

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-76559
(P2008-76559A)

(43) 公開日 平成20年4月3日(2008.4.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H025
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 85 頁)

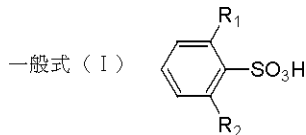
(21) 出願番号	特願2006-253380 (P2006-253380)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年9月19日 (2006.9.19)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	川西 安大 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士写真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA02 AA03 AB03 AB16 AB17 AC04 AC05 AC06 AC08 AD01 AD03 BE00 BE07 BE10 BG00 CC17 FA17

(54) 【発明の名称】 感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 感度、解像度、ラフネス特性に優れた感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により一般式(I)で表されるスルホン酸を発生する化合物(A)を含有する感光性組成物、それに用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法。一般式(I)中、R₁はアルキル基を表す。R₂は水素原子又はアルキル基を表す。



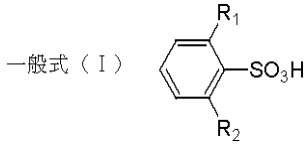
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性光線又は放射線の照射により一般式 (I) で表されるスルホン酸を発生する化合物 (A) を含有する感光性組成物。

【化 1】



一般式 (I) 中、

R₁ はアルキル基を表す。

R₂ は水素原子又はアルキル基を表す。

【請求項 2】

活性光線又は放射線の照射により一般式 (I) で表されるスルホン酸を発生する化合物 (A) が、一般式 (I) で表されるスルホン酸のスルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 3】

更に、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (B) を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】

更に、アルカリ現像液に可溶性樹脂 (C) 及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤 (D) を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 5】

感光性組成物が X 線、電子線又は E U V 露光用であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光性組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

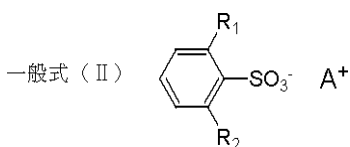
【請求項 7】

露光が X 線、電子線又は E U V 光で行われることを特徴とする、請求項 6 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】

一般式 (I I) で表されるスルホン酸又はスルホン酸塩。

【化 2】



一般式 (I I) 中、

R₁ はアルキル基を表す。

R₂ は水素原子又はアルキル基を表す。

A⁺ はカチオンを表す。

【請求項 9】

一般式 (I I I) で表される化合物と、スルホン化剤とを反応させる工程を含む、一般式 (I V) で表される化合物を製造する方法。

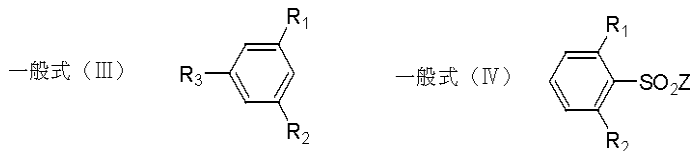
10

20

30

40

【化 3】



一般式 (III) 中、

R_1 はアルキル基を表す。

R_2 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_3 は、3級アルキル基を表す。

一般式 (IV) 中、

R_1 はアルキル基を表す。

R_2 は、水素原子又はアルキル基を表す。

Z は水素原子又は有機基である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性光線または放射線（電子線、X線、EUV、UV等）の照射により反応して性質が変化する感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物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리케이션工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用される感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学増幅レジスト組成物は、遠紫外光等の活性光線又は放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性光線又は放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用し、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。

【0004】

一方、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、透明性の高い脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するArFエキシマレーザー用レジストが開発されている。

【0005】

化学増幅型レジスト組成物の主要構成成分である酸発生剤についても種々の化合物が見出されており、トリアリールスルホニウム塩、アリールアルキルスルホニウム塩（例えば、特許文献1及び特許文献2、参照）が開示されている。

発生する酸としては、例えば、特許文献3、特許文献4では、特定のフッ化有機スルホン酸が用いられている。また、特許文献5、特許文献6、特許文献7には、活性光線又は放射線の放射により高酸性のイミドを発生させるイミドアニオンからなる酸発生剤が用いられている。また、疎水的なスルホン酸を発生させる酸発生剤の開発なども行われている。（特許文献8参照）

しかしながら、上記酸発生剤には未だ不十分な点が多く、感度、解像力及びラフネスなどを向上した感光性組成物が望まれている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 2 7 5 8 4 5 号公報

【特許文献 2】特開平 1 0 - 4 8 8 1 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 1 3 1 8 9 7 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 1 4 9 8 1 2 号公報

【特許文献 5】特表平 1 1 - 5 0 1 9 0 9 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 3 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 3 - 2 4 6 7 8 6 号公報

【特許文献 8】特開平 1 0 - 1 2 3 7 0 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、感度、解像度及びラフネスに優れた感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、驚くべきことに本発明の課題は、特定の化合物（A）を含む感光性組成物によって達成される。

【 0 0 0 9 】

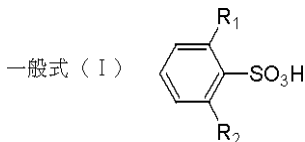
即ち、本発明は下記構成によって達成される。

【 0 0 1 0 】

< 1 >

活性光線又は放射線の照射により一般式（I）で表されるスルホン酸を発生する化合物を含有する感光性組成物。

【化 1】



一般式（I）中、

R₁はアルキル基を表す。R₂は水素原子又はアルキル基を表す。

< 2 >

活性光線又は放射線の照射により一般式（I）で表されるスルホン酸を発生する化合物が、一般式（I）で表されるスルホン酸のスルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物であることを特徴とする上記< 1 >に記載の感光性組成物。

< 3 >

更に、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（B）を含有することを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載の感光性組成物。

< 4 >

更に、アルカリ現像液に可溶性樹脂（C）及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤（D）を含有することを特徴とする上記< 1 >または< 2 >に記載の感光性組成物。

< 5 >

感光性組成物がX線、電子線又はEUV露光用であることを特徴とする、上記< 1 >～< 4 >のいずれかに記載の感光性組成物。

< 6 >

上記< 1 >～< 5 >のいずれか記載の感光性組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

10

20

30

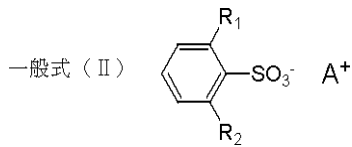
40

50

< 7 >

一般式 (I I) で表されるスルホン酸又はスルホン酸塩。

【化 2】



一般式 (I I) 中、

R_1 はアルキル基を表す。

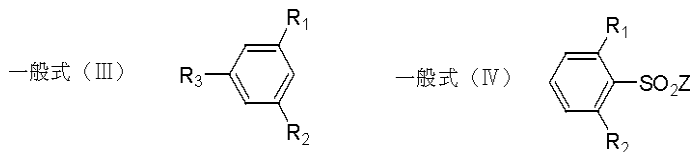
R_2 は水素原子又はアルキル基を表す。

A^+ はカチオンを表す。

< 8 >

一般式 (I I I) で表される化合物を原料とし、 R_3 を脱離させて 2,6 位が置換された一般式 (I V) で表される化合物を製造する方法。

【化 3】



一般式 (I I I) 中、

R_1 はアルキル基を表す。

R_2 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_3 は、3 級アルキル基を表す。

一般式 (I V) 中、

R_1 はアルキル基を表す。

R_2 は、水素原子又はアルキル基を表す。

Z は水素原子又は有機基である。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、感度、解像力、ラインエッジラフネス、アウトガス特性に優れた感光性組成物、該感光性組成物に用いる化合物及び該感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

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

【0013】

本発明のポジ型感光性組成物、より好ましくはポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により一般式 (I) で表されるスルホン酸を発生する化合物 (A) 及び酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (B) を含有し、必要に応じて更に酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、分子量 3000 以下の溶解阻止化合物 (E) を含有する。

【0014】

本発明のネガ型感光性組成物、より好ましくはネガ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により一般式 (I) で表されるスルホン酸を発生する化合物 (A) 、アルカ

10

20

30

40

50

り現像液に可溶性樹脂 (C) 及び酸の作用により該アルカリ現像液に可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤 (D) を含有する。

【0015】

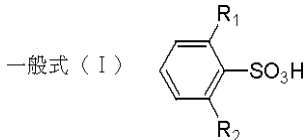
< 活性光線又は放射線の照射により一般式 (I) で表されるスルホン酸を発生する化合物 (A) >

本発明の感光性組成物が含有する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (酸発生剤 A) について以下に説明する。

本発明において用いる酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (I) で表される構造を持つスルホン酸を発生するものである。

【0016】

【化4】



【0017】

一般式 (I) 中、

R₁ はアルキル基を表す。

R₂ は水素原子又はアルキル基を表す。

【0018】

R₁ におけるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、*t*-アミル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができ、好ましくは3級アルキル基であり、具体的には*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基などであり、更に好ましくは*t*-ブチル基又は*t*-アミル基であり、特に好ましくは*t*-ブチル基である。

【0019】

R₂ は水素原子又はアルキル基を表し、アルキル基であることが好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、*t*-アミル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができ、好ましくは3級アルキル基であり、具体的には*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基などであり、更に好ましくは*t*-ブチル基又は*t*-アミル基であり、特に好ましくは*t*-ブチル基である。

【0020】

以下に一般式 (I) で表されるスルホン酸の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

【0021】

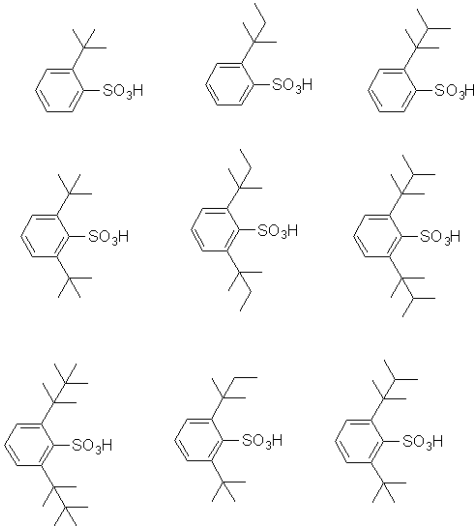
10

20

30

40

【化5】



10

【0022】

活性光線又は放射線の照射により一般式(Ⅰ)で表されるスルホン酸を発生する化合物(A)の母核としては、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を適宜に選択して使用することができる。

20

【0023】

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

【0024】

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

30

【0025】

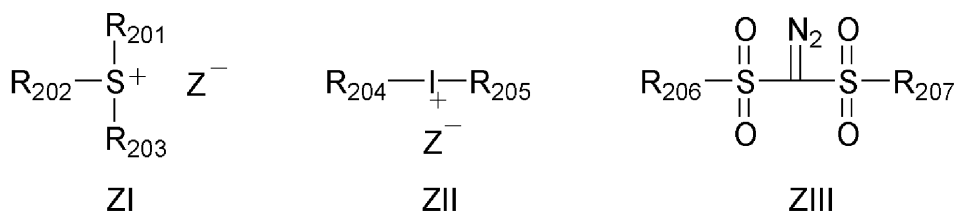
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0026】

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

【0027】

【化6】



【0028】

上記一般式(ZI)において、

40

50

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

Z⁻は、前述の一般式(I)で表されるスルホン酸のアニオンを表す。

【0029】

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(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。

10

【0030】

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 R_{201} ~ R_{203} の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の R_{201} ~ R_{203} の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0031】

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。

【0032】

化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)の R_{201} ~ 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。

20

【0033】

アリールスルホニウム化合物は、 R_{201} ~ R_{203} の全てがアリール基でもよいし、 R_{201} ~ 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。

【0034】

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。

30

【0035】

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

40

【0036】

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。

50

【0037】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、 $R_{201} \sim R_{203}$ は互いに連結して環を形成しても良く、アウトガス低減の観点から $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが連結して環を形成していることが好ましい。

10

【0038】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

化合物(ZI-2)は、式(ZI)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。

【0039】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

20

【0040】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0041】

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

30

【0042】

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。

【0043】

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。

40

【0044】

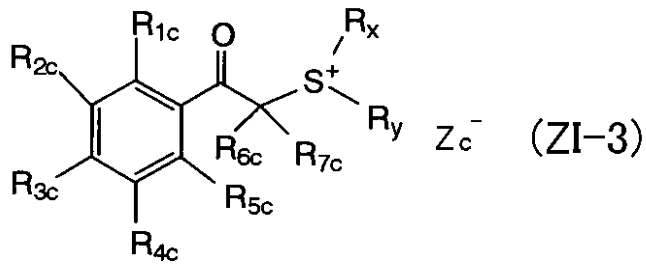
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0045】

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。

【0046】

【化 7】



【0047】

10

一般式 (Z I - 3) に於いて、

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

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

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

【0048】

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

20

【0049】

Zc^- は、前述の一般式 (I) で表されるスルホン酸のアニオンである。

【0050】

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

【0051】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0052】

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

40

【0053】

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。

【0054】

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。

【0055】

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

50

同様のアルコキシ基を挙げることができる。

【0056】

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。

【0057】

Z^- は、前述の一般式 (I) で表されるスルホン酸のアニオンである。

【0058】

一般式 (ZII)、(ZIII) 中、

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

10

【0059】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

20

【0060】

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

【0061】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

30

【0062】

Z^- は、前述の一般式 (I) で表されるスルホン酸のアニオンである。

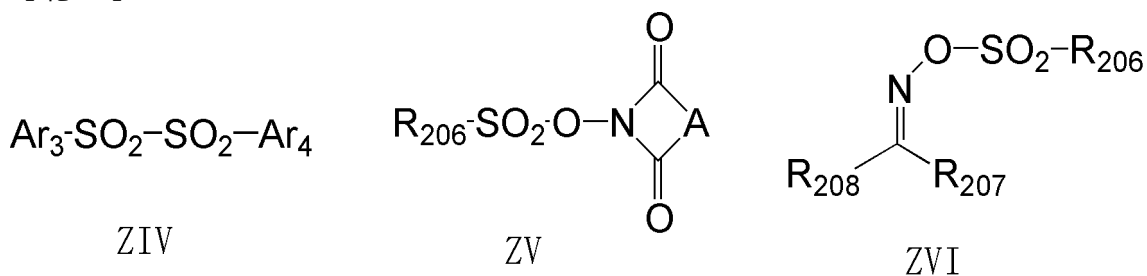
【0063】

使用することができる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、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。

【0064】

【化8】

40



【0065】

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、

50

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、2位と6位が3級アルキル基で置換されたアリール基を表す。

R₂₀₆は2位と6位が3級アルキル基で置換されたアリール基を表す

R₂₀₇及びR₂₀₈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。

【0066】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の内より好ましくは、一般式(ZI)~(ZII)で表される化合物であり、特に好ましくは一般式(ZI-1)で表される化合物である。

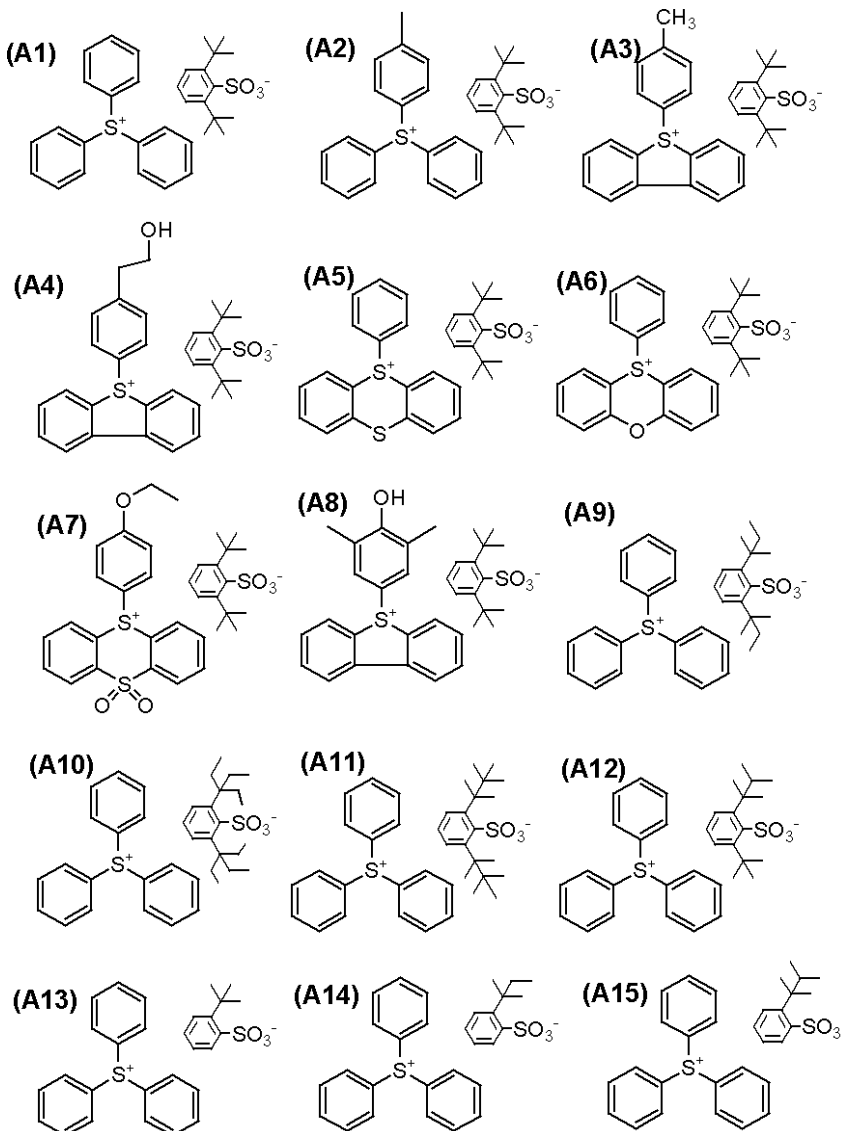
10

【0067】

活性光線又は放射線の照射により一般式(I)で表されるスルホン酸を発生する化合物(A)の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0068】

【化9】



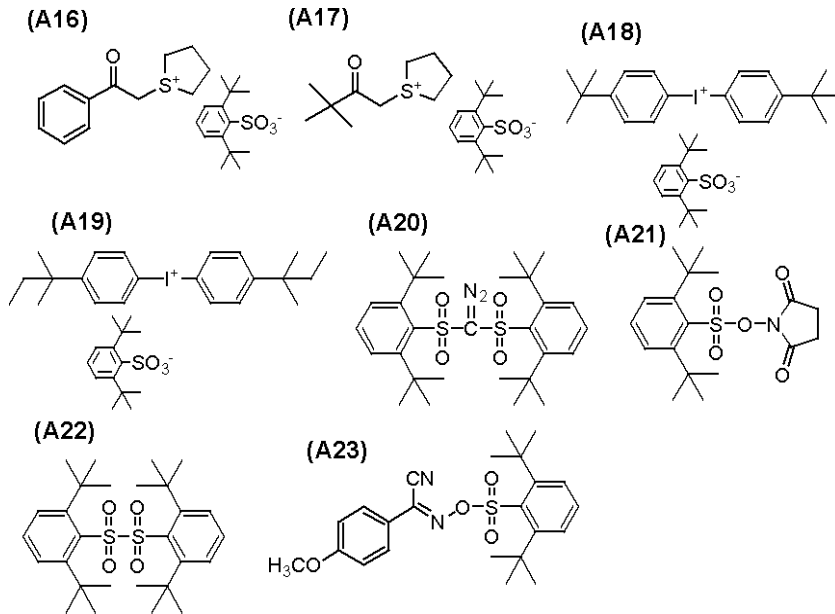
20

30

40

【0069】

【化10】



10

【0070】

20

活性光線又は放射線の照射により一般式(I)で表されるスルホン酸を発生する化合物(A)の添加量は、総量として、感光性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3~8質量%である。

化合物(A)は複数混合して用いてもよい。

【0071】

一般式(I)で表される化合物は対応するアルキル置換のベンゼンチオールを酸化する方法や、アルキルベンゼンにスルホン酸を導入する方法などにより合成することが出来る。

【0072】

30

(1) アルキル置換のベンゼンチオールの酸化

チオールをスルホン酸に酸化する方法としては過マンガン酸カリウム、クロム酸、ハロゲン、酸素、有機過酸、硝酸などを用いた公知の方法で行うことができる。

(2) アルキルベンゼンへのスルホン酸の導入

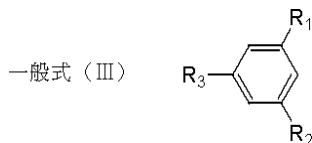
スルホン酸の導入の方法としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸など公知のスルホン化剤を用いることができる。

具体的には、下記一般式(III)で表される化合物をスルホン化し、それと同時にR₃の3級アルキル基を脱離させる方法を用いることができる。

【0073】

【化11】

40



【0074】

一般式(III)中、

R₁はアルキル基を表す。

R₂は、水素原子又はアルキル基を表す。

R₃は、3級アルキル基を表す。

【0075】

50

一般式 (I I I) で表される化合物をスルホン化し、それと同時に R_3 の 3 級アルキル基を脱離させる試薬としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸などのスルホン化剤を用いることができる。用いるスルホン化剤としては硫酸、発煙硫酸、クロロ硫酸などが好ましく、特に好ましくはクロロ硫酸である。

一般式 (I I I) で表される化合物をスルホン化し、それと同時に R_3 の 3 級アルキル基を脱離させる反応において用いる溶媒としてはメチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、液体二酸化硫黄、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどを用いることができ、好ましくはメチレンクロリドやクロロホルムである。

ここで生成したスルホン酸を公知の方法でスルホン酸クロリドに変換し、アルコールやアミンと反応させることにより、スルホン酸クロリドやスルホン酸アミドなどを合成することができる。

10

【 0 0 7 6 】

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

式 (Z I) で表される化合物は、それぞれ対応するスルホニウムカチオンを有するハロゲン化塩をメタノールなどの溶媒中で酸化銀と混合、攪拌することにより水酸化物とした後、上述の一般式 (I) の酸を添加することにより、合成することができる。

