

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5707281号
(P5707281)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int. Cl. F I

G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/32	501
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/32	
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/039	601
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/038	601
	H01L 21/30	569E

請求項の数 13 (全 106 頁)

(21) 出願番号 特願2011-182937 (P2011-182937)
 (22) 出願日 平成23年8月24日(2011.8.24)
 (65) 公開番号 特開2012-68628 (P2012-68628A)
 (43) 公開日 平成24年4月5日(2012.4.5)
 審査請求日 平成25年11月13日(2013.11.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-191396 (P2010-191396)
 (32) 優先日 平成22年8月27日(2010.8.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100159651
 弁理士 高倉 成男
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法及び該方法で用いられるリンス液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(ア) 化学増幅型レジスト組成物を用いて膜を形成する工程、
 (イ) 該膜を露光する工程、
 (ウ) 有機溶剤として少なくとも2 - ヘプタノン又は酢酸ブチルを含む現像液を用いて現像する工程、及び
 (エ) 有機溶剤として少なくとも1種の芳香環を含む有機溶剤を含み、かつ比重が前記現像液より大きいリンス液を用いてリンスを行う工程、
 を含むパターン形成方法。

【請求項2】

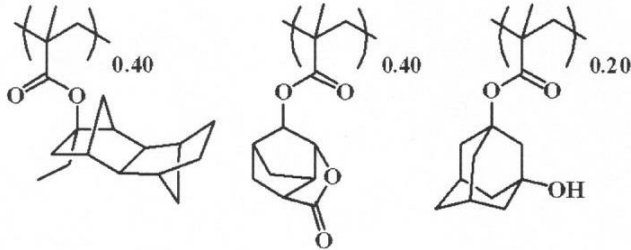
前記リンス液が、有機溶剤として少なくとも1種のエーテル系溶剤を含有することを特徴とする、請求項1項に記載のパターン形成方法。

【請求項3】

(ア) 化学増幅型レジスト組成物を用いて膜を形成する工程、
 (イ) 該膜を露光する工程、
 (ウ) 有機溶剤として少なくとも2 - ヘプタノンを含む現像液を用いて現像する工程、及び
 (エ) 有機溶剤(但し、ジイソアミルエーテルを除く)を含み、かつ比重が前記現像液より大きいリンス液を用いてリンスを行う工程、
 を含むパターン形成方法。

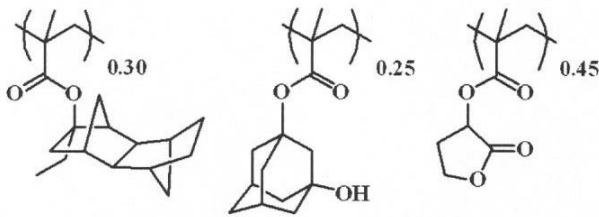
但し、化学増幅型レジスト組成物として、下記ポリマー 1、2 及び 3 から選択されるいずれかのメタアクリレートポリマー、下記化合物 P A G 1、下記化合物 Q u e n c h e r 1 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する化学増幅型レジスト組成物を用い、且つ、リンス液として 4 - メチル - 2 - ペンタノールからなるリンス液を用いたパターン形成方法を除く。

【化 1】



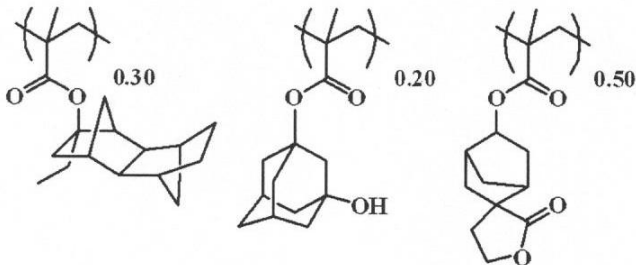
ポリマー 1

10



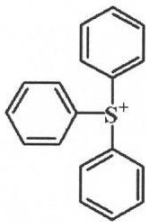
ポリマー 2

20

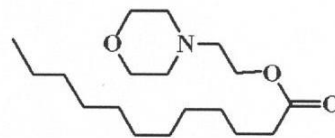
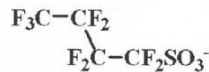


