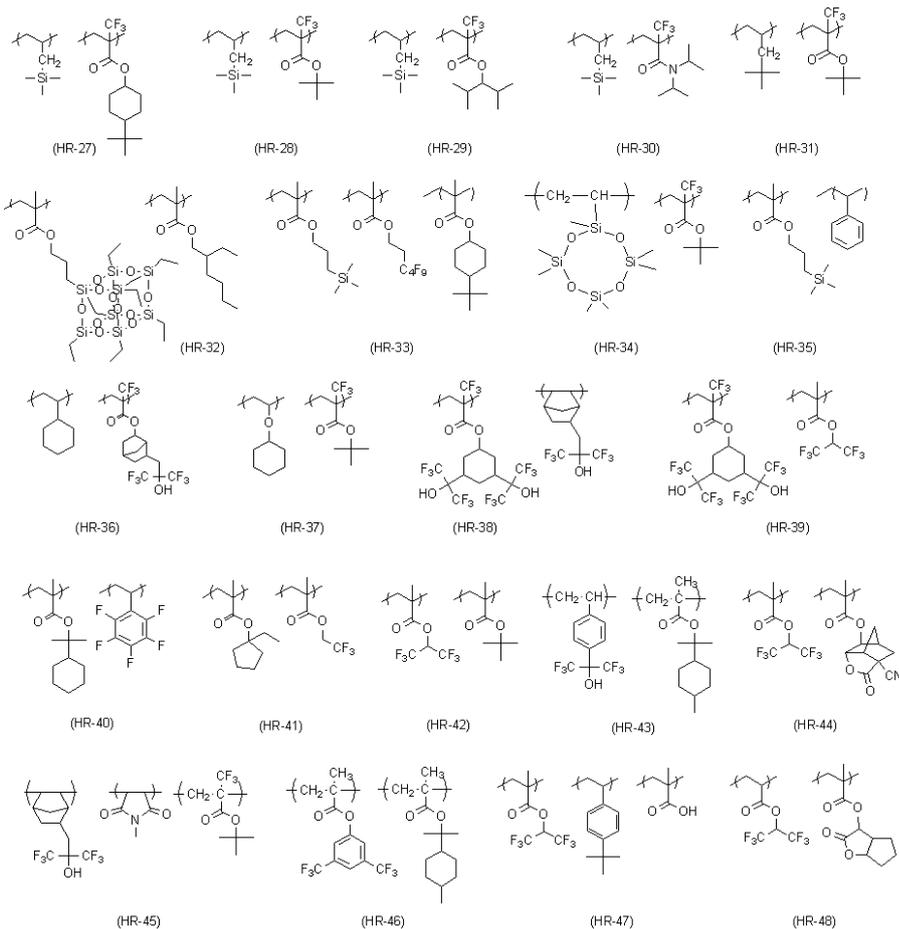


10

20

【 0 2 3 3】

【化 4 4】



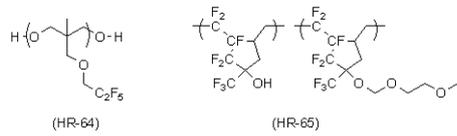
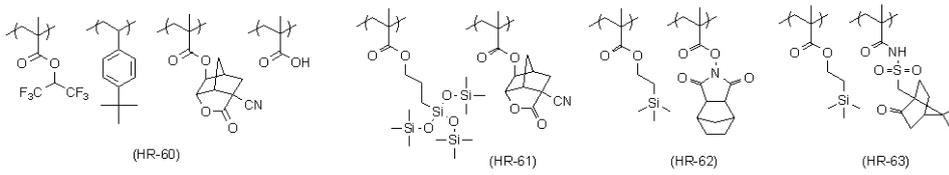
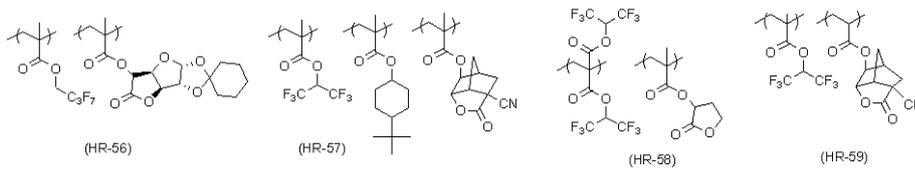
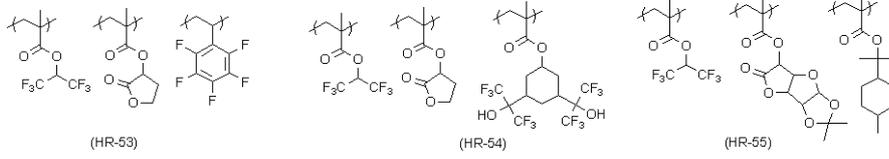
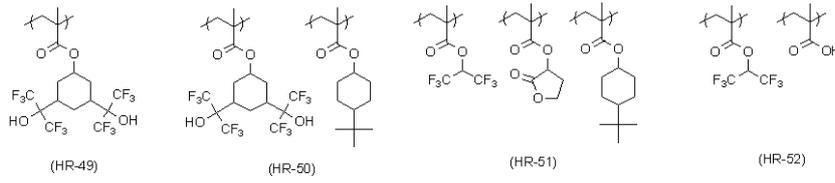
30

40

50

【 0 2 3 4 】

【化 4 5】



【 0 2 3 5 】

10

20

【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

【0236】

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

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂（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。

40

【0237】

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。

50

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

【0238】

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

10

本発明のポジ型レジスト組成物には、(A)成分、(B)成分に加え、必要に応じて、溶剤、塩基性化合物、界面活性剤、カルボン酸オニウム塩、その他の添加剤を加えることができる。

【0239】

(5)(D)溶剤

前記各成分を溶解させてポジ型レジスト組成物を調製することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、炭素数4～10の環状ラクトン、炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物、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。

20

【0240】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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。

30

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。

【0241】

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。

40

【0242】