式 (Z I I) で表される化合物は、式 (Z I) で表される化合物と同様にそれぞれ対応するスルホニウムカチオンを有するハロゲン化塩をメタノールなどの溶媒中で酸化銀と混合、攪拌することにより水酸化物とした後、上述の一般式 (I) で表される酸を添加することにより、合成することができる。

20

式 (Z I I I) で表される化合物も、公知の方法、即ち一般式 (I) で表されるスルホン酸に相当するビススルホニルメタン化合物をアジ化トシレート等と反応させる事により合成することができる。

式 (Z I V) ~ (Z V I) で表される化合物も、それぞれ公知の方法により合成することができる。

【 0 0 7 7 】

< 併用酸発生剤 >

本発明の感光性組成物は、化合物 (A) とともに、他の酸発生剤を併用してもよい。以降、化合物 (A) ではない他の酸発生剤を酸発生剤 A 2 と呼ぶ。

30

酸発生剤 A 2 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。

【 0 0 7 8 】

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

【 0 0 7 9 】

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, 8 4 9, 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号等に記載の化合物を用いることができる。

40

【 0 0 8 0 】

さらに米国特許第 3, 7 7 9, 7 7 8 号、欧州特許第 1 2 6, 7 1 2 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【 0 0 8 1 】

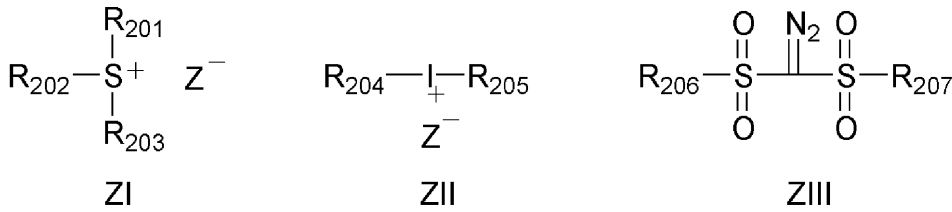
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下

50

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。

【 0 0 8 2 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 8 3 】

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。

20

【 0 0 8 4 】

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

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

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。

30

【 0 0 8 7 】

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

【 0 0 8 8 】

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、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

40

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

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

50

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 ~ 5）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）を挙げることができる。

【0091】

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。

10

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

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

20

【0095】

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。

【0096】

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。

30

【0097】

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。

【0098】

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ズルホン酸アニオン、パーフロロオクタンズルホン酸アニオン、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。

40

【0099】

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（Z I - 1

50

)、(Z I - 2)、(Z I - 3)における対応する基を挙げることができる。

【0100】

尚、一般式(Z I)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 I)で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(Z I)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0101】

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

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

アリアルスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリアルスルホニウム化合物、ジアリアルアルキルスルホニウム化合物、アリアルジアルキルスルホニウム化合物、ジアリアルシクロアルキルスルホニウム化合物、アリア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。

【0105】

アリアルスルホニウム化合物のアリア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。アリアル基は、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アル基であってもよい。複素環構造を有するアリアル基としては、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。アリアルスルホニウム化合物が2つ以上のアリアル基を有する場合に、2つ以上あるアリアル基は同一であっても異なってもよい。

【0106】

アリア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。

【0107】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリアル基、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)、アリアル基(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、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリアル基の場合に、置換基はアリアル基の*p*-位に置換していることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0108】

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。

【0109】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0110】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

10

【0111】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

20

【0112】

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。

【0113】

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。

【0114】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

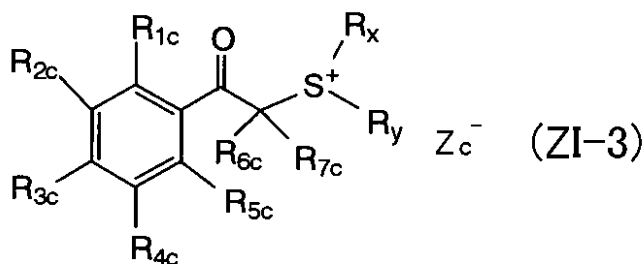
30

【0115】

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

【0116】

【化13】



40

【0117】

一般式（Z I - 3）に於いて、

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

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

50

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、アリール基又はビニル基を表す。

【0118】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0119】

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

10

【0120】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。

【0121】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

20

【0122】

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。

【0123】

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。

30

【0124】

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。

【0125】

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。

【0126】

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。

40

【0127】

一般式 (Z I I)、(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。

【0128】

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

50

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。

【0129】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇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。

10

【0130】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇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。R₂₀₄ ~ R₂₀₇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。

【0131】

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。

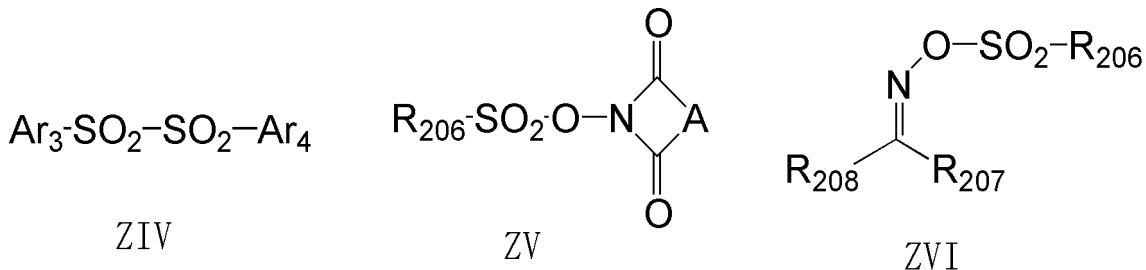
20

【0132】

使用することができる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、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。

【0133】

【化14】



30

【0134】

一般式(ZIV) ~ (ZVI)中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

R₂₀₆、R₂₀₇及びR₂₀₈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。

40

【0135】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の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、活性光線又は放射線の放射により酸を発生する化合物として、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又はフッ素置換イミド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のpKaがpK

50

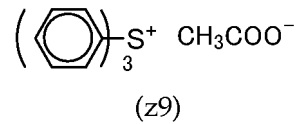
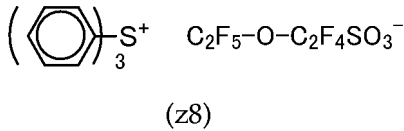
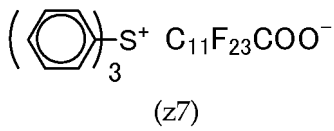
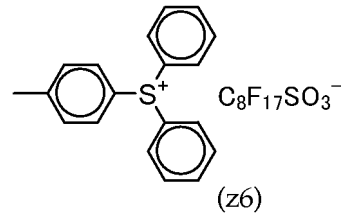
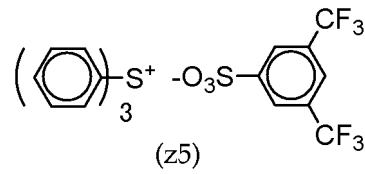
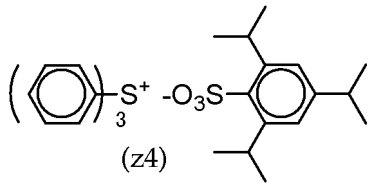
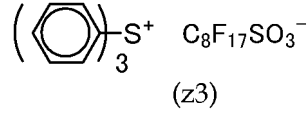
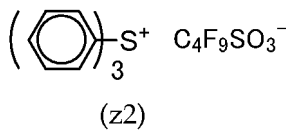
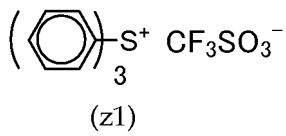
a = - 1 以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

【 0 1 3 6 】

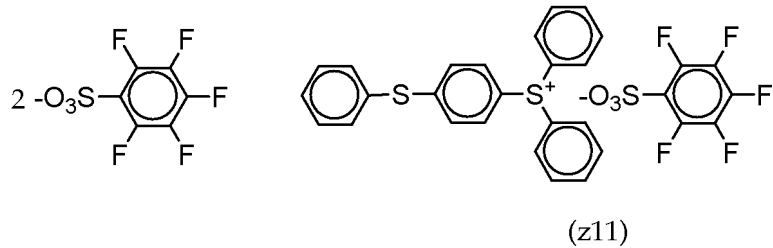
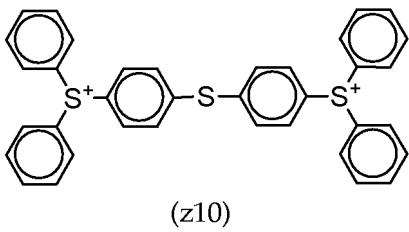
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【 0 1 3 7 】

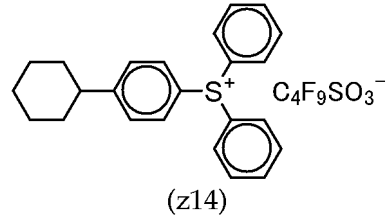
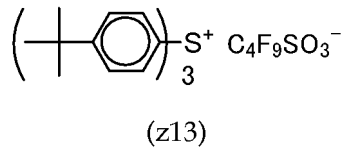
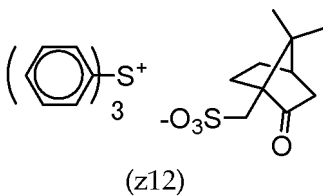
【化 1 5】



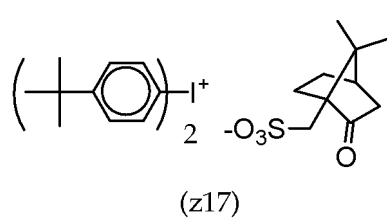
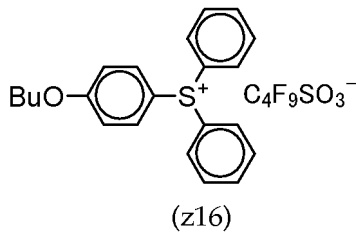
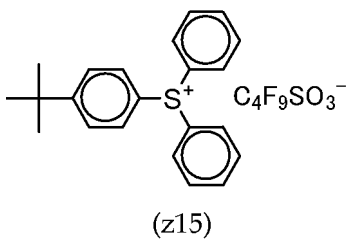
10



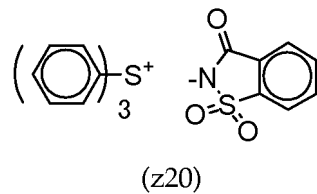
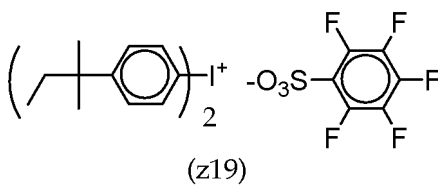
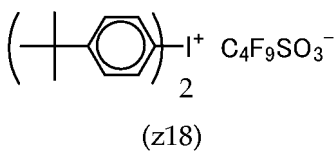
20



30

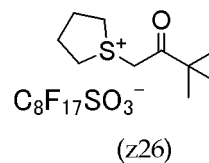
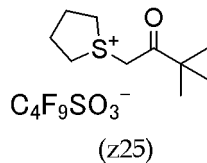
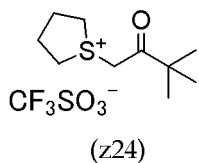
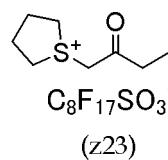
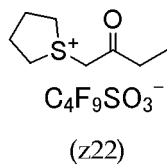
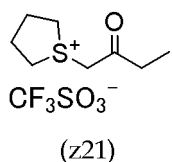


40

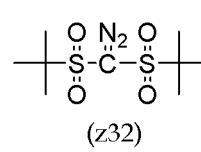
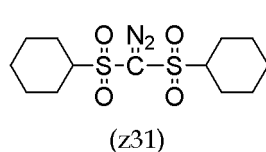
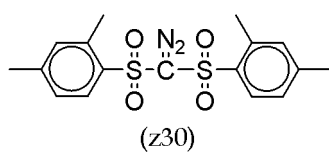
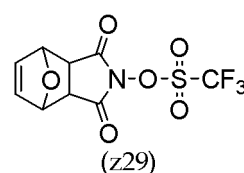
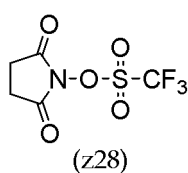
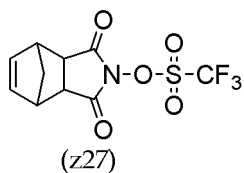


【 0 1 3 8】

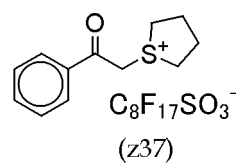
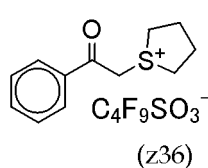
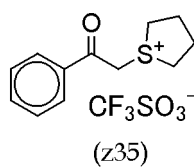
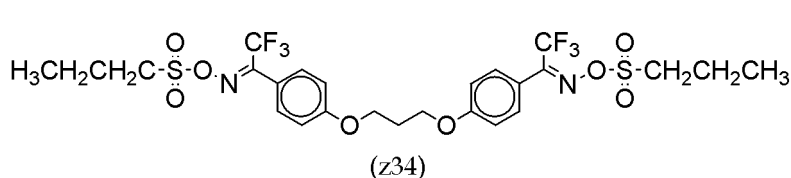
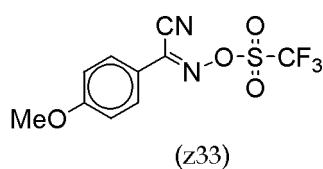
【化 1 6】



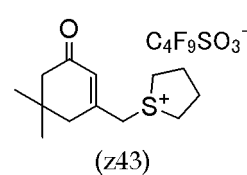
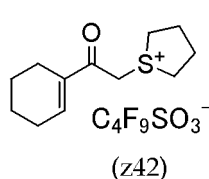
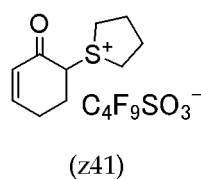
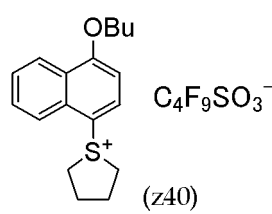
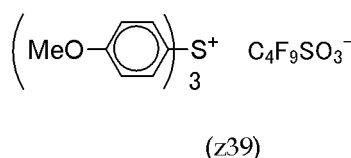
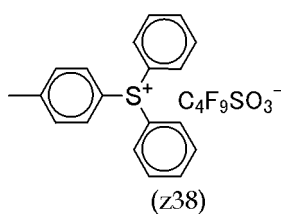
10



20



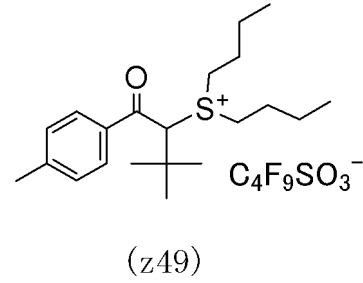
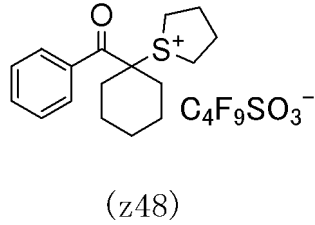
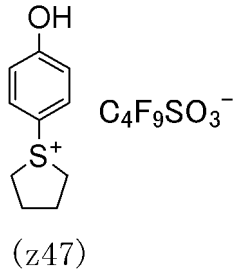
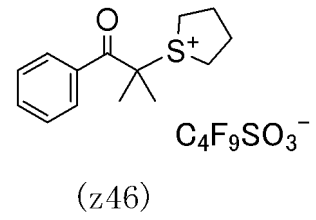
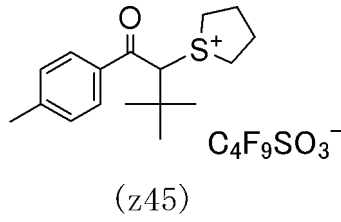
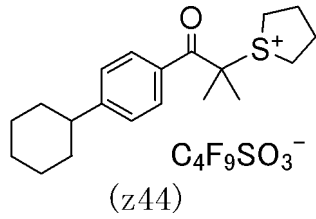
30



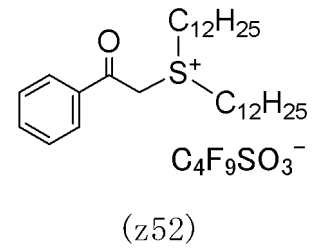
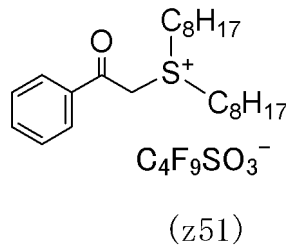
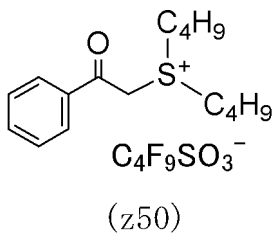
40

【 0 1 3 9 】

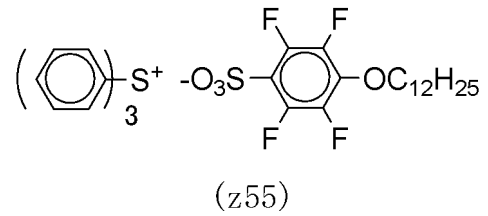
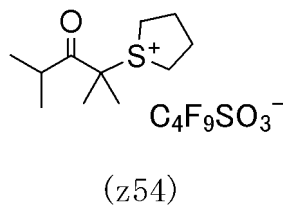
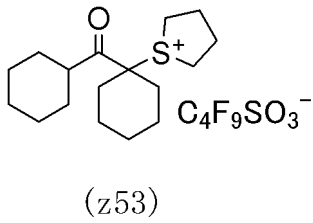
【化 1 7】



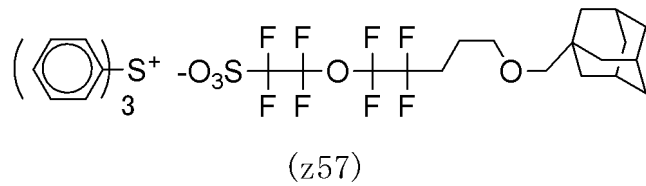
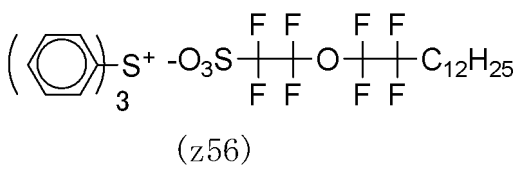
10



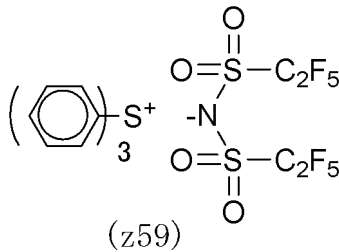
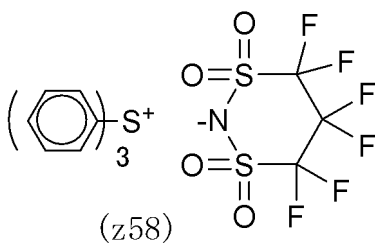
20



30

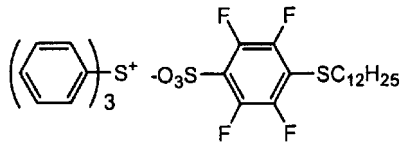


40

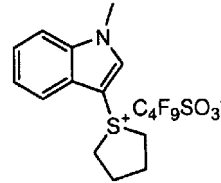


【 0 1 4 0 】

【化18】



(z60)

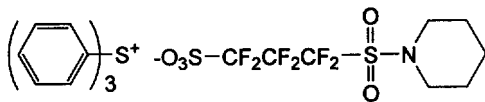


(z61)

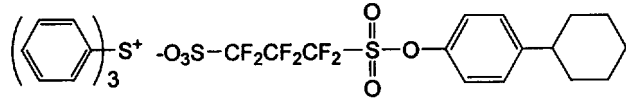
【0141】

10

【化19】



(z62)

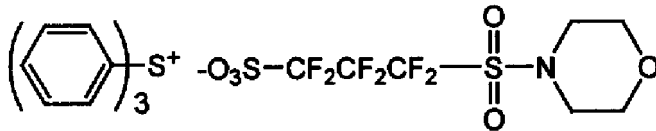


(z63)

【0142】

【化20】

20

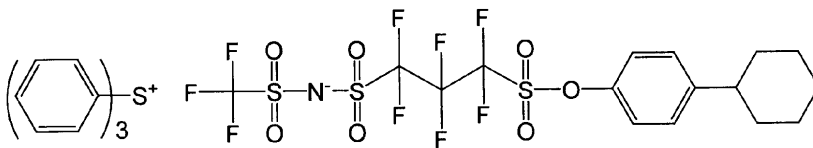


(z64)

【0143】

【化21】

30



(z65)

【0144】

酸発生剤 A 2 についても、1 種類単独で又は 2 種類以上を組み合わせで使用することができる。

酸発生剤 A 2 は、化合物 (A) に対し、50 質量% 以下であることが好ましく、30 質量% であることが好ましい。

40

【0145】

< 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂 (B) >

本発明のポジ型感光性組成物に用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂は、樹脂の主鎖又は側鎖、或いは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基 (酸分解性基) を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0146】

酸分解性基として好ましい基は、-COOH 基、-OH 基など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。

本発明においては、酸分解性基は、アセタール基又は 3 級エステル基が好ましい。

50

【0147】

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

【0148】

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

【0149】

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(メタ)アクリル酸、ノルボルネンカルボン酸などのカルボキシル基を有する繰り返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂である。