ポリマー 3

30



PAG 1



Quencher 1

【請求項 4】

40

前記リンス液が、有機溶剤として少なくとも 1 種のエーテル系溶剤（但し、ジイソアミルエーテルを除く）を含有することを特徴とする、請求項 3 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

前記リンス液が、有機溶剤として少なくとも 1 種の芳香環を含む溶剤を含有することを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

前記リンス液の比重が前記現像液の比重の 1.05 倍以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

（ア）化学増幅型レジスト組成物を用いて膜を形成する工程、

50

(イ) 該膜を露光する工程、
 (ウ) 有機溶剤として2-ヘプタノンと酢酸ブチルの一方のみを含む現像液を用いて現像する工程、及び
 (エ) 有機溶剤として少なくとも1種のエーテル系溶剤(但し、ジイソアミルエーテルを除く)を含み、かつ比重が前記現像液の1.05倍以上であるリンス液を用いてリンスを行う工程、
 を含むパターン形成方法。

【請求項8】

前記リンス液が、有機溶剤として少なくとも1種の芳香環を含む溶剤を含有することを特徴とする、請求項7に記載のパターン形成方法。

10

【請求項9】

前記レジスト組成物が、

- (A) 酸の作用により、有機溶剤を含む前記現像液に対する溶解度が減少する樹脂、
- (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び
- (D) 溶剤、

を含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】

樹脂(A)が、脂環基を有する繰り返し単位を含み、かつ芳香環を含有しない樹脂であることを特徴とする、請求項9に記載のパターン形成方法。

【請求項11】

20

前記露光がArFエキシマレーザーにより行われることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項12】

前記露光が液浸露光であることを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にはその他のフォトファブ리케이션のリソグラフィ工程に適用可能なパターン形成方法、および該パターン形成方法に用いられるリンス液に関する。特に、本発明は、波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とするArF露光装置、ArF液浸式投影露光装置及びEUV露光装置での露光に好適なパターン形成方法、および該パターン形成方法に用いられるリンス液に関する。

【背景技術】

【0002】

KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、エキシマレーザー、電子線、極紫外光などの露光により、露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク(PEB: Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶性に変化させ、アルカリ現像液により露光部を除去する画像形成方法である。

40

【0003】

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されているが、2.38質量% TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

50

【 0 0 0 4 】

また、半導体素子の微細化の為に露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高NA）化が進み、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、更に解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法、また、更に短波長（13.5nm）の紫外光で露光を行なうEUVリソグラフィなどが提唱されている。

【 0 0 0 5 】

一方、レジスト組成物に関しては、現在主流のポジ型レジストだけではなく、アルカリ現像によるパターン形成におけるネガ型レジスト組成物の開発も行われている（例えば、10特許文献1～4参照）。これは、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホール、など種々の形状を有するパターン形成の要請がある一方、現状のポジ型レジストでは形成することが難しいパターンが存在するためである。

【 0 0 0 6 】

また、ネガ型現像液、すなわち、有機溶剤を含んだ現像液（以下、「有機溶剤系現像液」ともいう。）を用いたパターン形成方法も開発されつつある。例えば、特許文献5には、基板上に、活性光線又は放射線の照射により、ポジ型現像液、即ち、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、ネガ型現像液に対する溶解度が減少する、レジスト組成物を塗布する工程、露光工程、及びネガ型現像液を用いて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が開示されている。この方法によると、高精度な微細パターンを安定的に20形成することが可能となる。

【 0 0 0 7 】

また、近年では、有機溶剤系現像液を用いたパターン形成方法において、現像後のレジスト膜の洗浄処理において特定のリンス液を用いる技術が開発されている（例えば、特許文献6を参照）。この方法によると、残渣系の欠陥あるいはブロッブ欠陥などの欠陥を抑制することが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開2006-317803号公報30