炭素数4～10の環状ラクトンとしては、例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン、 ϵ -メチル- γ -ブチロラクトン、 δ -メチル- δ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -オクタノイックラクトン、 ϵ -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

【0243】

炭素数4～10の、環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テ

50

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。

10

【0244】

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

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

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

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、 γ - 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、ピルビン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

20

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

【0245】

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。

30

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、 γ - 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、 γ - 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。

40

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。

【0246】

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。

50

【 0 2 4 7 】

〔 6 〕 (E) 塩基性化合物

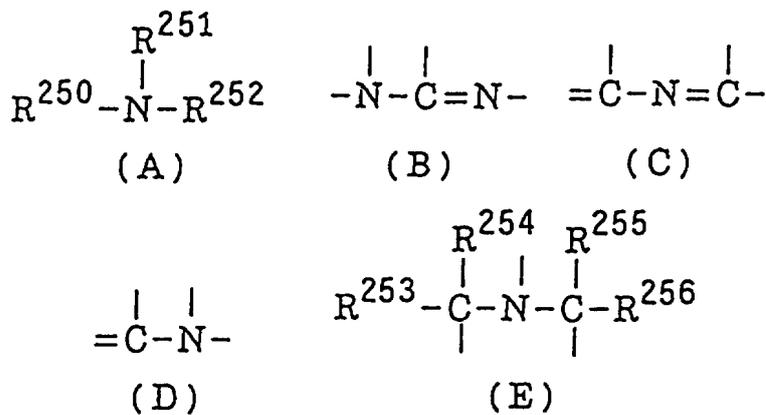
本発明のポジ型レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減あるいは、露光によって発生した酸の膜中拡散性を制御するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