10

【0150】

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

20

【0151】

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

【0152】

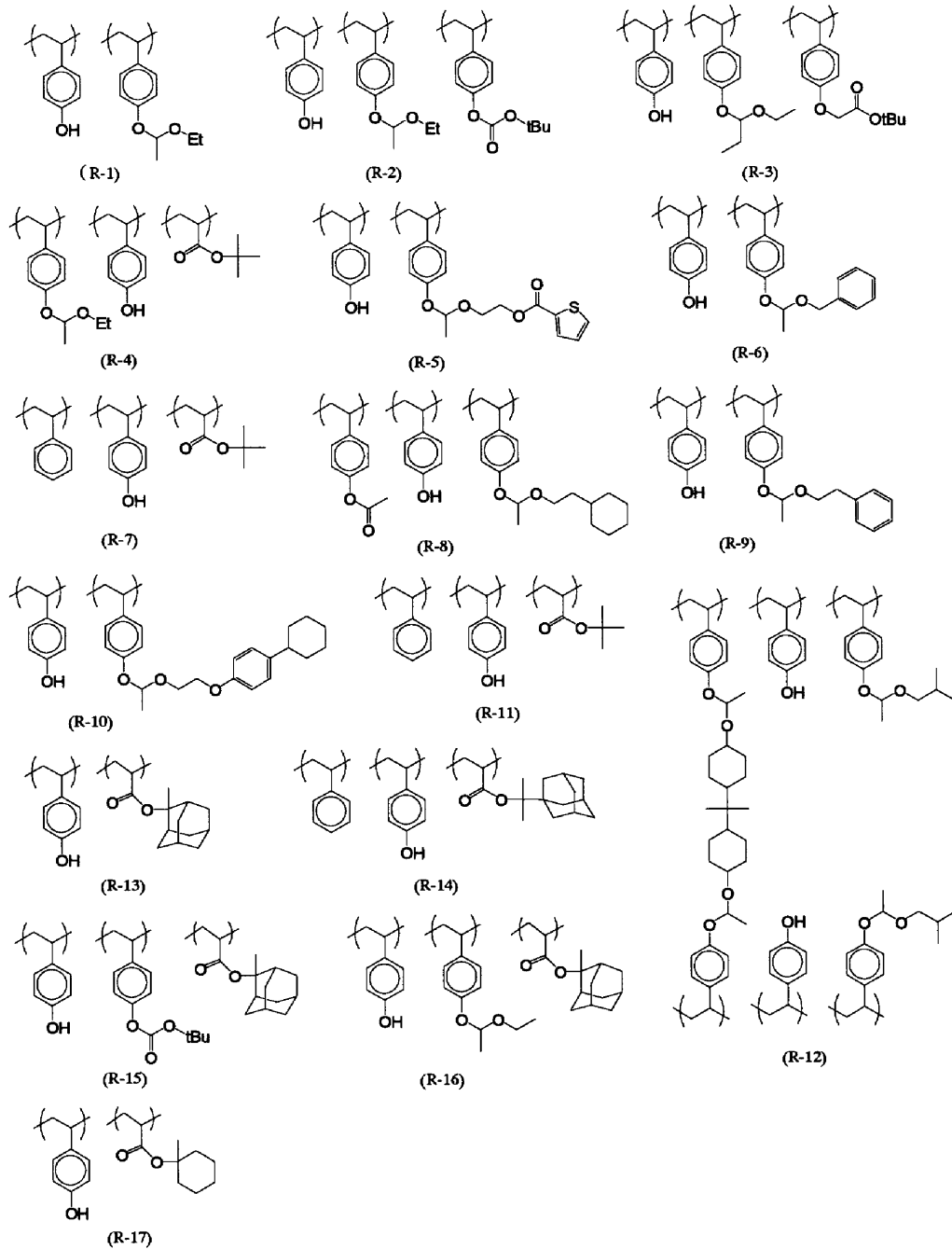
本発明のポジ型感光性組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線(EUVなど)を照射する場合には、(B)成分の樹脂はヒドロキシスチレン繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン/酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルが好ましい。

30

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

【0153】

【化 2 2】



10

20

30

【 0 1 5 4 】

上記具体例において、tBuはt-ブチル基を表す。

【 0 1 5 5 】

40

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

【 0 1 5 6 】

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

【 0 1 5 7 】

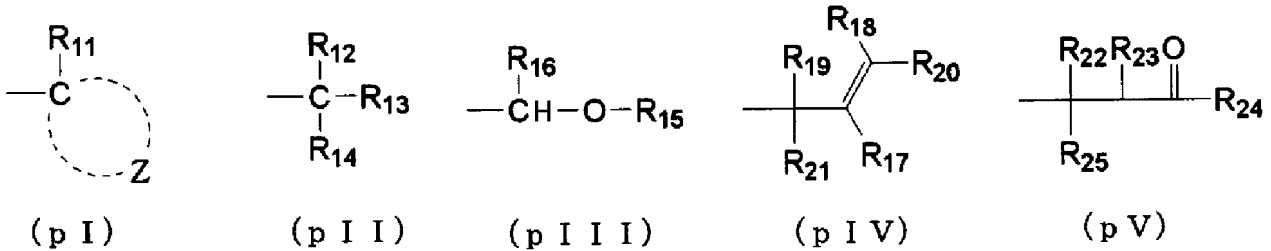
単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対

50

する溶解度が増加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式（p I）～一般式（p V）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（I I - A B）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を有する樹脂であることが好ましい。

【0158】

【化23】



10

【0159】

一般式（p I）～（p V）中、

R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は*sec*-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

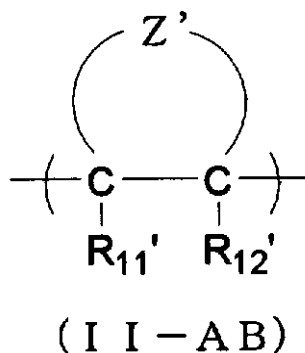
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ の内の少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかはシクロアルキル基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ の内の少なくとも1つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ の内の少なくとも1つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0160】

【化24】



40

【0161】

一般式（I I - A B）中、

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

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

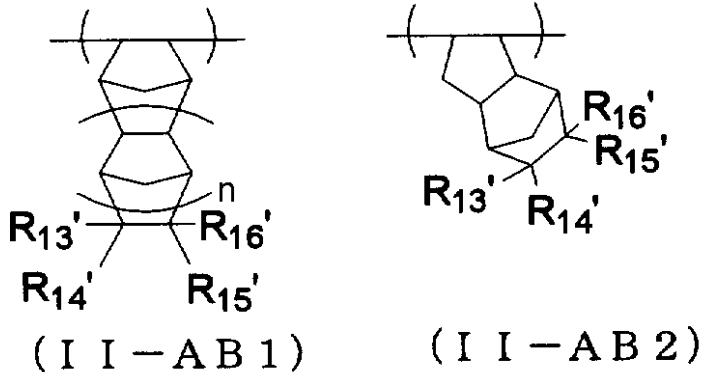
【0162】

50

また、上記一般式 (I I - A B) は、下記一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) であることが更に好ましい。

【 0 1 6 3 】

【 化 2 5 】



10

【 0 1 6 4 】

一般式 (I I - A B 1) 、 (I I - A B 2) 中、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

20

ここで、 R_5 は、アルキル基、シクロアルキル基又はラクトン構造を有する基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

A' は、単結合又は2価の連結基を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、アルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又はラクトン構造を有する基を表す。

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

n は、0 又は 1 を表す。

30

【 0 1 6 5 】

一般式 (p I) ~ (p V) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基は、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、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 -ブチル基等を挙げることができる。

【 0 1 6 6 】

$R_{11} \sim R_{25}$ におけるシクロアルキル基或いは Z と炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

40

【 0 1 6 7 】

好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、トリシクロデカニル基を挙げることができる。

【 0 1 6 8 】

これらのアルキル基、シクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、アルキル基 (炭素数 1 ~ 4)、ハロゲン

50

原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数 1 ~ 4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数 2 ~ 6）が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【0169】

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

【0170】

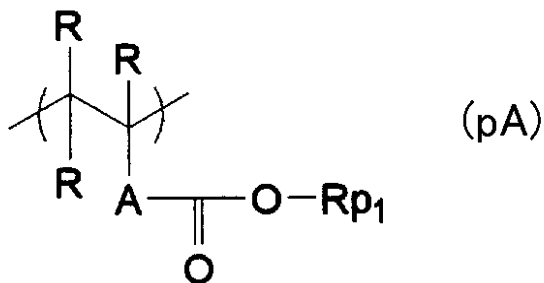
具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式（pI）～（pV）で表される構造で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式（pI）～（pV）で表される構造で置換された構造である。

【0171】

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

【0172】

【化26】



【0173】

一般式（pA）に於いて、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。

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

Rp1 は、上記一般式（pI）～（pV）のいずれかの基を表す。

【0174】

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

【0175】

以下、一般式（pA）で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【0176】

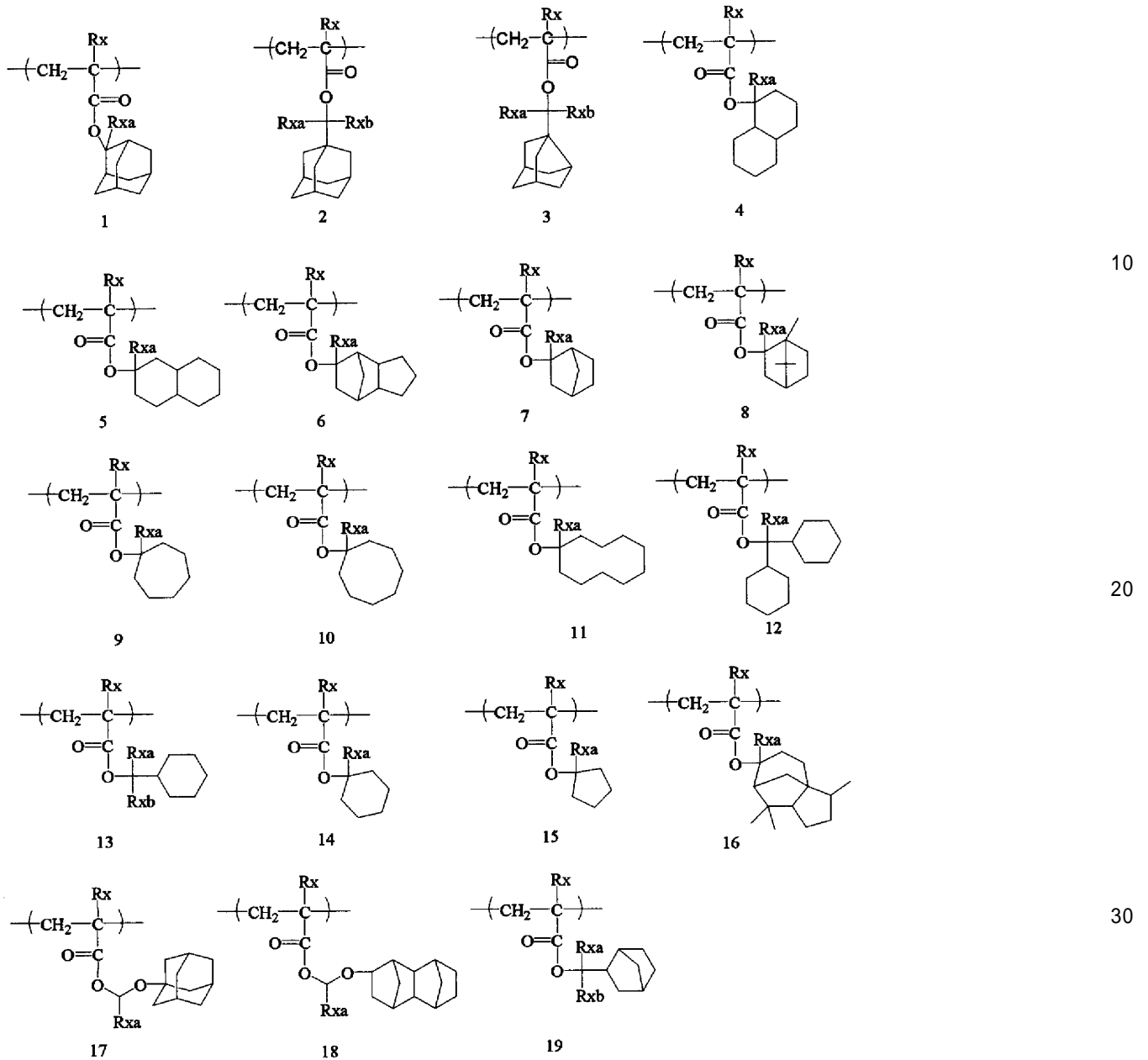
10

20

30

40

【化 27】



【0177】

上記各構造式に於いて、Rxは、H、CH₃、CF₃又はCH₂OHを表し、Rxa及びRxbは、各々独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0178】

一般式(II-AB)に於ける、R₁₁'、R₁₂'のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0179】

R₁₁'、R₁₂'におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状又は分岐状の、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

【0180】

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

10

20

30

40

50

【0181】

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式 (p I) ~ (p V I) に於ける R_{12} ~ R_{25} のシクロアルキル基と同様のものが挙げられる。

【0182】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式 (I I - A B 1) 又は (I I - A B 2) 中の R_{13}' ~ R_{16}' を挙げるができる。

【0183】

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

10

【0184】

上記一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) における R_{13}' ~ R_{16}' の各種置換基は、上記一般式 (I I - A B) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団 Z の置換基ともなり得る。

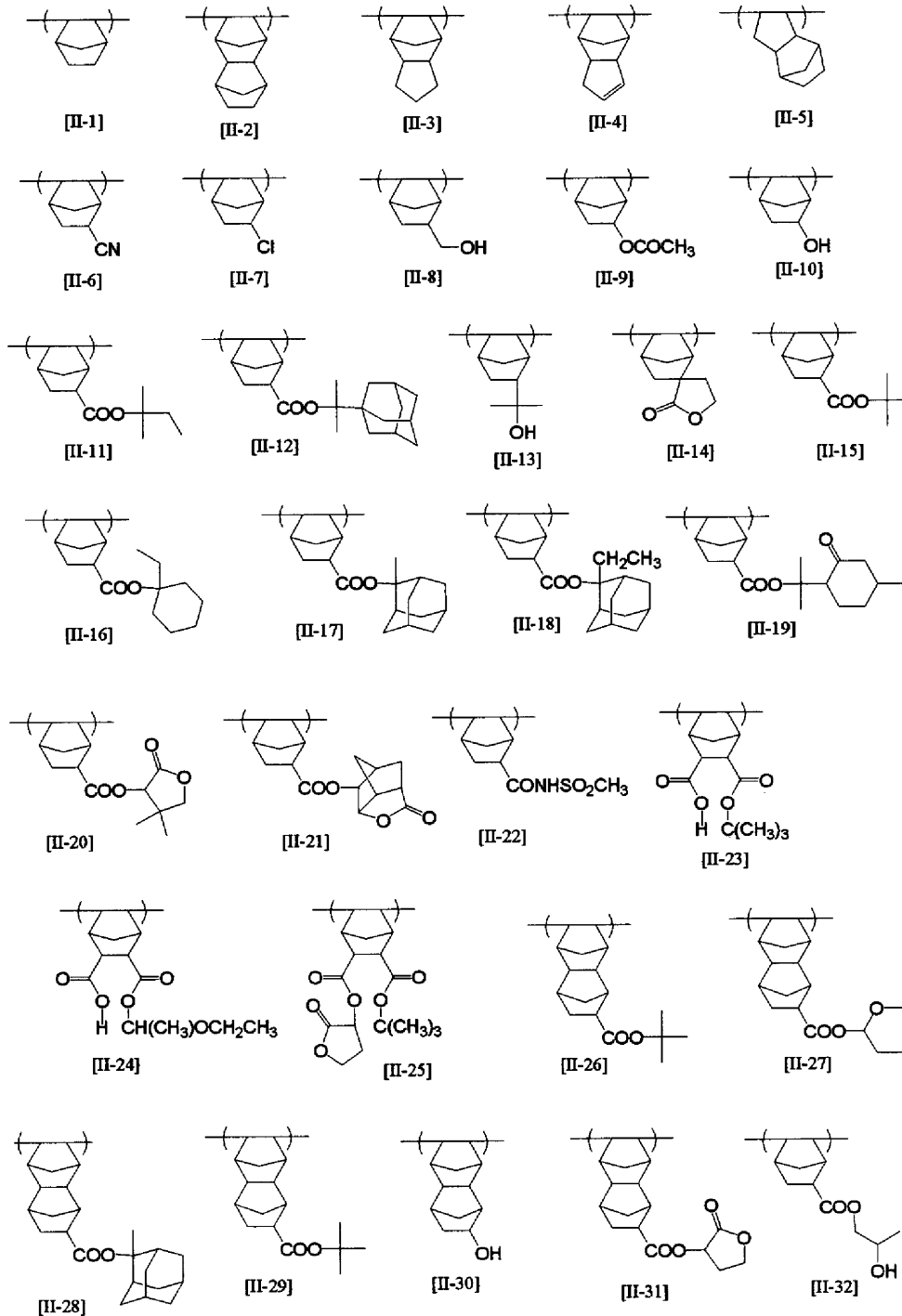
【0185】

上記一般式 (I I - A B 1) 又は一般式 (I I - A B 2) で表される繰り返し単位として、下記具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。

【0186】

20

【化 2 8】



10

20

30

【0187】

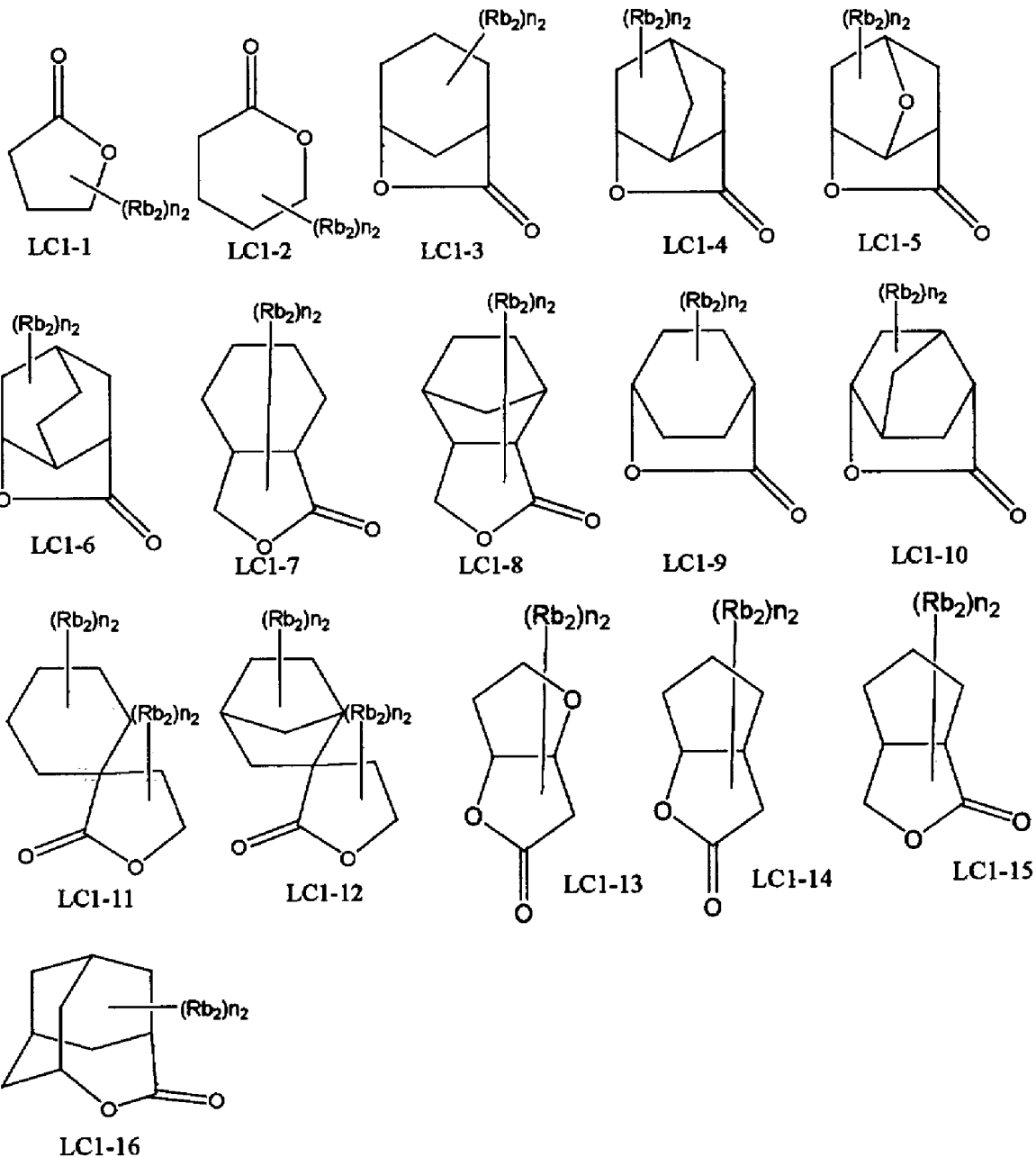
40

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を有する基であり、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。本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(LC1-1)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)であり、特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。

50

【 0 1 8 8 】

【 化 2 9 】



10

20

30

【 0 1 8 9 】

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 3 ~ 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。 n_2 は、0 ~ 4 の整数を表す。 n_2 が、2 以上の整数の時、複数存在する Rb_2 は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

40

【 0 1 9 0 】

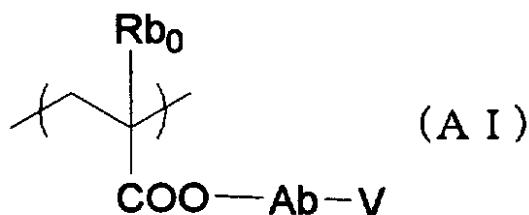
一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-AB1) 又は (II-AB2) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ の内の少なくとも 1 つが一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を有するもの (例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げるこ

50

とができる。

【0191】

【化30】



10

【0192】

一般式(A I)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 のアルキル基としては、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*-ブチル基等を挙げることができる。 Rb_0 のアルキル基は、置換基を有していてもよい。 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、例えば、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0193】

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、ヨ素原子を挙げることができる。 Rb_0 は水素原子、メチル基が好ましい。

20

【0194】

Ab は、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、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、単結合又は $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基である。

Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシル残基、アダマンチル残基、ノルボルニル残基である。

【0195】

V は、一般式(LC1-1)~(LC1-16)のうちのいずれかで示される基を表す。

30

【0196】

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

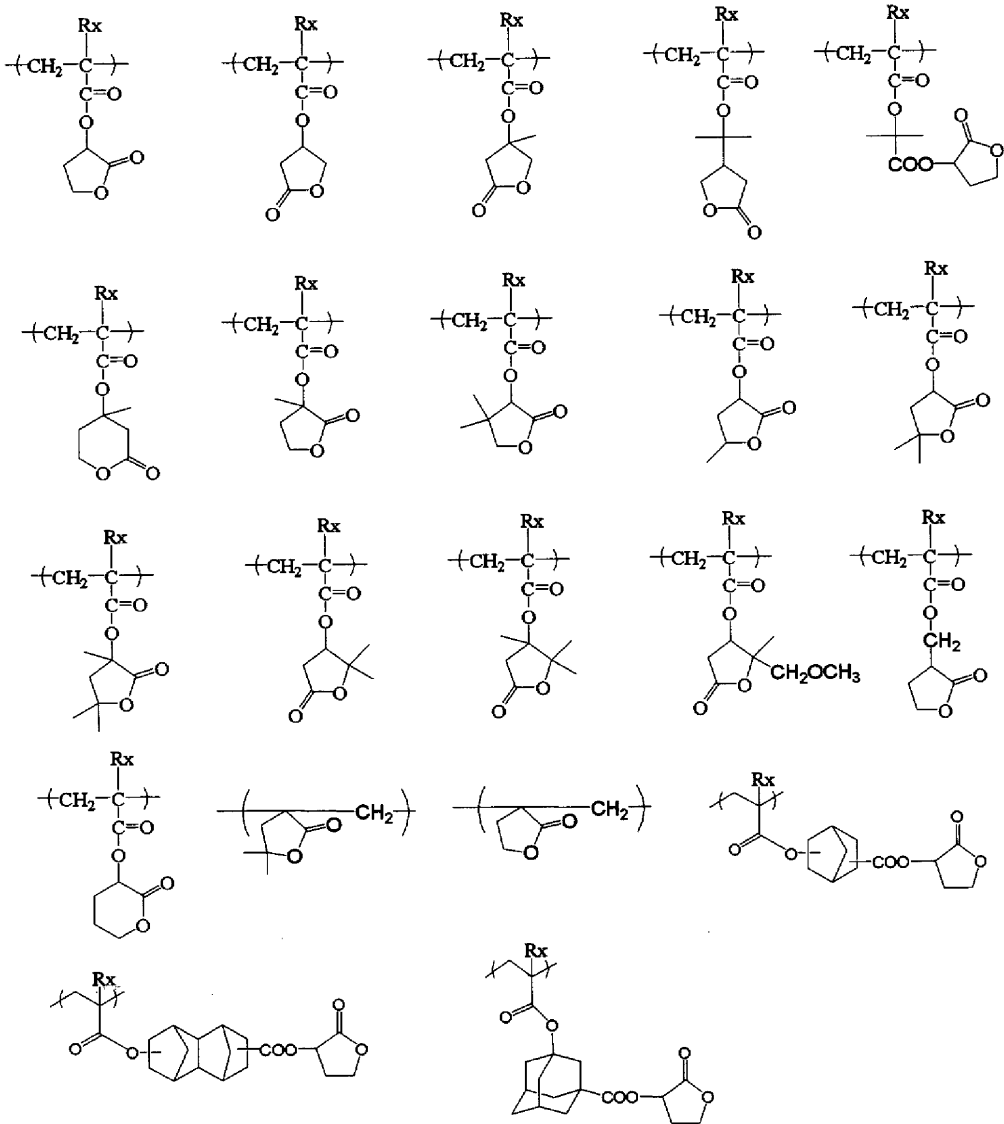
ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0197】

40

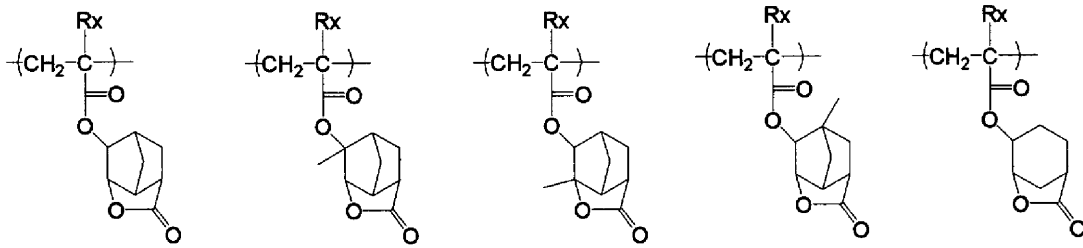
【化 3 1】

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

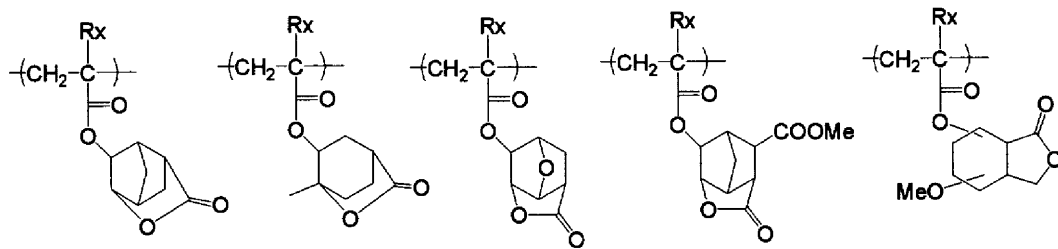
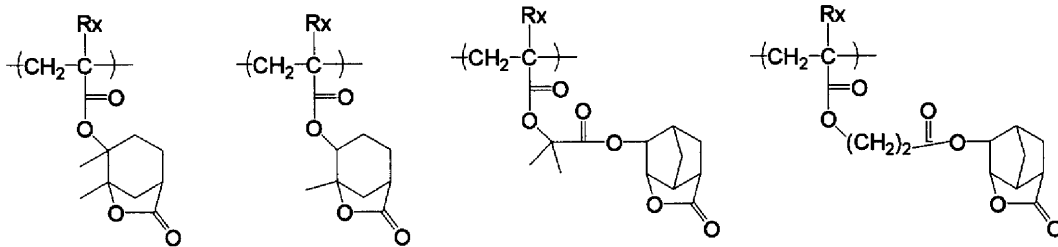


【 0 1 9 8 】

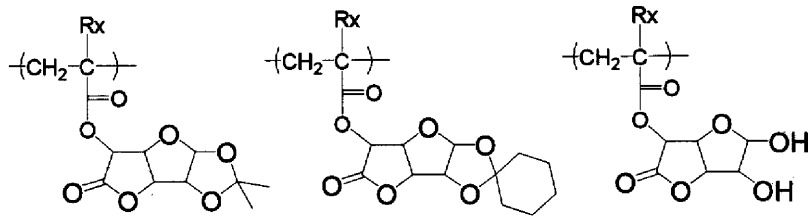
【化 3 2】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10



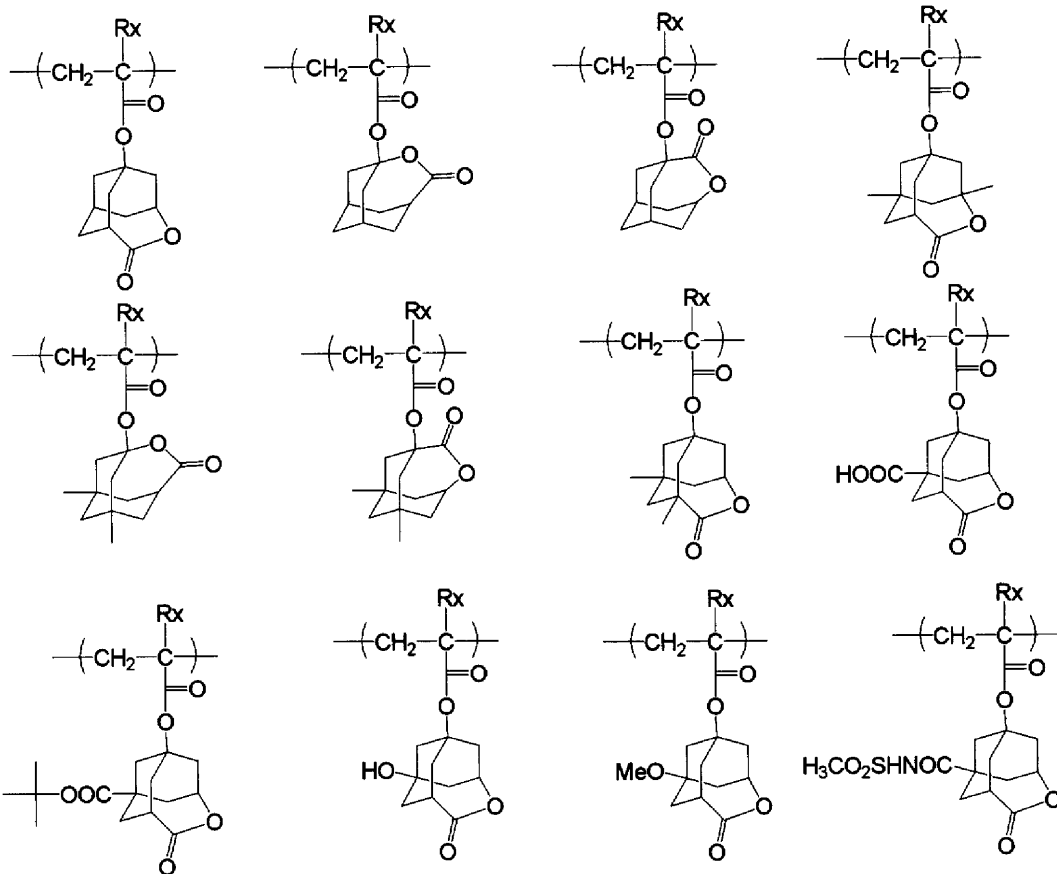
20



30

【 0 1 9 9 】

【化 3 3】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

20

【0200】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性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を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

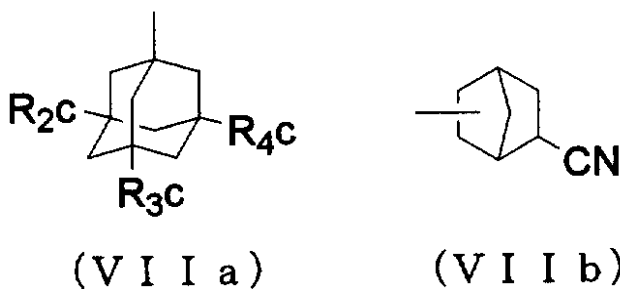
30

ここで、極性基としての水酸基は、アルコール性水酸基を形成する。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、例えば、下記一般式(VII a)又は(VII b)で表される構造を挙げることができる。

【0201】

【化 3 4】



40

【0202】

一般式(VII a)中、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り、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。

50

【0203】

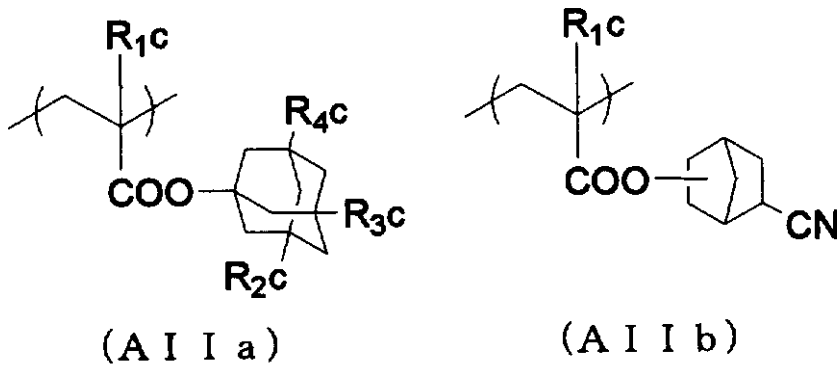
一般式(VII a)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0204】

一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有する繰り返し単位としては、前記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ の内の少なくとも1つが、上記一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有するもの(例えば-COOR₅のR₅が、一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII a)又は(AII b)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0205】

【化35】



10

20

【0206】

一般式(AII a)、(AII b)中、R_{1c}は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

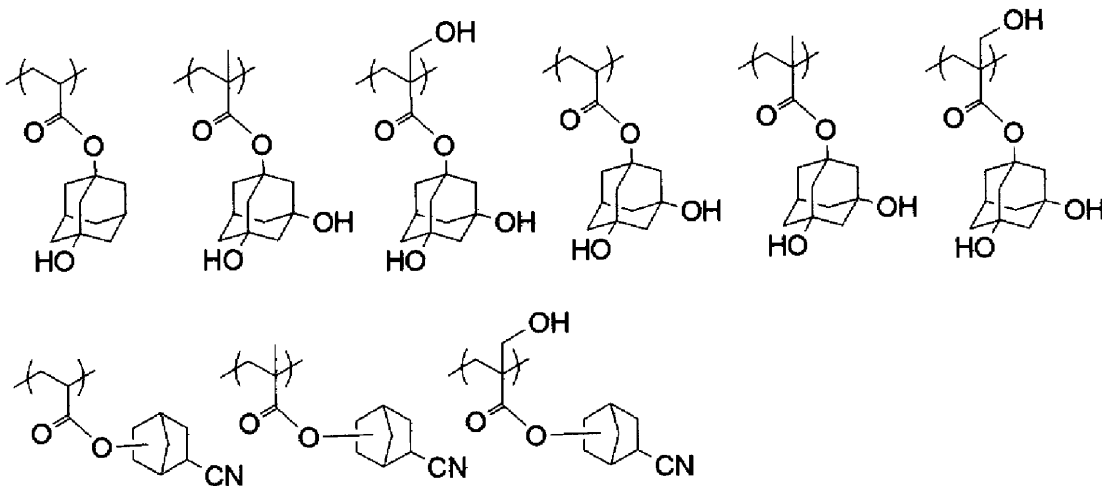
R_{2c}~R_{4c}は、一般式(VII a)に於けるR_{2c}~R_{4c}と同義である。

【0207】

一般式(AII a)又は(AII b)で表される極性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を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0208】

【化36】



40

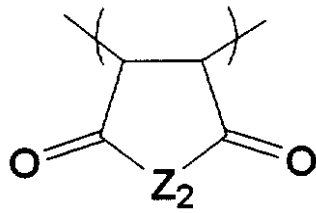
【0209】

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

【0210】

50

【化 3 7】



(VII I)

10

【0 2 1 1】

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

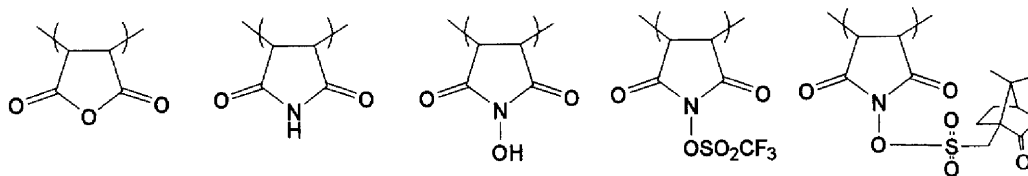
【0 2 1 2】

一般式 (VII I) で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明は、これらに限定されない。

【0 2 1 3】

【化 3 8】

20



【0 2 1 4】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、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好ましく、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。これを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。カルボキシル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カルボキシル基が結合している繰り返し単位、或いは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位のいずれも好ましく、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。最も好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

30

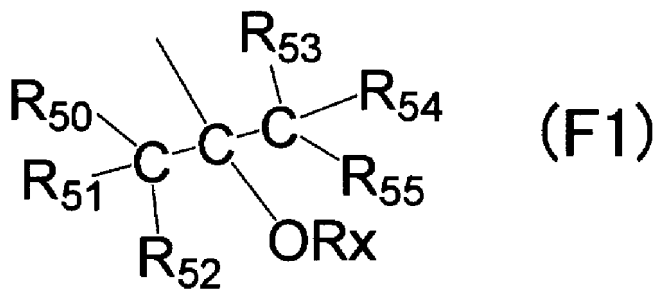
【0 2 1 5】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式 (F 1) で表される基を 1 ~ 3 個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

【0 2 1 6】

40

【化 3 9】



10

【0217】

一般式 (F1) 中、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ 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、 $\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ 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_x は、水素原子または有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）を表す。

【0218】

$\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

20

$\text{R}_{50} \sim \text{R}_{55}$ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

【0219】

R_x が表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、1-アルコキシエチル基が好ましい。

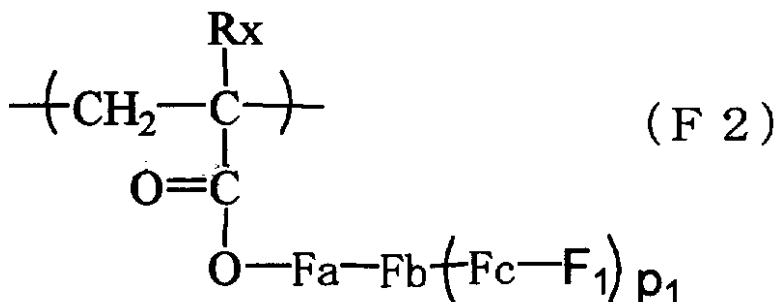
【0220】

一般式 (F1) で表される基を有する繰り返し単位として、好ましくは、下記一般式 (F2) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

30

【0221】

【化 4 0】



40

【0222】

一般式 (F2) 中、 R_x は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R_x 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。

F_a は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合である。

F_b は、単環または多環の環状炭化水素基を表す。

F_c は、単結合、直鎖または分岐のアルキレン基を表し、好ましくは単結合又はメチレン基である。

50

F₁ は、一般式 (F 1) で表される基を表す。

p₁ は、1 ~ 3 を表す。

【 0 2 2 3 】

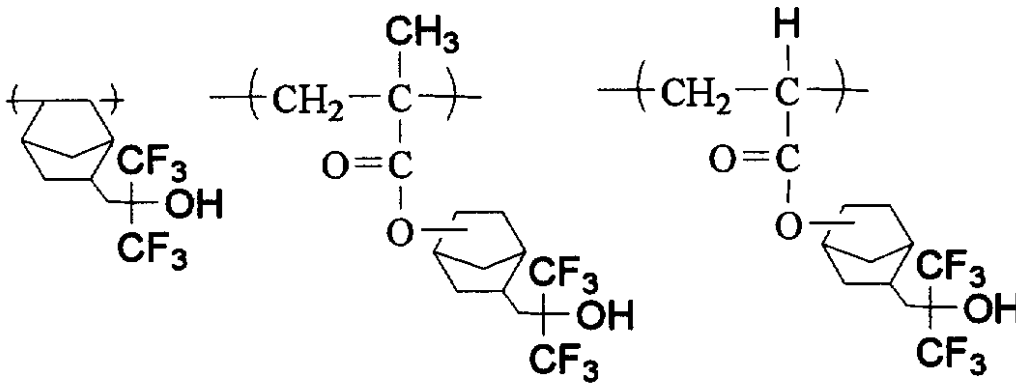
F_b に於ける環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基が好ましい。

【 0 2 2 4 】

以下、一般式 (F 1) の構造を有する繰り返し単位の具体例を示す。

【 0 2 2 5 】

【 化 4 1 】



10

20

【 0 2 2 6 】

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

【 0 2 2 7 】

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。

【 0 2 2 8 】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性 (ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜べり (親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

【 0 2 2 9 】

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。

【 0 2 3 0 】

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。

【 0 2 3 1 】

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

【 0 2 3 2 】

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

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有す

30

40

50

る繰り返し単位を含有するもの（側鎖型）。好ましくは（p I）～（p V）の構造を有する（メタ）アクリレートによる繰り返し単位を有するもの。

（2）一般式（I I - A B）で表される繰り返し単位を有するもの（主鎖型）。但し、（2）においては、例えば、更に以下のものが挙げられる。

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

【0233】

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

10

【0234】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式（p I）～（p V）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中25～70モル%が好ましく、より好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。

【0235】

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

【0236】

ラクトン基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10～70モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%、更に好ましくは25～60モル%である。

20

極性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の含有量は、全繰り返し構造単位中1～40モル%が好ましく、より好ましくは5～30モル%、更に好ましくは5～20モル%である。

【0237】

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

30

【0238】

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

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート、繰り返し単位のすべてがアクリレート、メタアクリレート/アクリレート混合のいずれのものでも用いることができるが、アクリレート繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。

40

【0239】

より好ましくは一般式（p I）～（p V）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を25～50%、上記ラクトン構造を有する繰り返し単位を25～50%、上記極性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を5～30%有する3元共重合ポリマー、または更に、カルボキシル基、あるいは一般式（F 1）で表される構造を有する繰り返し単位を5～20%有する4元共重合ポリマーである。

【0240】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶

50

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

10

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、さらに好ましくは50～100である。

20

【0241】

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

【0242】

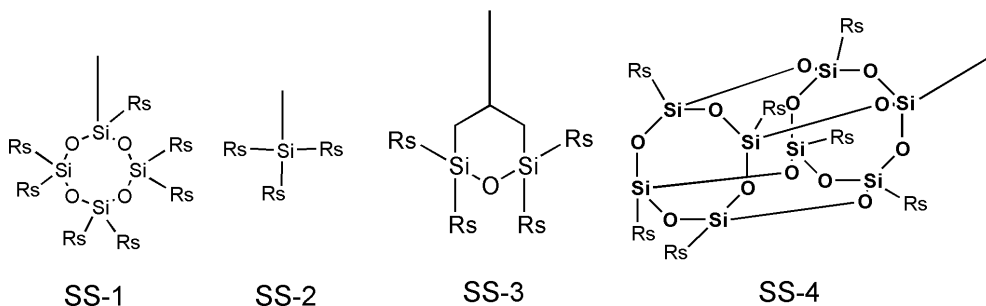
シリコン原子を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大する樹脂としては、シリコン原子を主鎖及び側鎖の少なくとも一方に有する樹脂を用いることができる。樹脂の側鎖にシロキサン構造を有する樹脂として、例えば、シリコン原子を側鎖に有するオレフィン系単量体、無水マレイン酸及び酸分解性基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸系単量体の共重合体を挙げることができる。