【特許文献2】特開2006-259582号公報

【特許文献3】特開2006-195050号公報

【特許文献4】特開2000-206694号公報

【特許文献5】特開2008-292975号公報

【特許文献6】特開2010-152353号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

有機溶剤系現像液を用いたパターン形成方法に関しては、現像欠陥を抑制するための更なる改善が望まれているのが実情である。本発明は、このような実情に鑑み開発されたものであり、ブリッジ欠陥が低減されたパターンを形成できる有機溶剤系現像液を用いたパターン形成方法及び該方法で用いられるリンス液を提供することを課題としている。40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、一態様において、以下の通りである。

(1) (ア)化学増幅型レジスト組成物を用いて膜を形成する工程、(イ)該膜を露光する工程、(ウ)有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、及び(エ)有機溶剤を含み、かつ比重が前記現像液より大きいリンス液を用いてリンスを行う工程、を含むパターン形成方法。

【 0 0 1 1 】50

(2) 前記レジスト組成物が、(A)酸の作用により、有機溶剤を含む前記現像液に対する溶解度が減少する樹脂、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(D)溶剤、を含有することを特徴とする、(1)に記載のパターン形成方法。

【0012】

(3) 前記リンス液の比重が前記現像液の比重の1.05倍以上であることを特徴とする、(1)又は(2)に記載のパターン形成方法。

【0013】

(4) 前記リンス液が、有機溶剤として少なくとも1種のエーテル系溶剤を含有することを特徴とする、(1)~(3)のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【0014】

(5) 前記リンス液が、有機溶剤として少なくとも1種の芳香環を含む溶剤を含有することを特徴とする、(1)~(4)のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【0015】

(6) 樹脂(A)が、脂環基を有する繰り返し単位を含み、かつ芳香環を含有しない樹脂であることを特徴とする、(2)~(5)のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【0016】

(7) 前記現像液が、有機溶剤として少なくとも1種のケトン系溶剤又は少なくとも1種のエステル系溶剤を含有することを特徴とする、(1)~(6)のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【0017】

(8) 前記露光がArFエキシマレーザーにより行われることを特徴とする、(1)~(7)のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【0018】

(9) 前記露光が液浸露光であることを特徴とする、(1)~(8)のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【0019】

(10) (1)~(9)のいずれか1項に記載のパターン形成方法において用いられるリンス液。

【0020】

(11) (1)~(9)のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

(12) (11)に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、ブリッジ欠陥が低減されたパターンを形成できる有機溶剤系現像液を用いたパターン形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】ブリッジ欠陥の一例を示すSEM写真。

【図2】ブリッジ欠陥の他の例を示すSEM写真。

【図3】ブリッジ欠陥とは異なる現像欠陥(異物付着欠陥)の一例を示すSEM写真。

【図4】ブリッジ欠陥とは異なる現像欠陥(異物付着欠陥)の他の例を示すSEM写真。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、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。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

また、本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【 0 0 2 5 】

< パターン形成方法 >

本発明のパターン形成方法は、（ア）化学増幅型レジスト組成物を用いて膜を形成する工程、（イ）該膜を露光する工程、（ウ）有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、及び（エ）有機溶剤を含むリンス液を用いてリンスを行う工程、を含み、リンス工程において、比重が前記現像液より大きいリンス液を用いることを特徴とする。

本発明のパターン形成方法は、一形態において、（ア）製膜工程の後、かつ（イ）露光工程の前に、前加熱（Pre-bake：PB）工程を含む。

【 0 0 2 6 】

また、本発明のパターン形成方法は、他の形態において、（イ）露光工程の後、かつ（ウ）現像工程の前に、露光後加熱（Post Exposure Bake：PEB）工程を含む。

【 0 0 2 7 】

・（ア）製膜工程

本発明のパターン形成方法において形成されるレジスト膜は、後述する本発明の化学増幅型レジスト組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明において使用し得る基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やTiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

【 0 0 2 9 】

本発明のパターン形成方法に於いて、レジスト組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び本発明の現像液を用いて現像する工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