【 0 2 4 8 】

塩基性化合物としては含窒素塩基性化合物、オニウム塩化合物を挙げることができる。好ましい含窒素塩基性化合物構造として、下記一般式 (A) ~ (E) で示される部分構造を有する化合物を挙げることができる。

【 0 2 4 9 】

【 化 4 6 】



【 0 2 5 0 】

一般式 (A) に於いて、

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

また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【 0 2 5 1 】

一般式 (E) に於いて、

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

【 0 2 5 2 】

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

【 0 2 5 3 】

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 - フェニルベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザビシクロ [2 , 2 , 2] オクタ

10

20

30

40

50

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

10

【 0 2 5 4 】

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を挙げる事ができる。

20

【 0 2 5 5 】

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

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、さらに好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 (- CH₂CH₂O -) もしくはオキシプロピレン基 (- CH(CH₃)CH₂O - もしくは - CH₂CH₂CH₂O -) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

30

【 0 2 5 6 】

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。

40

アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、さらに好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 (- CH₂CH₂O -) もしくはオキシプロピレン基 (- CH(CH₃)CH₂O - もしくは - CH₂CH₂CH₂O -) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、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

50

キルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1~6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1~6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

10

【0257】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラールキル基、アシルオキシ基、アリーロ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。

20

【0258】

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、さらに好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくは(-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0259】

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

30

【0260】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。

塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

40

【0261】

(F)界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に(F)界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0262】

本発明のポジ型レジスト組成物が上記(F)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。

50

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。

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

【0263】

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

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

【0264】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体などを挙げることができる。

【0265】

10

20

30

40

50

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

【0266】

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。

【0267】

(F)界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%である。

【0268】

(7)(G)カルボン酸オニウム塩

本発明におけるポジ型レジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。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、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、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部また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。

【0269】

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。

【0270】

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。

【0271】

カルボン酸オニウム塩のポジ型レジスト組成物中の含量は、ポジ型レジスト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。

【0272】

(8)その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止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)等を含有させることができる。

【0273】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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。

【0274】

〔8〕パターン形成方法

本発明のポジ型レジスト組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30~500nmで使用されることが好ましく、膜厚30~250nmで使用されることがより好ましく、膜厚30~200nmで使用されることが更により好ましい。ポジ型レジスト組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

ポジ型レジスト組成物中の全固形分濃度は、一般的には1~10質量%、より好ましくは1~8.0質量%、さらに好ましくは1.0~6.0質量%である。

【0275】

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

【0276】

例えば、ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。なお、予め公知の反射防止膜を塗設してもよい。

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

【0277】

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

【0278】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製の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。

【0279】

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

10

20

30

40

50

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

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 0.1 ~ 20 質量% である。

アルカリ現像液の pH は、通常 10.0 ~ 15.0 である。

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

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

現像処理またはリンス処理は、パドルを形成して行ってもよいし、パドルレスプロセスにて行ってもよい。

液浸露光の場合においては、露光前後に、リンス工程を入れてもよい。

【0280】

活性光線又は放射線の照射時にレジスト膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。また、液浸露光を行なう際に液浸媒体とレジスト膜が直接接触合わないようにするためにレジスト膜の上にさらにオーバーコート層を設けても良い。これによりレジスト膜から液浸媒体への組成物の溶出が抑えられ、現像欠陥が低減する。

【0281】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

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

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

【0282】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、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を得られる。一方で、193 nm 光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト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。

【0283】

水の電気抵抗は、18.3 MΩ cm 以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は 20 ppb 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（D₂O）を用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0284】

本発明のポジ型レジスト組成物は、レジスト中に含まれる樹脂（HR）が表面に偏在化するため、膜表面の接触角（特に後退接触角）を向上することができる。レジスト膜とした際に水のレジスト膜に対する後退接触角が65°以上であることが好ましく、70°以上であることがより好ましい。樹脂（HR）のみを溶剤に溶解し、塗布したときの膜の後退接触角は70°～110°が好ましい。樹脂（HR）の添加量を調整することにより、レジスト膜の後退接触角を60°～80°に調整して使用する。ここで、後退接触角は常温常圧下におけるものである。後退接触角は、レジスト膜を傾けて液滴が落下し始めるときの後退の接触角である。