シリコン原子を有する樹脂としてはトリアルキルシリル構造、単環または多環の環状シロキサン構造を有する樹脂が好ましく、下記一般式(SS-1)～(SS-4)で表される構造を有する繰り返しを有する樹脂がより好ましく、一般式(SS-1)～(SS-4)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸エステル系繰り返し単位、ビニル系繰り返し単位またはアリル系繰り返し単位を有する樹脂がより好ましい。

30

【0243】

【化42】



40

【0244】

一般式(SS-1)～(SS-4)中、Rsは炭素数1～5のアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基である。

【0245】

シリコン原子を有する樹脂は、異なる2種類以上のシリコン原子を有する繰り返し単位

50

を有することが好ましく、より好ましくは (S a) シリコン原子を 1 ~ 4 個有する繰り返し単位と (S b) シリコン原子を 5 ~ 1 0 個有する繰り返し単位の両方を有する樹脂であり、更により好ましくは一般式 (S S - 1) ~ (S S - 3) で表される構造を有する少なくとも 1 種類の繰り返し単位と一般式 (S S - 4) で表される構造を有する繰り返し単位を有する樹脂である。

【 0 2 4 6 】

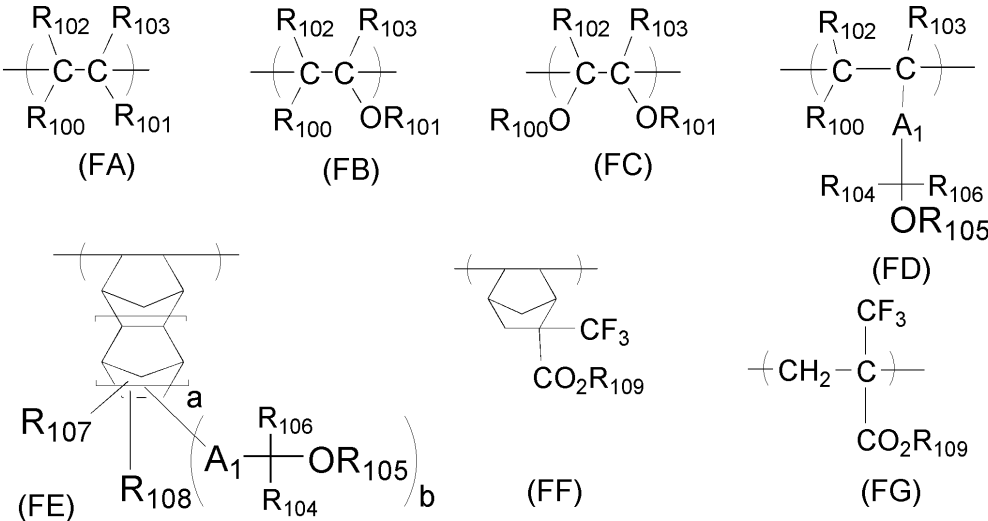
本発明のポジ型感光性組成物に F₂ エキシマレーザー光を照射する場合に、(B) 成分の樹脂は、ポリマー骨格の主鎖及び / 又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する樹脂 (以下、フッ素系酸分解性樹脂ともいう) が好ましく、さらに好ましくは 1 位がフッ素原子若しくはフロロアルキル基で置換された水酸基又は 1 位がフッ素原子若しくはフロロアルキル基で置換された水酸基を酸分解基で保護した基を有する樹脂であり、特に好ましくはヘキサフロロ - 2 - プロパノール構造又はヘキサフロロ - 2 - プロパノールの水酸基を酸分解基で保護した構造を有する樹脂である。フッ素原子を導入することで遠紫外光、特に F₂ (1 5 7 n m) 光に対する透明性を向上させることができる。

【 0 2 4 7 】

フッ素系酸分解性樹脂として、例えば、下記一般式 (F A) ~ (F G) で示される繰り返し単位を少なくとも 1 種類有する樹脂を好ましく挙げることができる。

【 0 2 4 8 】

【 化 4 3 】



【 0 2 4 9 】

前記一般式中、

R₁₀₀ ~ R₁₀₃ は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはアリアル基を表す。

R₁₀₄ および R₁₀₆ は、それぞれ、水素原子、フッ素原子またはアルキル基であり、R₁₀₄ および R₁₀₆ の少なくとも 1 方がフッ素原子またはフルオロアルキル基である。R₁₀₄ および R₁₀₆ は、好ましくは両方トリフルオロメチル基である。

R₁₀₅ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

A₁ は、単結合、2 価の連結基、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-OCO-、-COO-、または -CON(R₂₄)-、およびこれらのうちの複数を含む連結基である。R₂₄ は、水素原子またはアルキル基である。

R₁₀₇、R₁₀₈ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または酸の作用により分解する基である。

R₁₀₉ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は酸の作用により分解する基である。

10

20

30

40

50

b は、0、1 又は 2 である。

また、一般式 (FA) 及び (FC) における R_{100} と R_{101} は、フッ素で置換されていてよいアルキレン基 (炭素数 1 ~ 5) を介して環を形成していてもよい。

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

【0250】

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

10

【0251】

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

【0252】

20

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

【0253】

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

【0254】

30

アルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、iso - プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げる事ができる。

【0255】

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

【0256】

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

40

【0257】

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

【0258】

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

【0259】

アルケニレン基としては、好ましくはエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが挙げられる。

50

【0260】

シクロアルキレン基としては、好ましくはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

【0261】

アリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0262】

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

10

【0263】

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

【0264】

本発明のフッ素系酸分解性樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、例えば $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

20

【0265】

$R_{36} \sim R_{39}$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{01} 、 R_{02} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基（ビニル基、アリル基、プテニル基、シクロヘキセニル基等）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等）又はアリール基を表す。

【0266】

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

30

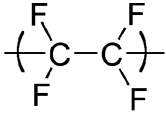
【0267】

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

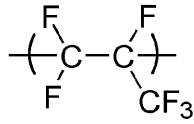
【0268】

40

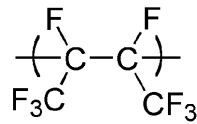
【化 4 4】



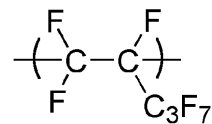
(F-1)



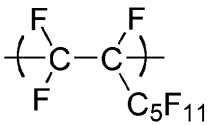
(F-2)



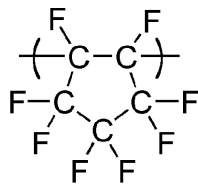
(F-3)



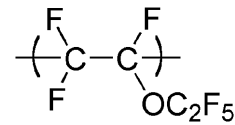
(F-4)



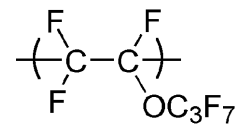
(F-5)



(F-6)

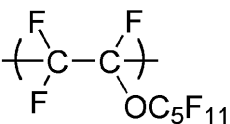


(F-7)

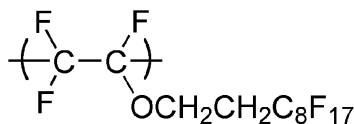


(F-8)

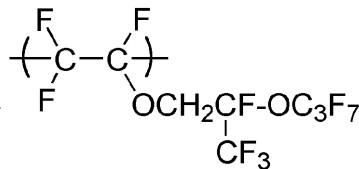
10



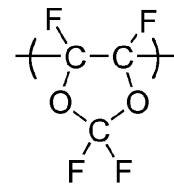
(F-9)



(F-10)

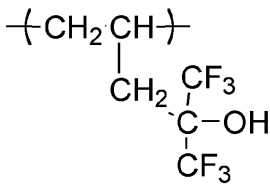


(F-11)

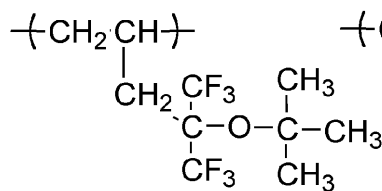


(F-12)

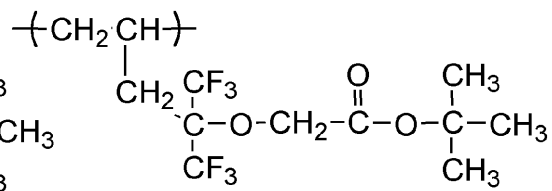
20



(F-13)

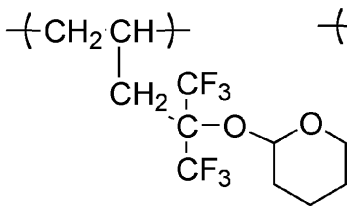


(F-14)

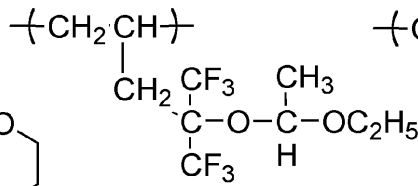


(F-15)

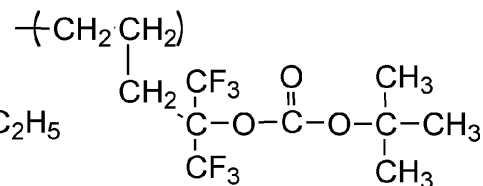
30



(F-16)

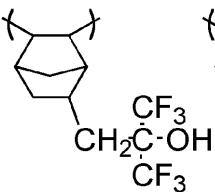


(F-17)

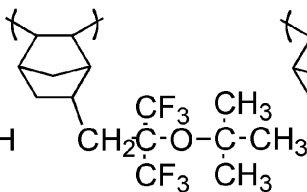


(F-18)

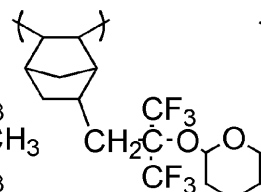
40



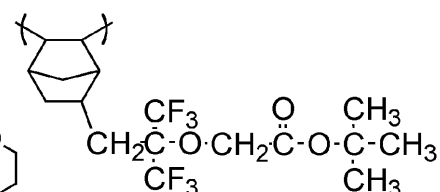
(F-19)



(F-20)



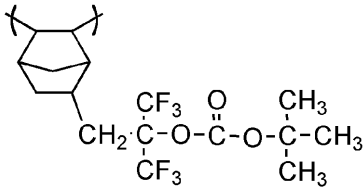
(F-21)



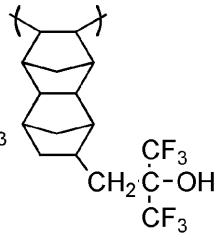
(F-22)

【 0 2 6 9 】

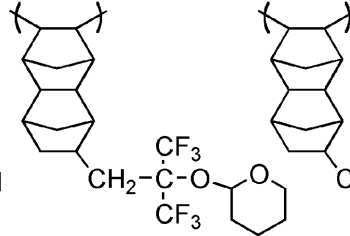
【化 4 5】



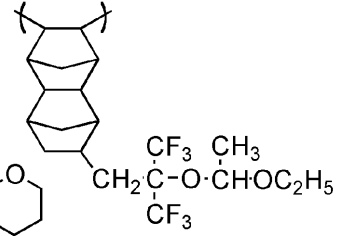
(F-23)



(F-24)

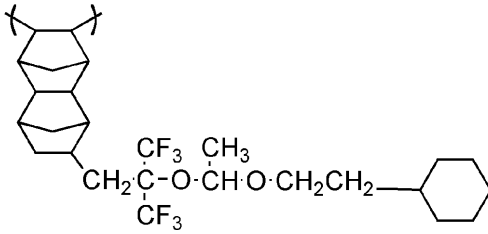


(F-25)

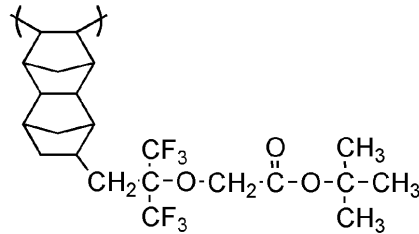


(F-26)

10

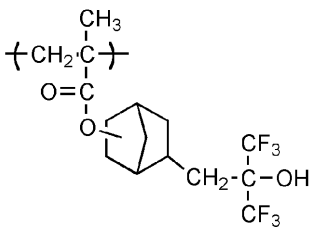


(F-27)

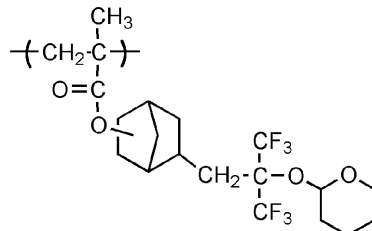


(F-28)

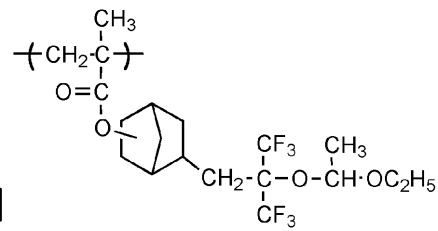
20



(F-29)

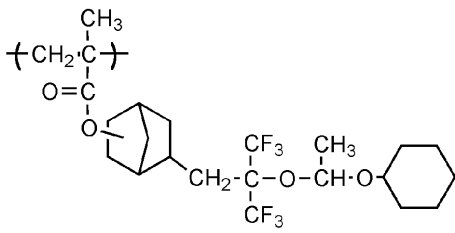


(F-30)

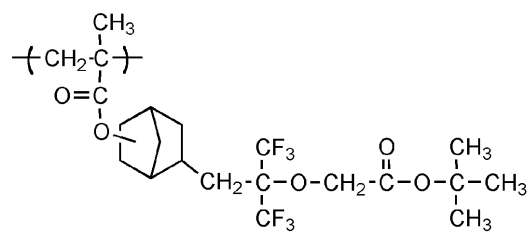


(F-31)

30

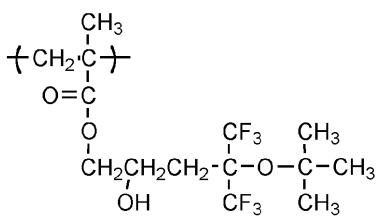


(F-32)

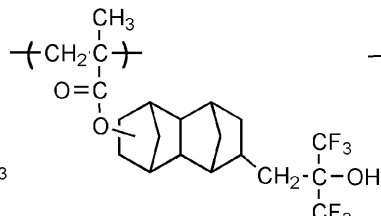


(F-33)

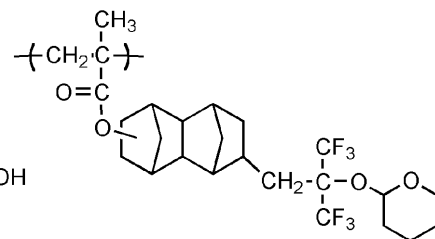
40



(F-34)



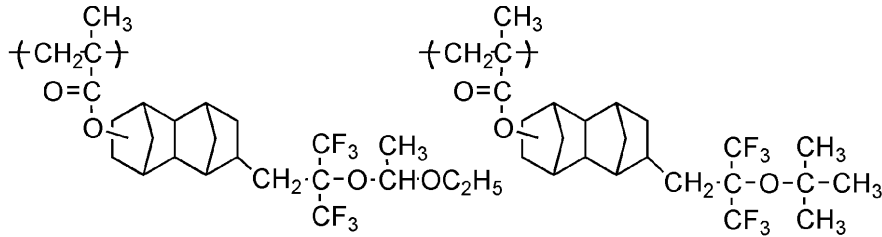
(F-35)



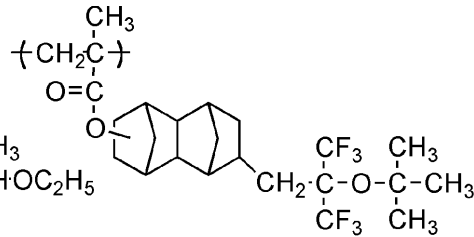
(F-36)

【 0 2 7 0 】

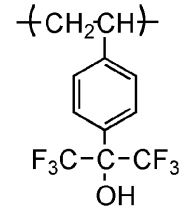
【化 4 6】



(F-37)

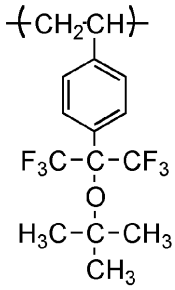


(F-38)

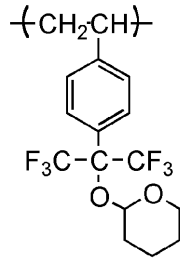


(F-39)

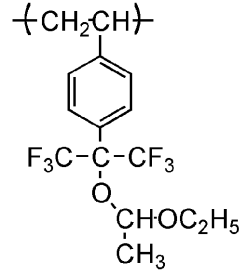
10



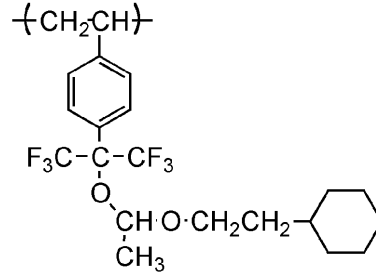
(F-40)



(F-41)

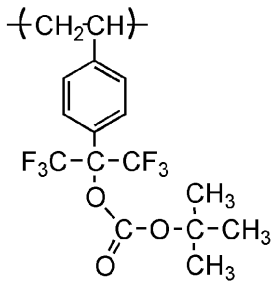


(F-42)

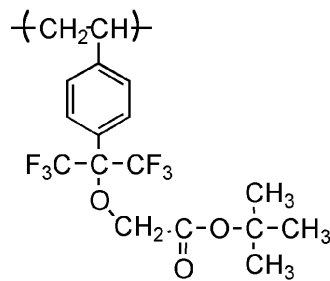


(F-43)

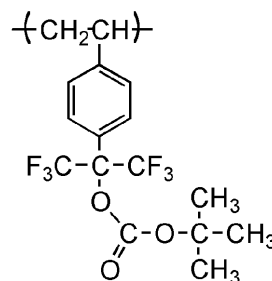
20



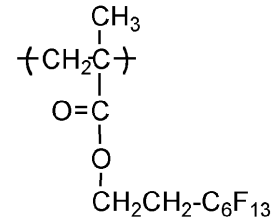
(F-44)



(F-45)

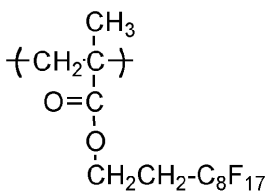


(F-46)

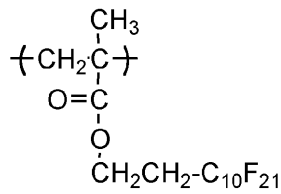


(F-47)

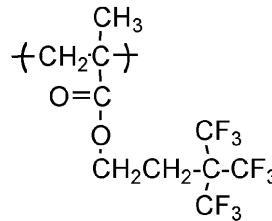
30



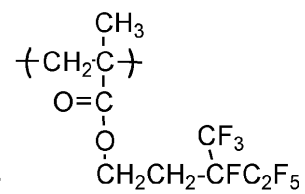
(F-48)



(F-49)



(F-50)

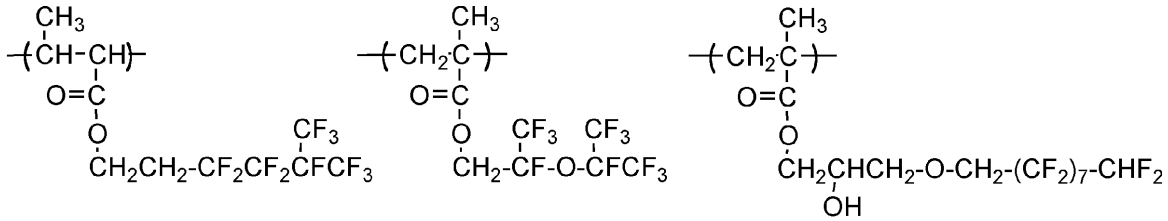


(F-51)

40

【 0 2 7 1 】

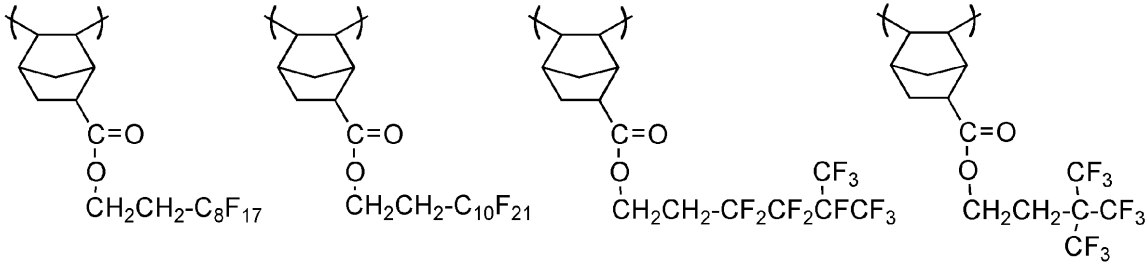
【化 4 7】



(F-52)

(F-53)

(F-54)



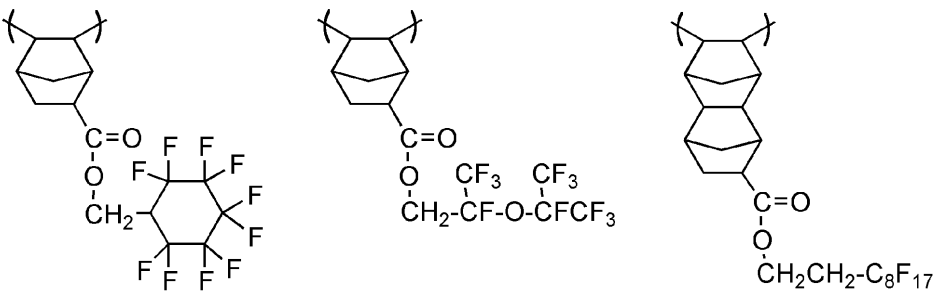
(F-55)

(F-56)

(F-57)

(F-58)