・（イ）露光工程

本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、KrFエキシマレーザー波長（248nm）、ArFエキシマレーザー波長（193nm）とF₂エキシマレーザー波長（157nm）等を適用できる。

【 0 0 3 0 】

本発明のレジスト膜に対しては、活性光線又は放射線の照射時に膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては、空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが、好ましくは純水である。

【 0 0 3 1 】

この場合、レジスト組成物に、後述する疎水性樹脂を予め添加しておいてもよいし、また、レジスト膜を形成した後に、その上に液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。

【 0 0 3 2 】

トップコートに求められる性能、その使用法などについては、シーエムシー出版「液浸リソグラフィのプロセスと材料」の第7章に解説されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

トップコートは、波長 193 nm のレーザーに対する透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。後述する疎水性樹脂 (HR) はトップコートとしても好適なものである。また、市販のトップコート材料も適宜使用可能である。

【 0 0 3 4 】

露光後に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、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、現像液により剥離できることが好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

・ (ウ) 現像工程

本発明のパターン形成方法においては、現像液として有機溶剤を含んだ現像液が使用される。後に詳述するように、本発明ではリンス工程において有機溶剤を含むリンス液が使用され、リンス液の比重が現像液の比重よりも大きいことを特長とする。

【 0 0 3 6 】

有機溶剤を含む現像液としては、例えば、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤等の極性溶剤、並びに、炭化水素系溶剤から選択される少なくとも 1 種の有機溶剤を含む現像液が挙げられる。

20

【 0 0 3 7 】

ケトン系溶剤としては、例えば、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、アセトン、4 - ヘプタノン、1 - ヘキサノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、及びプロピレンカーボネートが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸 n - ペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、プロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル (MMP)、プロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル (EEP)、及び、プロピオン酸プロピルが挙げられる。特に、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸アミル等の酢酸アルキルエステル又はプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、及びプロピオン酸プロピルなどのプロピオン酸アルキルエステルが好ましい。

30

40

【 0 0 3 9 】

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、n - ヘプチルアルコール、n - オクチルアルコール及び n - デカノール等のアルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコール等のグリコール；並びに、エチ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル及びメトキシメチルブタノール等のグリコール

50

エーテルが挙げられる。

【0040】

エーテル系溶剤としては、例えば、上記のグリコールエーテルの他、ジオキサン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0041】

アミド系溶剤としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、及び1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンが挙げられる。

【0042】

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン及びアニソール等の芳香族炭化水素系溶剤、並びに、ペンタン、ヘキサン、オクタン及びデカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

10

【0043】

上記の溶剤は、2種類以上を混合して用いてもよい。また、十分な性能を発揮できる範囲内で、上記以外の溶剤や水と混合して用いてもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、現像液が実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

【0044】

すなわち、現像液に対する有機溶剤の含有率は、現像液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

20

【0045】

特に、現像液が含む有機溶剤は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0046】

有機溶剤を含む現像液の蒸気圧は、20 に於いて、5 k P a 以下であることが好ましく、3 k P a 以下であることが更に好ましく、2 k P a 以下であることが特に好ましい。現像液の蒸気圧を5 k P a 以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

30

【0047】

5 k P a 以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、n - ヘプチルアルコール、n - オクチルアルコール、n - デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤

40

50

、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

特に好ましい範囲である 2 k P a 以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n - ブチルアルコール、s e c - ブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、n - ヘプチルアルコール、n - オクチルアルコール、n - デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチ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、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

10

20

【 0 0 4 9 】

現像液には、必要に応じて、界面活性剤を適量添加することができる。使用することができる界面活性剤としては、例えば、後述するレジスト組成物に用いられる界面活性剤と同様の化合物が挙げられる。

界面活性剤の使用量は、現像液の全量に対して、通常 0 . 0 0 1 ~ 5 質量%であり、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 2 質量%であり、更に好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量%である。