【0285】

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

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を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。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。

【0286】

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、レジストへの浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程がレジスト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、レジストとの非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

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

【0287】

トップコートがレジストと混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコート溶剤はレジスト溶媒難溶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。

【実施例】

【0288】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。尚、実施例1、4、5、10及び11は参考例と読み替えるものとする。

【0289】

（合成例）P-1の合成

窒素気流下シクロヘキサノン42.3gを3つ口フラスコに入れこれを80℃に加熱した。これにブチロラクトンメタクリレート10.6g、3-ヒドロキシアダマンチル-1-メタクリレート1.70g、1-エチルシクロペンチルメタクリレート9.11g、および開始剤V-601（和光純薬製）をモノマーに対し7.0mol%シクロヘキサノン79.1gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間

10

20

30

40

50

反応させた。反応液を放冷後メタノール900ml / 水100mlの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると樹脂(P-1)が18g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で7000、分散度(Mw/Mn)は1.60であった。

他の樹脂についても同様の手法を用いて合成した。重量平均分子量は開始剤の量を変更することで調整した。

【0290】

(レジスト調製)

下記表1に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度5質量%の溶液を調製し、これを0.03μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表2に示した。尚、表1における溶剤について、複数使用した場合の比は質量比である。

10

【0291】

Tgの測定

(B)成分の樹脂はティー・エイ・インスツルメント社製示差走査熱量計(DSCQ1000)を用いTg測定(測定条件,昇温速度;2/min(変調±0.5/min))を行った。

【0292】

(露光条件(1))

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。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、130で、60秒間ベークを行い、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザーシステム社製PAS5500/1100、NA0.75、 $\sigma/i=0.85/0.55$ を用いてパターン露光した。その後130で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

20

【0293】

(露光条件(2))

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

シリコンウエハー上に有機反射防止膜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。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、130で、60秒間ベークを行い、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザー液浸システム社製NA0.85を用い、パターン露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後130で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

30

【0294】

パターン倒れ評価法:

85nm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、最適露光量からさらに露光量を増大させて形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅をもって定義した。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくいことを示す。

40

露光ラチチュード評価法:

85nm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85nm±10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

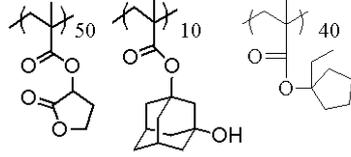
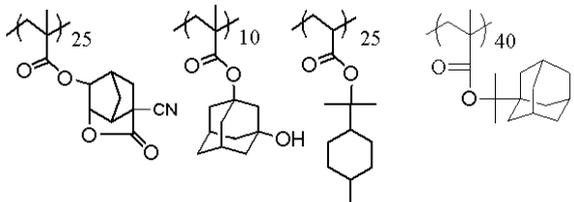
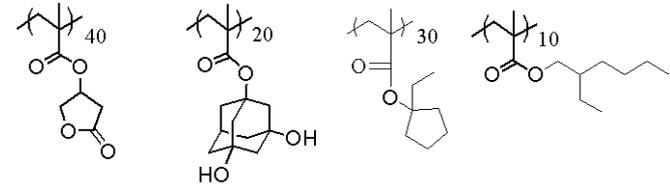
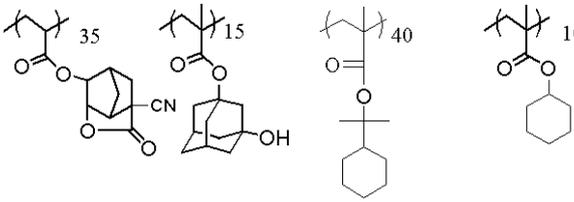
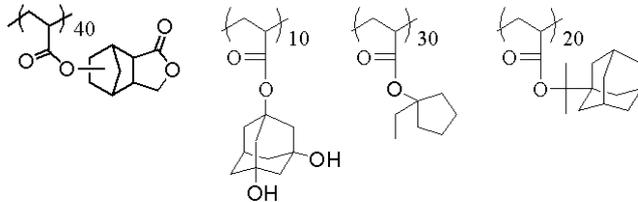
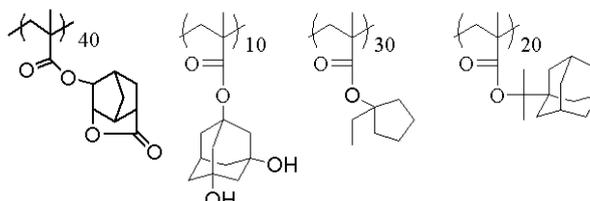
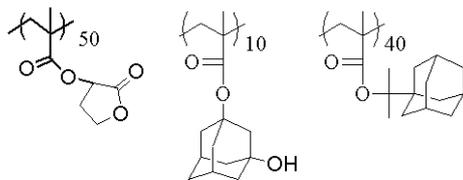
ラインエッジラフネス評価法:

50

ラインエッジラフネスの測定は測長走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して 120 nm の孤立パターンを観察し、ラインパターンの長手方向のエッジが 5 μm の範囲についてエッジのあるべき基準線からの距離を測長 SEM ((株) 日立製作所 S - 9260) により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ 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。

【 0 2 9 5 】

【 化 4 7 】

| | | | |
|-------|---|------------------------------------|----|
| (P-1) |  | Mw=7000 Mw/Mn=1.60 Tg=149°C | 10 |
| (P-2) |  | Mw=8800 Mw/Mn=1.75 Tg=148°C | |
| (P-3) |  | Mw=6500 Mw/Mn=1.65 Tg=139°C | 20 |
| (P-4) |  | Mw=15000 Mw/Mn=1.76 Tg=144°C | |
| (P-5) |  | Mw=8900 Mw/Mn=1.55 Tg=122°C | 30 |
| (P-6) |  | Mw=12000 Mw/Mn=1.60 Tg=163°C | |
| (P-7) |  | Mw=11000 Mw/Mn=1.54 Tg=153°C | 40 |

【 0 2 9 6 】

【表 2】

表 1

| No | (A)樹脂 (10g) | (B)酸発生 剤 (g) | 露光条件 | 塩基性 化合物 (g) | 界面 活性剤 (g) | 溶剤 (質量比) |
|--------|----------------------|-----------------------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 実施例 1 | P-1 | Y-42(0.5) | 1 | PBMA(0.05) | W-4(0.01) | S1/S6=80/20 |
| 実施例 2 | P-2 | Y-3(0.3) z2(0.3) | 1 | TEA(0.03) | W-2(0.01) | S1/S5=60/40 |
| 実施例 3 | P-3 | Y-1(0.5) | 1 | DIA(0.04) | W-3(0.01) | S1/S5=80/20 |
| 実施例 4 | P-4 | Y-46(0.6) | 1 | DIA(0.03) | W-4(0.01) | S1/S4/S6=80/5/15 |
| 実施例 5 | P-5 | Y-13(0.5) | 1 | PEA(0.05) | W-1(0.03) | S1/S5=60/40 |
| 実施例 6 | P-6(5g) / P-5(5g) | Y-3(0.3) Y-31(0.4) | 1 | PBMA(0.04) | W-3(0.01) | S1/S5=80/20 |
| 実施例 7 | P-1(8g) / P-3(2g) | Y-3(0.5) | 1 | TEA(0.03) | W-3(0.01) | S1/S5=80/20 |
| 実施例 8 | P-4 | Y-73(0.6) | 1 | PBMA(0.04) | W-2(0.01) | S1/S5=80/20 |
| 実施例 9 | P-1 | Y-3(0.6) | 1 | PEA(0.05) | W-1(0.03) | S1/S5=80/20 |
| 実施例 10 | P-2 | Y-30(0.5) | 1 | PBMA(0.04) | W-3(0.01) | S1/S4/S6=80/5/15 |
| 実施例 11 | P-3 | Y-31(0.5) | 1 | TEA(0.03) | W-3(0.01) | S1/S5=60/40 |
| 実施例 12 | P-4 | Y-70(0.6) | 1 | PBMA(0.04) | W-2(0.01) | S1/S5=80/20 |
| 比較例 1 | P-6 | Y-25(0.6) | 1 | PBMA(0.05) | W-3(0.01) | S1/S5=60/40 |
| 比較例 2 | P-2 | z2(0.5) | 1 | TEA(0.03) | W-2(0.01) | S1/S5=60/40 |
| 比較例 3 | P-7 | Y-3(0.6) | 1 | PEA(0.05) | W-1(0.03) | S1/S5=80/20 |