10

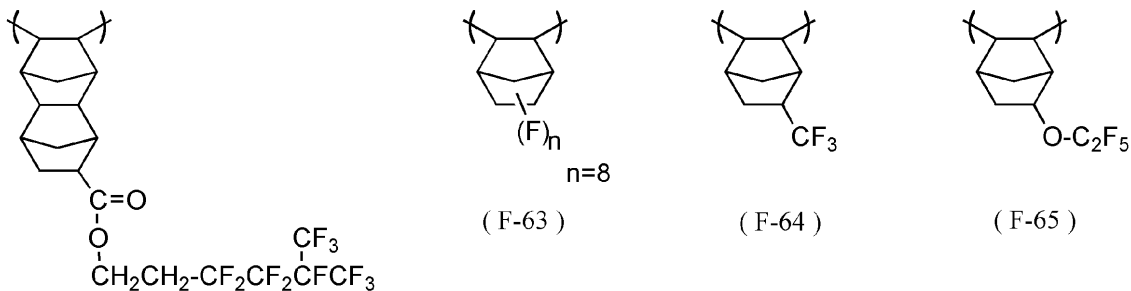


(F-59)

(F-60)

(F-61)

20



(F-62)

(F-63)

(F-64)

(F-65)

30

【0272】

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

40

【0273】

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

【0274】

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

50

【0275】

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

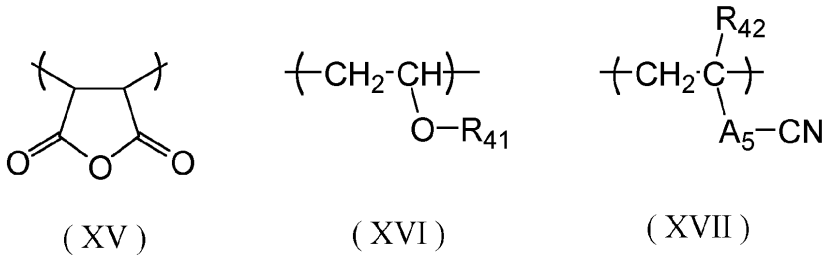
1) 前記一般式 (pI) ~ (pVI) 及び (II - AB) に示す脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位。具体的には前記 1 ~ 23 の繰り返し単位および [II - 1] ~ [II - 32] の繰り返し単位。好ましくは上記具体例 1 ~ 23 のうち R_x が CF₃ のものである。

2) 前記一般式 (Lc) 及び (V - 1) ~ (V - 5) に示すラクトン構造を有する繰り返し単位。具体的には先に例示した繰り返し単位、特に先に例示した一般式 (Lc)、(V - 1) ~ (V - 4) で表される基を有する繰り返し単位。

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

【0276】

【化48】



【0277】

式中、

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

R₄₂ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

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

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

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

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

【0278】

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

【0279】

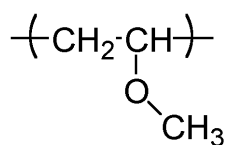
10

20

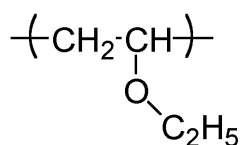
30

40

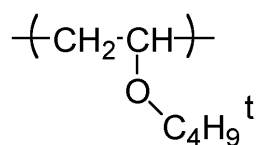
【化 4 9】



(C-1)

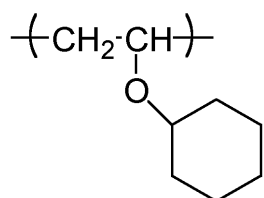


(C-2)

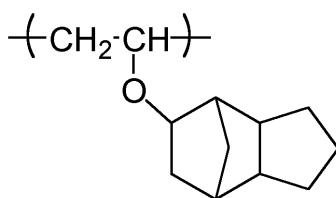


(C-3)

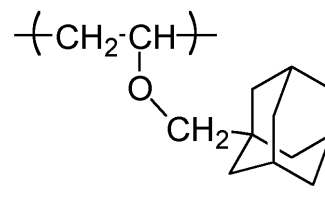
10



(C-4)

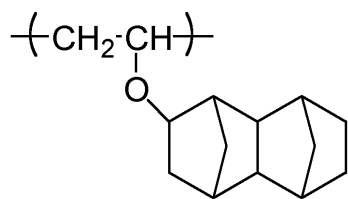


(C-5)

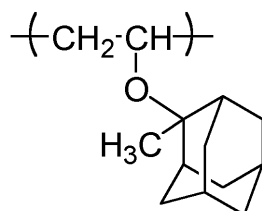


(C-6)

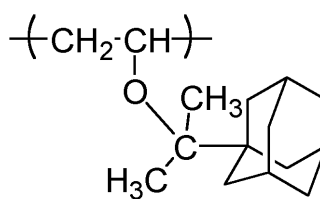
20



(C-7)

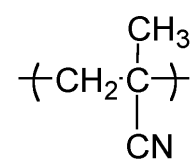


(C-8)

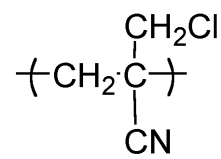


(C-9)

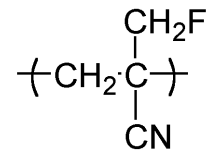
30



(C-10)

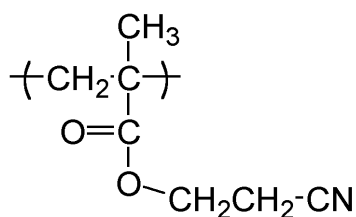


(C-11)

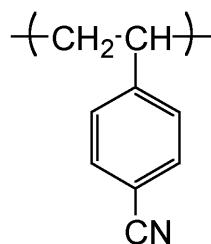


(C-12)

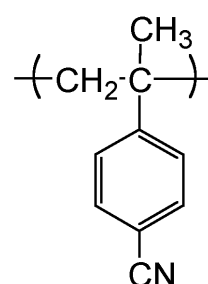
40



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【0280】

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

50

60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0281】

フッ素系酸分解性樹脂は、酸分解性基をいかなる繰り返し単位に含んでいてもよい。

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

【0282】

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

【0283】

(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2,000～200,000である。重量平均分子量を2,000以上とすることにより、耐熱性、ドライエッチング耐性を向上させることができ、また、重量平均分子量を200,000以下とすることにより、現像性を向上させることができ、且つ、粘度が低くなるために製膜性を向上させることができる。より好ましい分子量としては、5,000～50,000であり、更に好ましくは、7,000～30,000である。分子量を調整することにより、組成物の耐熱性、解像力、現像欠陥等を両立させることができる。(B)成分の樹脂の分散度(Mw/Mn)は、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.2～2.5であり、更により好ましくは1.2～1.6である。分散度を適宜の範囲に調整することでラインエッジラフネス性能を向上させることができる。

10

20

【0284】

本発明のポジ型感光性組成物において、本発明に係わる(B)成分の樹脂の組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.9質量%が好ましく、より好ましくは50～99質量%、更により好ましくは80～96質量%である。

【0285】

<アルカリ現像液に可溶性樹脂(C)>

以下、「(C)成分」あるいは「アルカリ可溶性樹脂」ともいう。

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

30

【0286】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のo-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0287】

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

50

【0288】

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

【0289】

また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは5000～100000である。

【0290】

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

【0291】

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

【0292】

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

【0293】

<酸の作用により上記アルカリ可溶性樹脂と架橋する酸架橋剤(D)>

以下、「(D)成分」或いは「架橋剤」ともいう。

本発明のネガ型感光性組成物には、架橋剤が使用される。

【0294】

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

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

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

(3)エポキシ基を有する化合物。

【0295】

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

【0296】

これらの架橋剤の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

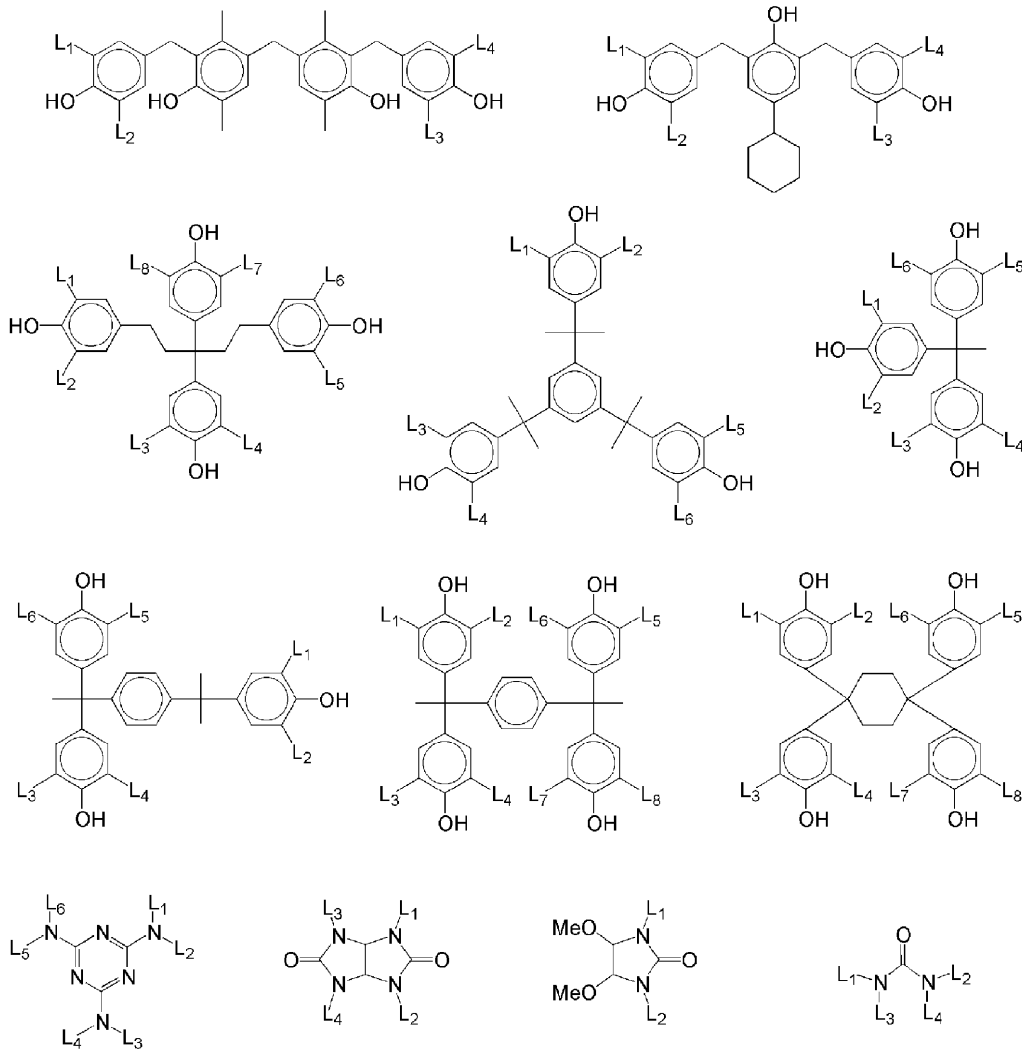
【0297】

10

20

30

【化50】



10

20

30

【0298】

式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1～6個のアルキル基を示す。

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

【0299】

<酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(E)>

以下、「(E)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう。

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

40

【0300】

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

50

【0301】

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

【0302】

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

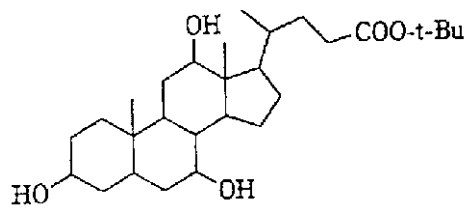
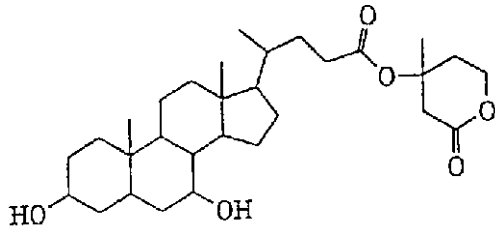
【0303】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

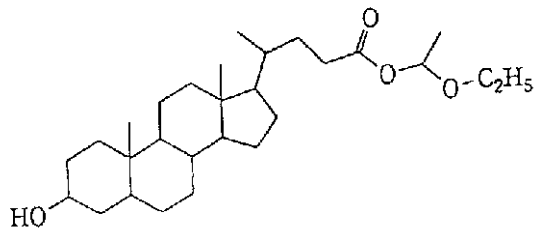
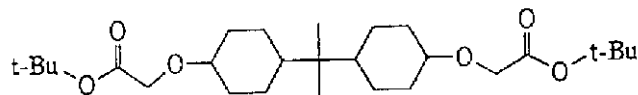
【0304】

【化51】

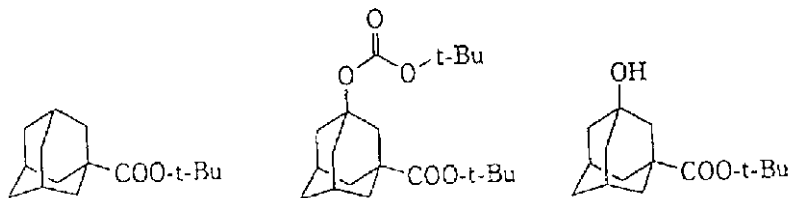
10



20



30



40

【0305】

<塩基性化合物(F)>

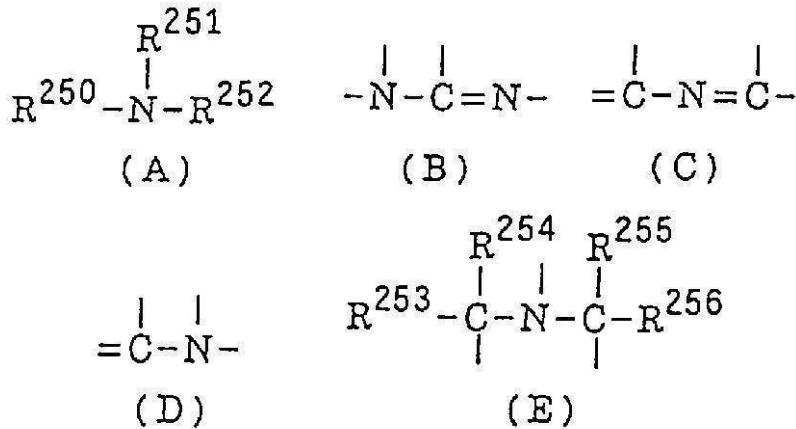
本発明の感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

【0306】

好ましい構造として、下記式(A)～(E)で示される構造を挙げることができる。

【0307】

【化 5 2】



10

【0308】

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

20

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。

【0309】

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

【0310】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、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、ジアザピシクロ構造、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體、水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアニリン誘導體等を挙げることができる。

30

【0311】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザピシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザピシクロ [2, 2, 2] オクタン、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、パーフロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (*n* - ブチル) アミン、トリ (*n* - オクチル) アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、*N,N* - ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び / 又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導體としては、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

40

50

リス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

【0312】

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

【0313】

<フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(G)>

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

【0314】

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

【0315】

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

【0316】

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

【0317】

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。

【0318】

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ても、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

10

20

30

40

50

(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) などと同時に共重合した 3 元系以上の共重合体でもよい。

【0319】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F 178、F - 470、F - 473、F - 475、F - 476、F - 472 (大日本インキ化学工業 (株) 製) を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシアルキレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシエチレン)) アクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシプロピレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシアルキレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシエチレン)) アクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシプロピレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体、などを挙げることができる。

10

【0320】

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

20

【0321】

<有機溶剤 (H) >

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

【0322】

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

30

【0323】

(I a) ケトン系溶剤

本発明において使用される溶剤として好ましくは、少なくとも 1 つのケトン構造を有する溶剤である。

ケトン構造を有する溶剤としては、鎖状ケトン溶剤、環状ケトン溶剤が挙げられ、合計炭素数 5 ~ 8 の化合物が塗布性が良好で好ましい。

鎖状ケトン溶剤としては、例えば、2 - ヘプタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられ、好ましくは 2 - ヘプタノンである。

40

環状ケトン溶剤としては、例えば、シクロペンタノン、3 - メチル - 2 - シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2 - 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、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、イソホロン等挙げられ、好ましくはシクロヘキサノン、シクロヘプタノンである。

【0324】

溶剤はケトン構造を有する溶剤単独、もしくは他の溶剤との混合溶剤として用いることが好ましい。混合する溶剤 (併用溶剤) としてはプロピ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、乳酸アルキル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、アルコキシプロピオン酸アルキル、ラクトン化合物等を挙げることができる。

50

プロピ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アセテート等を挙げることができる。

乳酸アルキルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル等を挙げることができる。

プロピ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等を挙げることができる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

ラクトン化合物としては、例えば、 ϵ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

【0325】

好ましい併用溶剤としては、プロピ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、乳酸アルキル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを挙げることができる。より好ましい併用溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを挙げることができる。

【0326】

ケトン系溶剤と併用溶剤とを混合することにより、基板密着性、現像性、DOF等が改善される。

ケトン系溶剤と上記併用溶剤の比率（質量比）は、好ましくは10/90～95/5、より好ましくは20/80～80/20、更に好ましくは30/70～70/30である。

【0327】

また、膜厚均一性や現像欠陥性能を高める観点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の沸点200以上の高沸点溶剤を混合してもよい。

これら高沸点溶剤の添加量は、全溶剤中の通常0.1～15質量%であり、好ましくは0.5～10質量%であり、更に好ましくは1～5質量%である。

【0328】

本発明に於いては、溶剤を単独に用いて、好ましくは2種類以上の溶剤を用いて、固形分濃度として、通常3～25質量%、好ましくは5～22質量%、より好ましくは5～15質量%の感光性組成物を調製する。

【0329】

<その他の添加剤（I）>

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

【0330】

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

【0331】

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

【0332】

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

10

20

30

40

50

【0333】

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。

【0334】

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

10

【0335】

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

【0336】

<パターン形成方法(J)>

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

【0337】

例えば、感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、感光性膜を形成する。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。

20

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

活性光線又は放射線の照射時に感光性膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体を満たして露光(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。

【0338】

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

30

【0339】

(液浸露光)

本発明の感光性組成物を液浸露光する場合に、感光性組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30~250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30~100nmで使用されることが好ましい。感光性組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

40

感光性組成物中の全固形分濃度は、一般的には1~10質量%、より好ましくは1~8質量%、さらに好ましくは1.0~6.0質量%である。

【0340】

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

すなわち、感光性組成物を、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により、任意の厚み(通常30~500nm)で塗布する。塗布後、必要に応じて、液浸水にてレジスト膜を洗浄する。洗浄時間は通常5秒~5分である。

50

続いて、スピンまたはベークにより塗布された感光性組成物を乾燥し、感光性膜（以降、レジスト膜ともいう）を形成後、パターン形成のためマスクなどを通し、液浸水を介して露光（液浸露光）する。たとえば、レジスト膜と光学レンズの間を液浸液で満たした状態で露光する。露光量は適宜設定できるが、通常 $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ である。露光後、必要に応じて、レジスト膜を液浸水で洗浄する。時間は通常 5 秒～5 分である。続いて、好ましくはスピンまたはノックベークを行い、現像、リンスを行い、良好なパターンを得る。上記ベークを行うことが好ましく、ベーク温度は、通常 $30 \sim 300$ である。前述した PED の点から、露光からベーク工程までの時間は短いほうがよい。

ここで露光光としては、好ましくは 250 nm 以下、より好ましくは 220 nm 以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（ 248 nm ）、ArFエキシマレーザー（ 193 nm ）、 F_2 エキシマレーザー（ 157 nm ）、X線等が挙げられる。

尚、レジストを液浸露光に適用したときに見られる性能上の変化は、レジスト表面が液浸液に接触することに由来しているものと考えられる。

【0341】

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。

【0342】

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が見られる。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。

【0343】

水の電気抵抗は、 18.3 MQcm 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（ D_2O ）を用いてもよい。

【0344】

本発明の感光性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 193 nm 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、 193 nm 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。

10

20

30

40

50

【0345】

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。露光光源が、ArFエキシマレーザー（波長：193nm）の場合においては、液浸液として水を用いることが好ましいため、ArF液浸露光用トップコートは、水の屈折率（1.44）に近いことが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0346】

液浸液として有機溶剤を用いる場合においては、トップコートは水溶性のものを用いることが好ましい。

【0347】

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

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【実施例1】

【0348】

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。

【0349】

<化合物(A1)> (1)2,6-ジ t 布チルベンゼンスルホン酸の合成

1,3,5-トリ t 布チルベンゼン 5gをメチレンクロリド30mlに溶解し、トリアイス-アセトンにより内温を-40以下にした。そこに内温を-20以下に保ちながら、クロロスルホン酸1.42mlをゆっくり滴下した。-20で2時間攪拌後、徐々に室温まで昇温し、更に2時間攪拌した。析出してきた結晶をろ取り、メチレンクロリドで洗い、2,6-ジ t 布チルベンゼンスルホン酸を3.0g得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) 1.30(s, 18H), 7.57(t, 1H), 7.70(d, 2H)

【0350】

(2)トリフェニルスルホニウム2,6-ジ t 布チルベンゼンスルホン酸塩(A1)の合成

トリフェニルスルホニウムブロミド2.5gをメタノール50mlに溶解し、酢酸銀1.2gを添加した。室温で2時間攪拌後、ろ過し、母液に2,6-ジ t 布チルベンゼンスルホン酸を2.0g添加した。室温で30分攪拌後、溶媒を減圧溜去した。残渣をクロロホルムに溶解し、水で分液を行う。クロロホルム層を減圧溜去することでトリフェニルスルホニウム2,6-ジ t 布チルベンゼンスルホン酸塩3.1gを得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) 1.27(s, 18H), 7.36(t, 1H), 7.63(t, 6H), 7.69(t, 3H), 7.82(m, 8H)