10

【 0 2 9 7 】

〔塩基性化合物〕

D I A : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

T E A : トリエタノールアミン

P E A : N - フェニルジエタノールアミン

P B M A : 2 - [2 - { 2 (2 , 2 ジメトキシ フェノキシエトキシ) エチル } ビス
(2 - メトキシエチル)] - アミン

【 0 2 9 8 】

〔界面活性剤〕

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

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

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

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

【 0 2 9 9 】

〔溶剤〕

S 1 : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (P G M E A)

S 4 : - ブチロラクトン

S 5 : プロピレングリコールメチルエーテル (P G M E)

S 6 : 乳酸エチル

【 0 3 0 0 】

20

30

40

【表 3】

表 2

| No | パターン 倒れ (nm) | 露光ラチチュード (%) | ラインエッ ジラフネス (nm) |
|--------|--------------------|-----------------|------------------------|
| 実施例 1 | 50 | 14 | 6.9 |
| 実施例 2 | 50 | 14 | 6.5 |
| 実施例 3 | 50 | 13.8 | 6.2 |
| 実施例 4 | 55 | 13.8 | 6.4 |
| 実施例 5 | 50 | 14.5 | 6.8 |
| 実施例 6 | 53 | 14.2 | 6.2 |
| 実施例 7 | 52 | 14 | 6.8 |
| 実施例 8 | 55 | 14.2 | 6.8 |
| 実施例 9 | 50 | 14 | 6.8 |
| 実施例 10 | 50 | 14 | 6.4 |
| 実施例 11 | 50 | 13.8 | 6.4 |
| 実施例 12 | 55 | 13.8 | 6.5 |
| 比較例 1 | 60 | 12.2 | 8.5 |
| 比較例 2 | 65 | 12.4 | 8.2 |
| 比較例 3 | 62 | 12.5 | 8.3 |

10

20

【0301】

上記評価結果より、本発明により、レジスト性能が改善されたことが明らかである。

【0302】

〔実施例 13〕

<レジスト調製>

実施例 1 の成分に更に HR - 1 を 0.05 g を添加し、固形分濃度 5 質量% の溶液を調製し、これを 0.1 μ m のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を露光条件 2 の方法で評価した。得られレジストパターンを観察したところ 65 nm のラインアンドスペースパターンが解像した。本発明のポジ型レジスト組成物は、液浸液を介した露光方法においても良好な画像形成能を有していることを確認した。

30

フロントページの続き

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2009-244859(JP,A)
特開2009-157040(JP,A)
特開2009-167156(JP,A)
特開2010-001461(JP,A)
特開2008-290980(JP,A)
特開2008-170983(JP,A)
特開2006-349739(JP,A)
特開2005-234119(JP,A)
特開2005-077811(JP,A)
特開2004-310082(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18