10

20

30

40

50

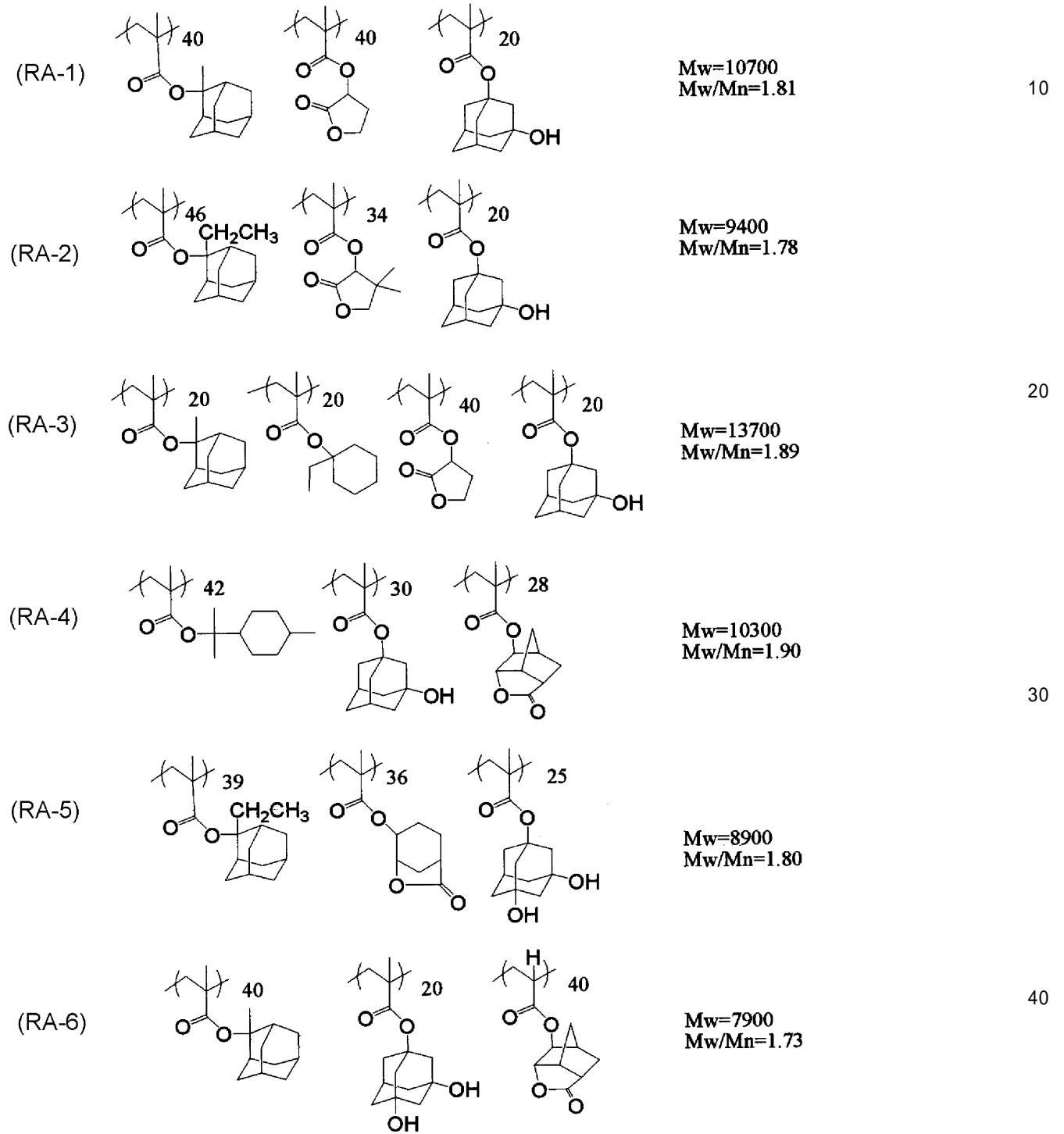
【 0 3 5 1 】

< 樹脂 (B) >

実施例に用いた、樹脂 (B) の構造及び分子量、分散度を示す。尚、繰り返し単位の右側の数字は、モル比を表す。以下、同様とする。

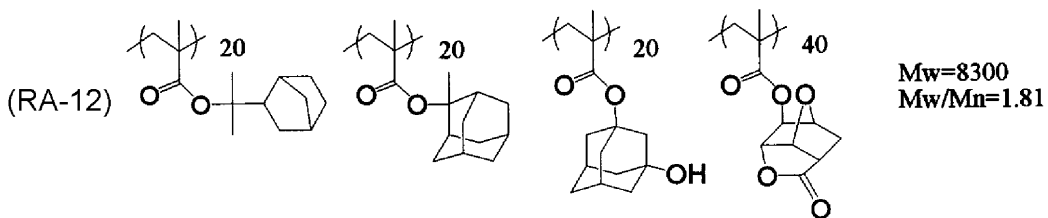
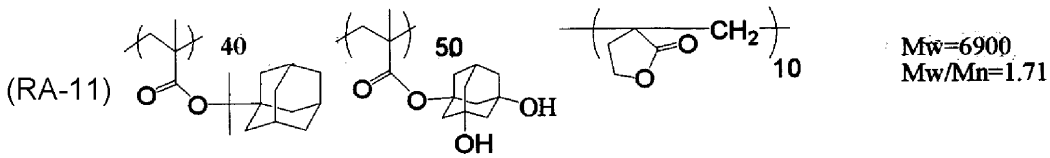
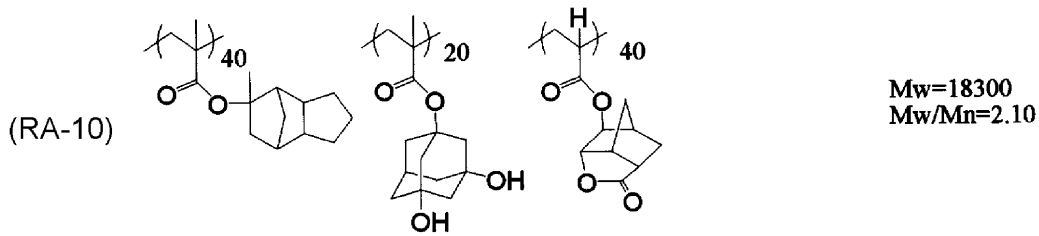
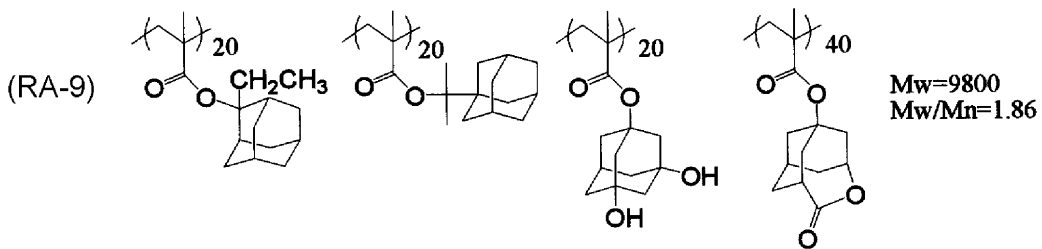
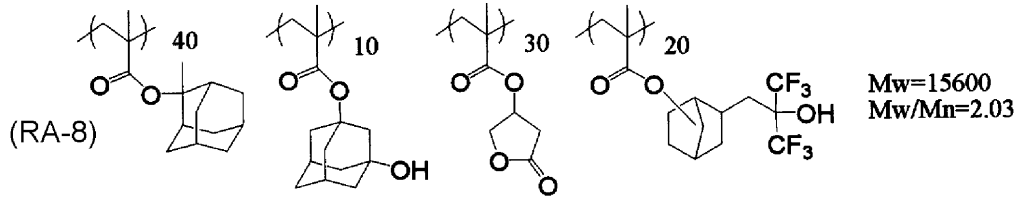
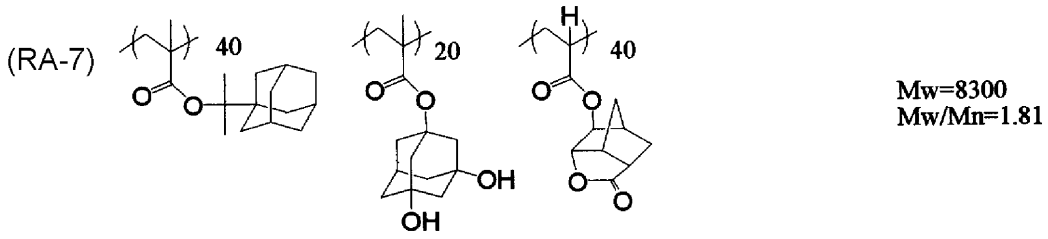
【 0 3 5 2 】

【 化 5 3 】



【 0 3 5 3 】

【化 5 4】



【 0 3 5 4】

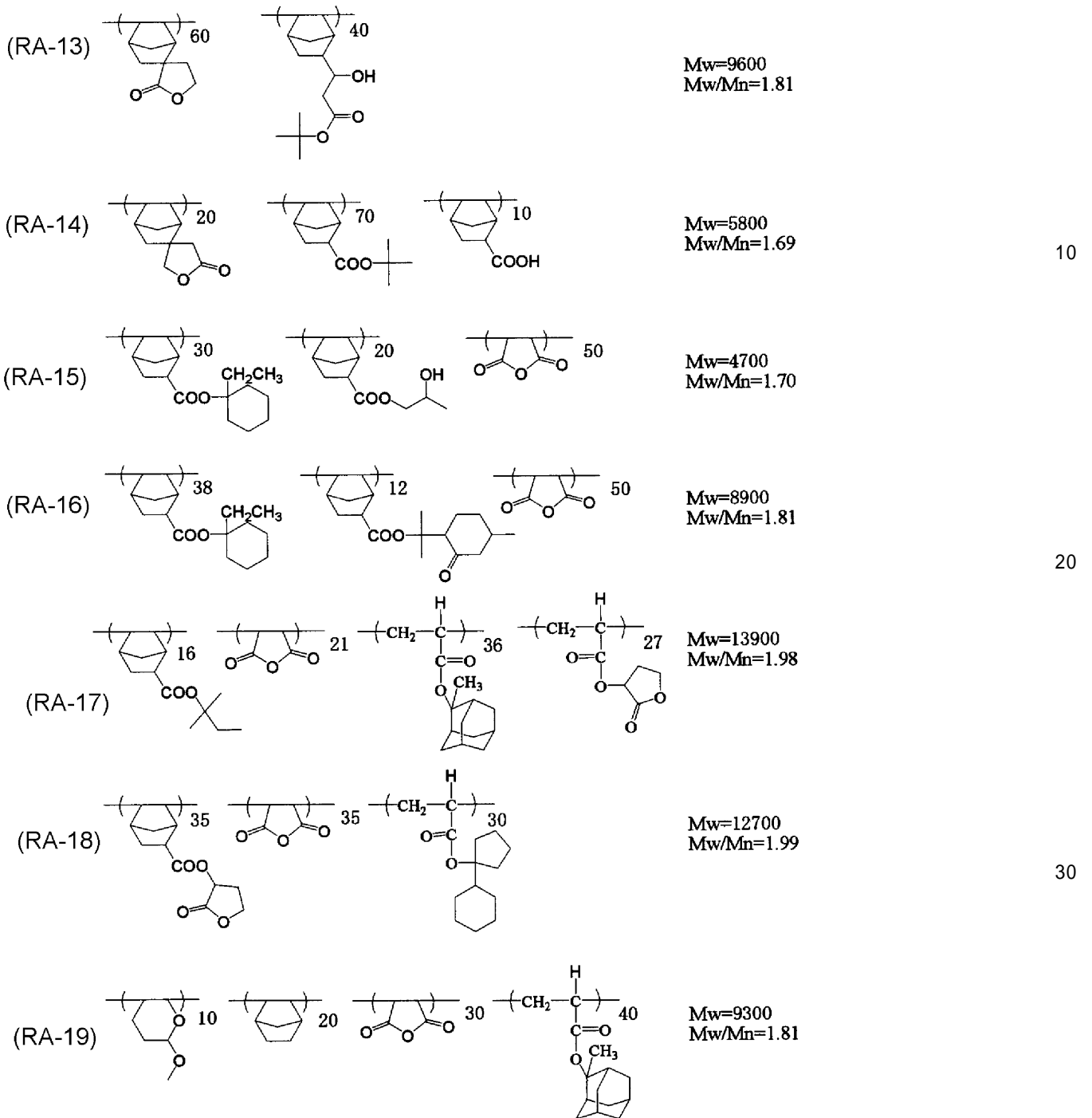
10

20

30

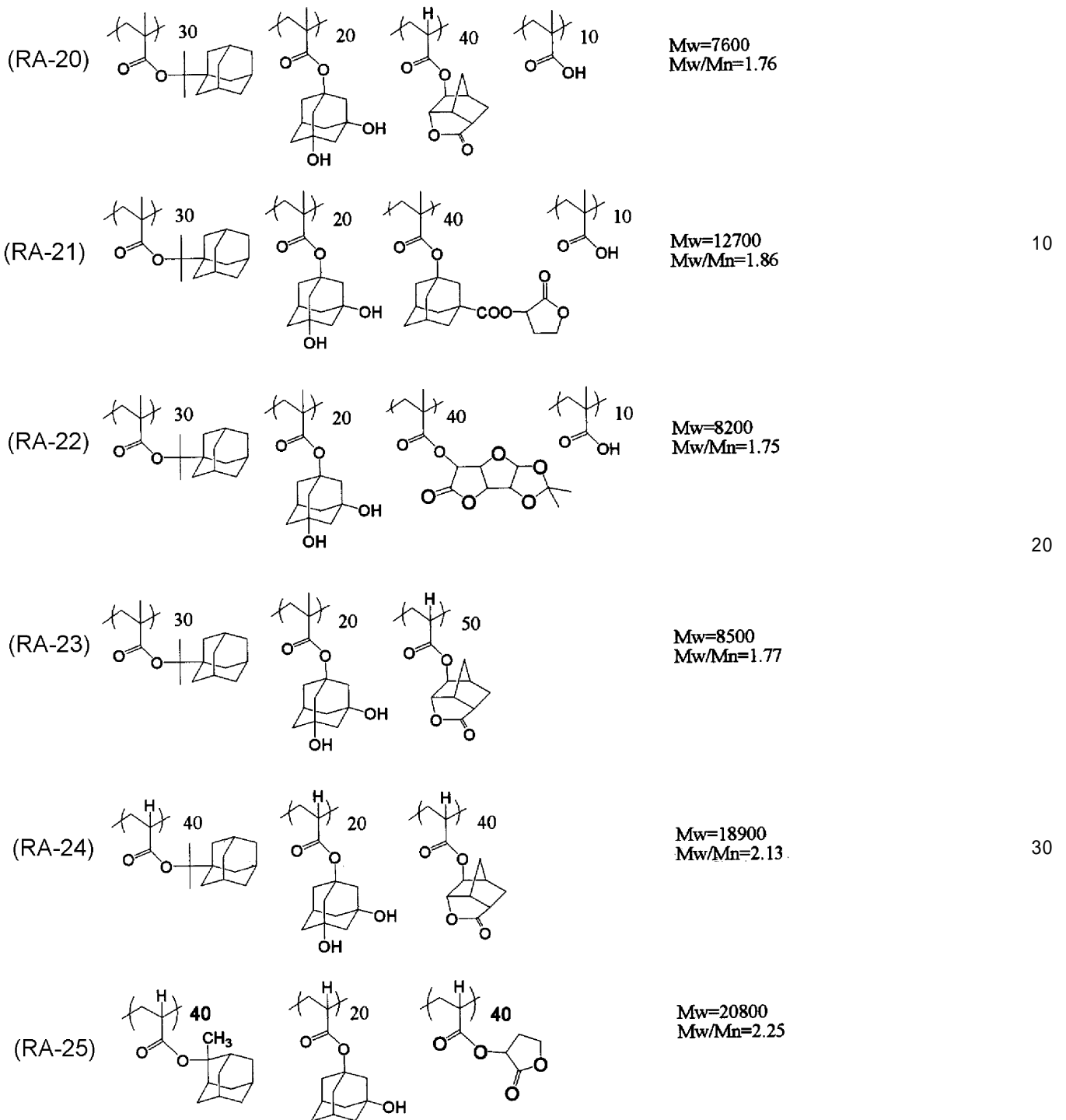
40

【化 5 5】



【 0 3 5 5 】

【化 5 6】



【 0 3 5 6 】

〔実施例 1 ~ 8 及び比較例 1〕

<レジスト調製>

下記表 1 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 12 質量%の溶液を調製し、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表 1 に示した。

【 0 3 5 7 】

<レジスト評価>

スピナーにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワ

ーサイエンス社製反射防止膜 DUV - 42 を 600 オングストローム均一に塗布し、100 で 90 秒間ホットプレート上で乾燥した後、190 で 240 秒間加熱乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト溶液をスピンコーターで塗布し 120 で 90 秒間乾燥を行い、0.25 μm のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、マスクを通して ArF エキシマレーザーステッパー (ISI 社製 NA = 0.6) で露光し、露光後直ぐに 120 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを得た。

【0358】

〔感度、解像度 ()〕

露光量を 10 ~ 40 mJ/cm^2 の範囲で 0.5 mJ づつ変えながら面露光を行い、さらに 110 で、90 秒間ベークした。その後 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。

この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (値) を算出した。 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

【0359】

〔ラインエッジラフネス (LER)〕

上記の感度を示す照射量における 150 nm ラインパターンの長さ方向 50 μm における任意の 30 点について、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S - 9220) を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3 を算出した。

【0360】

10

20

【表 1】

	組成						評価			
	(A) 酸発生剤 (g)	併用酸発生剤 (g)	(B) 樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	(D) 界面活性剤	(E) 溶剤 (質量比)	感度 (mJ/cm ²)	γ 値	LER (nm)	
実施例	1	A-1 (0.3)		RA-20	C-1 (0.02)	W-1	A1 / B1 (60 / 40)	12.3	6.5	3.6
	2	A-2 (0.3)		RA-23	C-3 (0.03)	W-2	A2 / B2 (60 / 40)	11.8	6.8	3.4
	3	A-3 (0.4)	Z-37 (0.05)	RA-9	C-4 (0.03)	W-1	A3 / B1 (80 / 20)	11.5	6.7	3.3
	4	A-4 (0.2)		RA-24	C-6 (0.02)	W-3	A4 / B1 (50 / 50)	9.3	7.8	2.9
	5	A-7 (0.4)	Z-29 (0.05)	RA-25	C-7 (0.02)	W-1	A1 / B1 (60 / 40)	10.2	7.0	3.1
	6	A-19 (0.3)	Z-18 (0.20)	RA-8	C-2 (0.04)	W-3	A2 / B2 (60 / 40)	10.3	7.2	3.2
比較例	1	A'-1 (0.3)		RA-20	C-1 (0.02)	W-1	A1 / B1 (60 / 40)	20.3	4.8	8.2

表 1 ArFポジ露光

【0361】

各成分についての記号は、以下のとおりである。

10

20

30

40

50

〔酸発生剤〕

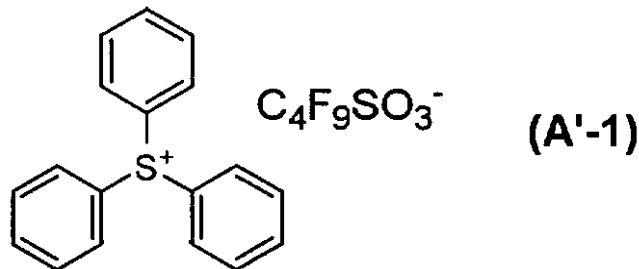
酸発生剤は、先に例示したものである。

【0362】

比較例で使用されている酸発生剤(A'-1)は、下記の化合物である。

【0363】

【化57】



10

【0364】

〔塩基性化合物〕

C - 1 : 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール

C - 2 : トリフェニルスルホニウムアセテート

C - 3 : N - ヒドロキシエチルピペリジン

C - 4 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

C - 5 : ジシクロヘキシルメチルアミン

C - 6 : トリベンチルアミン

C - 7 : ヒドロキシアンチピリン

C - 8 : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

C - 9 : トリス(メトキシエトキシエチル)アミン

C - 10 : N - フェニルジエタノールアミン

C - 11 : トリオクチルアミン

C - 12 : 1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

20

30

【0365】

〔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)

【0366】

〔溶剤〕

A 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

A 2 : 2 - ヘプタノン

A 3 : シクロヘキサノン

A 4 : - ブチロラクトン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

B 2 : 乳酸エチル

40

【0367】

表1の結果から、ArF露光において本発明の感光性組成物は、感度、値、パターンプロファイルに優れていることが明らかである。

【0368】

50

[液浸露光評価]

< レジスト調製 >

表 1 に示す実施例 1 ~ 8 の成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 8 質量% の溶液を調製し、これを 0.1 μm の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下記の方法で評価した。

< 解像性評価 >

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したレジスト組成物を塗布し、120 で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。こうして得られたウエハーを液浸液としては純水を使用し、2 光束干渉露光を行った (ウェット露光)。尚、2 光束干渉露光 (ウェット) では、図 1 に示すように、レーザー 1、絞り 2、シャッター 3、3 枚の反射ミラー 4, 5, 6、集光レンズ 7 を使用し、プリズム 8、液浸液 (純水) 9 を介して反射防止膜及びレジスト膜を有するウエハー 10 に露光を行った。レーザー 1 の波長は、193 nm を用い、65 nm のラインアンドスペースパターン 8 を形成するプリズムを使用した。露光直後に 120 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (2.38 質量%) で 60 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して得たレジストパターンについて走査型電子顕微鏡 (日立製 S-9260) を用い、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。

実施例 1~8 の組成物は、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た。

【 0369 】

[実施例 9 ~ 14 及び比較例 2] (1) 下層レジスト層の形成

6 インチシリコンウエハーに FHi-028DD レジスト (富士フィルムオーリン社製 i 線用レジスト) を東京エレクトロン社製スピンコーター Mark 8 を用い塗布し、90 で、90 秒間ベークし、膜厚 0.55 μm の均一膜を得た。

これを更に 200 で、3 分間加熱し、膜厚 0.40 μm の下層レジスト層を形成させた。

【 0370 】

(2) 上層レジスト層の形成

下記表 2 に示す成分を溶剤に溶解させ、固形分濃度 11 質量% の溶液を調製し、口径 0.1 μm のメンブレンフィルターで精密ろ過して上層レジスト組成物を調製した。

下層レジスト層の上に上層レジスト組成物を同様に塗布し、130 で、90 秒間加熱して、膜厚 0.20 μm の上層レジスト層を形成させた。

【 0371 】

表 2 に於ける樹脂 (SI-1) ~ (SI-5) は、下記の通りである。

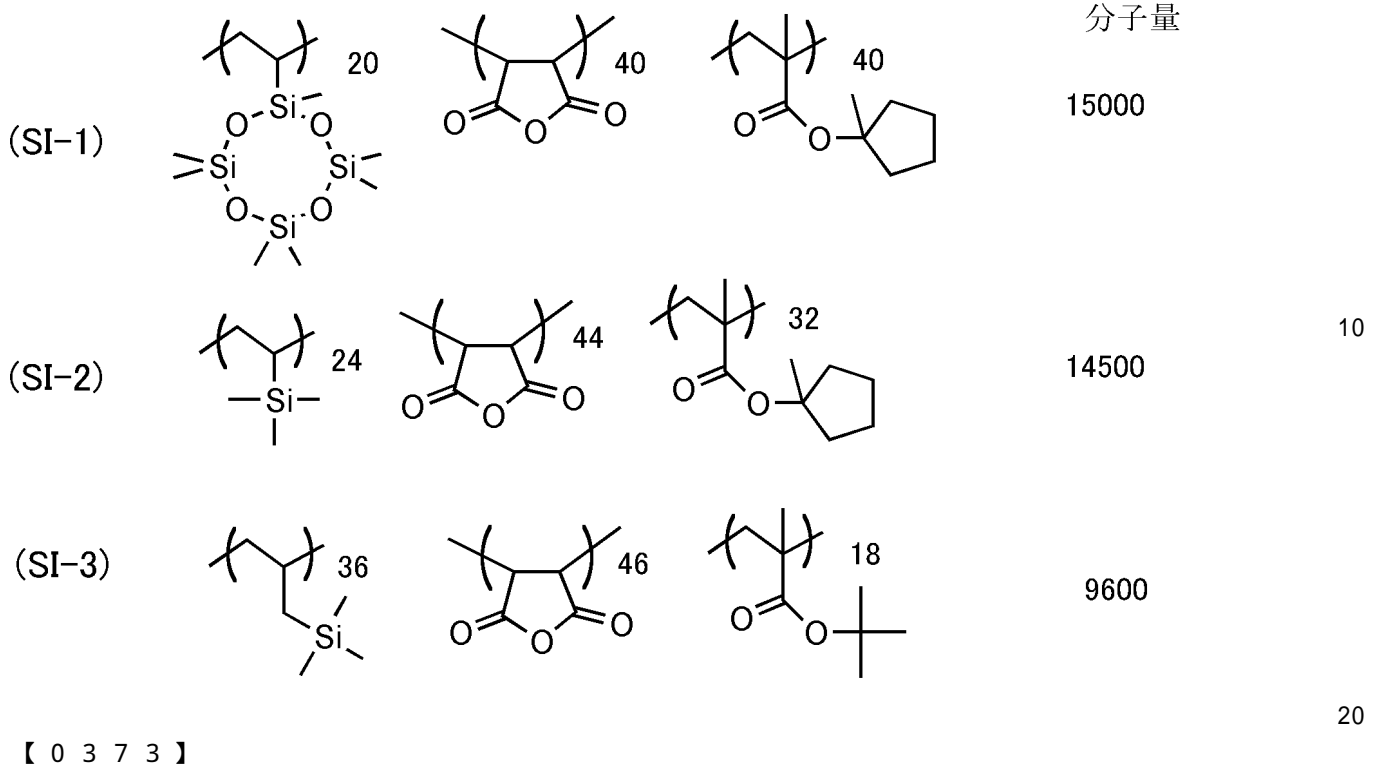
【 0372 】

10

20

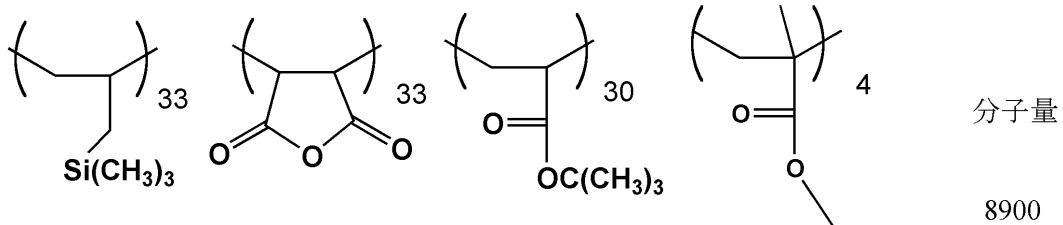
30

【化 5 8】

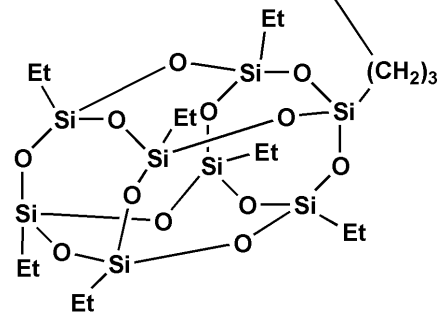


【 0 3 7 3 】

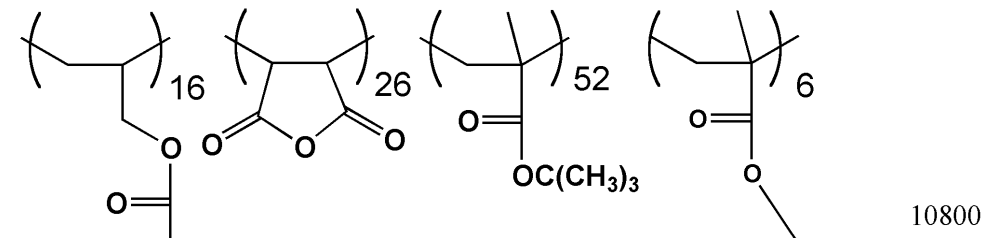
【化59】



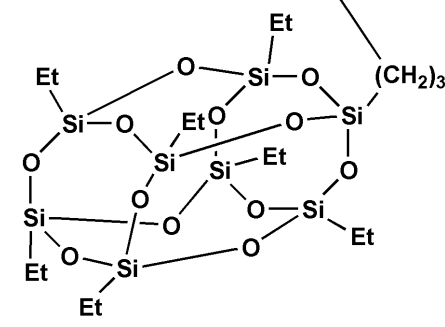
(SI-4)



10



(SI-5)



30

【0374】

(3) レジスト評価

こうして得られたウェハーに、ISI社製ArFエキシマステッパー9300に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。

次いで、120 で、90秒間加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38質量%)で60秒間現像し、蒸留水でリンスし、乾燥して上層パターンを形成させ、実施例1(ArFポジ露光)と同様に評価した。

結果を表2に示した。

【0375】

40

【表 2】

	組成						評価		
	(A) 酸発生剤 (g)	併用酸発生剤 (g)	(B) 樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	(D) 界面活性剤	(E) 溶剤 (質量比)	感度 (mJ/cm ²)	γ 値	LBR (nm)
7	A-1 (0.3)		SI1	C-1 (0.02)	W-1	A1 / A3 (60 / 40)	18.6	6.1	6.6
8	A-2 (0.2)	Z-12 (0.1)	SI1	C-4 (0.03)	W-1	A2 / A3 (70 / 30)	17.5	6.5	5.3
9	A-3 (0.3)	Z-25 (0.05)	SI2	C-7 (0.03)	W-2	A1 / A2 (60 / 40)	16.3	6.8	5.4
10	A-4 (0.4)	Z-46 (0.1)	SI3	C-9 (0.02)	W-3	A1 / A4 (80 / 20)	13.2	7.3	4.8
11	A-7 (0.3)	Z-39 (0.2)	SI4	C-11 (0.02)	W-2	A2 / A4 (60 / 40)	14.3	6.9	5.0
12	A-19 (0.3)	Z-46 (0.1)	SI5	C-12 (0.04)	W-1	A2 / A3 (70 / 30)	13.9	6.8	5.2
比較例 2	A'-1 (0.3)		SI1	C-1 (0.02)	W-1	A1 / A3 (60 / 40)	24.3	4.3	9.6

表 2 シリコン含有ポジ露光

10

20

30

40

【0376】

表 2 の結果から、本発明の感光性組成物では、2層レジストとして使用した場合も、優れた性能を有していることがわかる。

50

【0377】

〔実施例15～20及び比較例3〕

<レジスト調製>

下記表3に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度14質量%のポジ型レジスト溶液を調製した。

【0378】

<レジスト評価>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μm のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.63)を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに110 $^{\circ}\text{C}$ で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインパターンを形成した。

【0379】

〔感度、解像度()〕

露光量を10～40 mJ/cm^2 の範囲で0.5 mJ づつ変えながら面露光を行い、さらに110 $^{\circ}\text{C}$ で、90秒間ベークした。その後2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。

この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト(値)を算出した。値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

【0380】

〔ラインエッジラフネス(LER)〕

上記の感度を示す照射量における180 nm ラインパターンの長さ方向50 μm における任意の30点について、走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-9220)を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。

評価結果を表3に示す。

【0381】

10

20

30

【表 3】

	組成						評価			
	(A) 酸発生剤 (g)	併用酸発生剤 (g)	(B) 樹脂 (10g)	塩基性化合物 (g)	(D) 界面活性剤	(E) 溶剤 (質量比)	感度 (mJ/cm ²)	γ 値	LER (nm)	
実施例	13	A-1 (0.3)		R-2	C-1 (0.02)	W-1	A1 / B1 (60 / 40)	15.3	6.5	5.5
	14	A-2 (0.3)	Z-8 (0.1)	R-7	C-3 (0.02)	W-2	A1 / B1 (80 / 20)	14.2	6.7	5.1
	15	A-3 (0.2)	Z-25 (0.05)	R-8	C-5 (0.03)	W-1	A2 / B2 (70 / 30)	13.3	6.3	4.5
	16	A-4 (0.4)	Z-33 (0.2)	R-9	C-7 (0.03)	W-3	A2 / B2 (60 / 40)	10.5	7.3	3.9
	17	A-7 (0.2)	Z-41 (0.05)	R-14	C-10 (0.03)	W-1	A3 / B2 (60 / 40)	11.2	6.9	4.1
	18	A-19 (0.2)	Z-35 (0.2)	R-17	C-11 (0.03)	W-3	A4 / B1 (60 / 40)	12.3	7.0	4.3
比較例	3	A'-1 (0.3)		R-2	C-1 (0.02)	W-1	A1 / B1 (70 / 30)	20.6	3.8	8.9

表 3 KrFボジ露光

10

20

30

40

【 0 3 8 2 】

表 3 に記載の樹脂 (R - 2)、(R - 7)、(R - 8)、(R - 9)、(R - 1 4)、

50

(R-17)は、先に例示した樹脂である。例示した樹脂における各繰返し単位のモル比、重量平均分子量を表4に示す。

【0383】

【表4】

樹脂	繰返し単位 モル比 (左から順に対応)	重量平均分子量 Mw
R-2	60 / 20 / 20	12000
R-7	60 / 30 / 10	18000
R-8	60 / 20 / 20	12000
R-9	60 / 40	13000
R-14	60 / 15 / 25	12000
R-17	80 / 20	15000

10

【0384】

表3の結果から、本発明の感光性組成物は、KrFエキシマレーザー露光におけるポジ型レジスト組成物としても、優れた性能を有していることが明らかである。

【0385】

〔実施例21～26及び比較例4〕

20

<レジスト調製>

下記表5に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度14質量%のネガ型レジスト溶液を調製した。

調製したネガ型レジスト溶液につき実施例15(KrFポジ露光)におけるのと同様の方法で評価を行い、結果を表5に示した。

【0386】

【表 5】

表 5 KrFネガ露光

	組成							評価		
	(A) 酸発生剤 (g)	併用酸発生剤 (g)	(B) 樹脂 (10g)	架橋剤 (g)	塩基性化合物 (g)	(D) 界面活性剤	(E) 溶剤 (質量比)	感度 (mI/cm ²)	γ 値	LER (nm)
19	A-1 (0.3)		P-1	CL-1 (3.0)	C-1 (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	15.3	6.5	10.2
20	A-2 (0.3)	Z-4 (0.1)	P-1	CL-2 (2.5)	C-3 (0.02)	W-2	A1/B1 (80/20)	14.7	6.8	9.6
21	A-3 (0.2)	Z-10 (0.05)	P-2	CL-3 (2.0)	C-5 (0.03)	W-1	A2/B2 (70/30)	12.6	6.7	8.5
22	A-4 (0.4)	Z-27 (0.2)	P-2	CL-4 (3.0)	C-7 (0.03)	W-3	A2/B2 (60/40)	10.5	7.5	7.4
23	A-7 (0.2)	Z-31 (0.05)	P-3	CL-5 (3.0)	C-10 (0.03)	W-1	A3/B2 (60/40)	11.2	7.2	8.2
24	A-19 (0.2)	Z-31 (0.05)	P-3	CL-5 (3.0)	C-10 (0.03)	W-1	A3/B2 (60/40)	11.6	7.1	7.9
比較例 4	A'-1 (0.3)		P-1	CL-1 (3.0)	C-1 (0.02)	W-1	A1/B1 (60/40)	20.5	4.8	15.6

実施例

比較例

10

20

30

40

【0387】

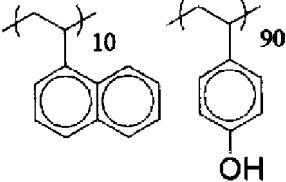
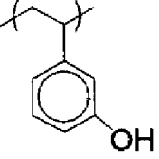
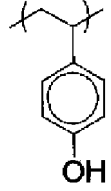
以下に、表 5 におけるアルカリ可溶性樹脂の構造、分子量及び分子量分布及び架橋剤を

50

示す。

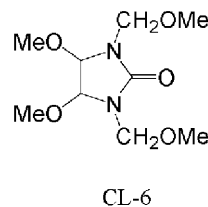
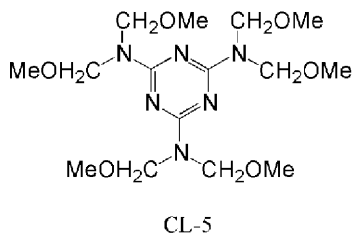
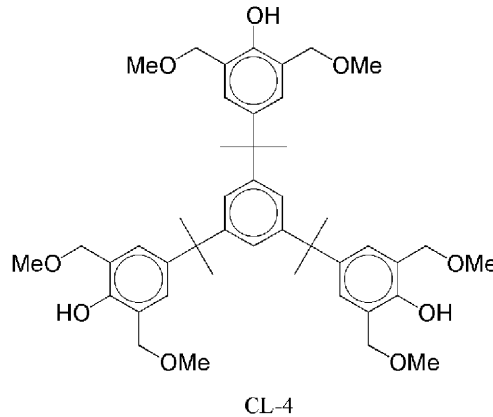
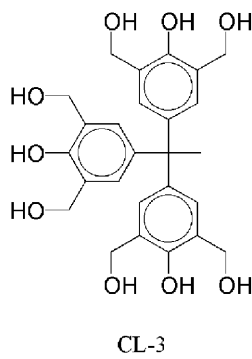
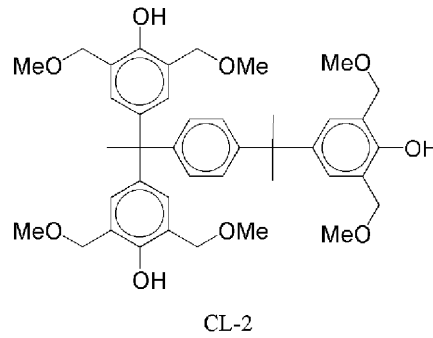
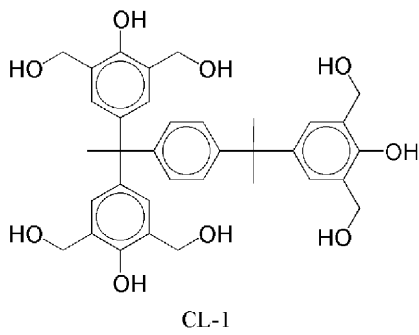
【 0 3 8 8 】

【 化 6 0 】

		Mw	Mw/Mn	
P-1		16000	2.30	
P-2		12000	1.2	10
P-3	 日本曹達製 VP-5000	6000	1.2	20

【 0 3 8 9 】

【化 6 1】



10

20

30

40

50

【 0 3 9 0 】

表 5 の結果から、本発明の感光性組成物は、KrFエキシマレーザー露光に於けるネガ型レジスト組成物としても、優れた性能を有していることがわかる。

【 0 3 9 1 】

〔実施例 27 ~ 32 及び比較例 5〕

<レジスト調製>

上記表 3 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを $0.1 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 12 質量% のポジ型レジスト溶液を調製した。

【 0 3 9 2 】

<レジスト評価>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピナーを用いて、ヘキサメチルジシラン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、 120°C で 60 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、 $0.3 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィ装置（加速電圧 100keV ）で照射し、照射後直ぐに 110°C で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成し、実施例 1 と同様に評価した。

【 0 3 9 3 】

〔感度、解像度（ ）〕

露光量を 0 ~ 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲で 0.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 110 で、90 秒間ベークした。その後 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。

この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (γ 値) を算出した。

[ラインエッジラフネス (LER)]

上記の感度を示す照射量における 150 nm ラインパターンの長さ方向 50 μm における任意の 30 点について、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-9220) を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3 を算出した。

10

【 0394 】

評価結果を表 6 に示す。

【 0395 】

【 表 6 】

表6 電子線ポジ露光

		評価		
		感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	γ 値	LER (nm)
実施例	25	3.8	7.8	4.6
	26	4.5	7.9	4.5
	27	4.2	8.1	4.8
	28	3.5	7.5	4.6
	29	4.2	7.9	5.0
	30	4.3	8.0	4.9
比較例	5	8.4	5.0	7.7

20

【 0396 】

表 6 の結果から、本発明の感光性組成物は、電子線照射によるポジ型レジスト組成物としても、優れた性能を有することがわかる。

30

【 0397 】

[実施例 33 ~ 38 及び比較例 6]

< レジスト調製 >

上記表 5 に示した成分を溶剤に溶解させ、これを 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 12 質量% のネガ型レジスト溶液を調製した。

【 0398 】

< レジスト評価 >

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

40

このレジスト膜を、ニコン社製電子線プロジェクションリソグラフィー装置 (加速電圧 100 keV) で照射し、照射後直ぐに 110 で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド水溶液を用いて 23 で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、ラインアンドスペースパターンを形成し、実施例 27 (電子線ポジ露光) と同様に評価した。

【 0399 】

評価結果を表 7 に示す。

【 0400 】

50

【表 7】

表7 電子線ネガ露光

		評価		
		感度(μ C/cm ²)	γ 値	LER(nm)
実施例	31	4.5	7.8	10.3
	32	4.3	7.9	9.8
	33	4.1	8.3	9.4
	34	3.8	8.5	7.6
	35	4.1	8.0	8.5
	36	4.2	8.2	8.3
比較例	6	7.4	5.2	17.6

10

【0401】

表7の結果から、本発明の感光性組成物は、電子線照射によるネガ型レジスト組成物としても、優れた性能を有することがわかる。

【0402】

〔実施例39～44及び比較例7〕

20

前記表3に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度8質量%のポジ型レジスト溶液を調製し、下記の通り評価を行った。

【0403】

<レジスト評価>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で60秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.15 μ mのレジスト膜を形成させた。

【0404】

〔感度及び γ 値〕

30

得られたレジスト膜にEUV光(波長13nm)を用いて、露光量を0～10.0mJの範囲で0.5mJずつ変えながら面露光を行い、さらに110℃で、90秒間ベークした。その後2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。

この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト(γ 値)を算出した。 γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

【0405】

評価結果を下記表8に示す。

【0406】

40

【表 8】

表8 EUVポジ露光

		評価	
		感度(mJ/cm ²)	γ 値
実施例	37	5.8	6.8
	38	5.2	7.2
	39	5.0	7.3
	40	4.5	7.9
	41	4.8	7.8
	42	5.0	7.9
比較例	5	11.2	4.2

10

【0407】

〔実施例45～50及び比較例8〕

前記表5に示した成分を溶剤に溶解させ、これを0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度8質量%のポジ型レジスト溶液を調製し、下記の通り評価を行った。

【0408】

<レジスト評価>

調製したポジ型レジスト溶液を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で60秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.15μmのレジスト膜を形成させた。

20

【0409】

〔感度及びγ値〕

得られたレジスト膜にEUV光(波長13nm)を用いて、露光量を0～10.0mJの範囲で0.5mJずつ変えながら面露光を行い、さらに110℃で、90秒間ベークした。その後2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。

30

実施例39(EUVポジ露光)におけるのと同様にして評価した。結果を表9に示す。

【0410】

【表9】

表9 EUVネガ露光

		評価	
		感度(mJ/cm ²)	γ 値
実施例	43	5.3	7.0
	44	4.6	7.2
	45	4.1	7.3
	46	4.3	7.9
	47	4.2	7.5
	48	4.5	7.4
比較例	6	10.2	4.1

40

【0411】

表8及び9の結果から、本発明のレジスト組成物は、EUV光の照射による特性評価に

50

において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0412】

【図1】 2光束干渉露光実験装置の概略図である。

【符号の説明】

【0413】

- 1 レーザー
- 2 絞り
- 3 シャッター
- 4、5、6 反射ミラー
- 7 集光レンズ
- 8 プリズム
- 9 液浸液
- 10 反射防止膜及びレジスト膜を有するウエハー
- 11 ウエハーステージ

10

【図1】