【 0 0 5 0 】

有機溶剤を含む現像液、及び後述するリンス液は、有機溶剤に可溶性樹脂 (A ') を含有してもよい。これにより、処理液に樹脂 (A ') が前もって溶解していることで、レジスト膜の処理液への溶解や、処理液のレジスト膜への浸透が促進されることが推測される。

30

【 0 0 5 1 】

樹脂 (A ') としては、有機溶剤に可溶であれば特に制限されず、レジスト組成物に用いられる樹脂が好適に用いることができるが、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等も使用できる。

【 0 0 5 2 】

有機溶剤に可溶性樹脂 (A ') としては、例えば、以下のような繰り返し単位を有するものが挙げられる。

- ・ 酸分解性基を有する繰り返し単位 (a 1)
- ・ アルコール性水酸基を有する繰り返し単位 (a 2)
- ・ 非極性基を有する繰り返し単位 (a 3)
- ・ ラクトン構造を有する繰り返し単位 (a 4)
- ・ 酸基を有する繰り返し単位
- ・ ヒドロキシシチレン及びその誘導体由来の繰り返し単位
- ・ 側鎖に芳香環を有する (メタ) アクリルエステル繰り返し単位

40

具体的には、後述するレジスト組成物に含有される樹脂と同様のものが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

樹脂 (A ') の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 であり、より好ましくは 5 , 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 である

50

樹脂(A')の分散度(分子量分布)は、好ましくは1.2~3.0、更に好ましくは1.4~1.8である。

樹脂(A')の現像液全体中の配合率は、現像液全量に対して0.0001~10質量%が好ましく、より好ましくは0.001~5質量%である。

また、樹脂(A')は、現像液中に1種含まれていても複数含まれていてもよい。

樹脂(A')は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

【0054】

現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止すること
10
で現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法(ダイナミックディスペンス法)などを適用することができる。

【0055】

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧(吐出される現像液の単位面積あたりの流速)は好ましくは 2 mL/sec/mm^2 以下、より好ましくは 1.5 mL/sec/mm^2 以下、更に好ましくは 1 mL/sec/mm^2 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると 0.2 mL/sec/mm^2 以上が好ましい。

【0056】

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

【0057】

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

【0058】

なお、現像液の吐出圧(mL/sec/mm^2)は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

【0059】

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで現像液の吐出圧を変える方法などを挙げることができる。

【0060】

・(エ)リンス工程

本発明のパターン形成方法は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像工程の後に、有機溶剤を含み、かつ比重が現像液より大きいリンス液を用いて現像液を置換することにより現像を停止するリンス工程を含む。比重が現像液より大きいリンス液を用いることにより、レジストパターンにおけるブリッジ欠陥の発生が抑制される。

【0061】

その理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推測している。即ち、有機溶剤を含む現像液と有機溶剤を含むリンス液の組み合わせにおいて、現像液より比重の小さいリンス液では現像液に浮くために現像界面における現像液-リンス液置換が行なわれにくく、パターンに対するリンス効率が低下して欠陥の原因となり、一方、現像液より比重の大きいリンス液では現像液の下に潜り込むために現像界面における速やかな液置換が達成されることで欠陥が生じにくくなると考えられる。

【0062】

ここで、ブリッジ欠陥について説明する。本発明におけるブリッジ欠陥とは、現像工程においてパターン表面が難溶となる、もしくは溶解したレジストがパターン表面で再析出することによる欠陥である。ブリッジ欠陥の例を図1および図2に示す。これに対し、例
50

えば図3および図4に示される欠陥はレジストパターンとの境界が明瞭であり、これらの欠陥は現像工程の最中に異物が付着した欠陥であると考えられ本発明におけるブリッジ欠陥とは区別される。

【0063】

有機溶剤を含むリンス液としては、レジストパターンを溶解せず比重が現像液より大きいものであれば、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。リンス液はより好ましくは、エステル系溶剤、エーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有し、更に好ましくは、エーテル系溶剤を含有する。

10

【0064】

ここで、現像後のリンス工程で用い得るエーテル系溶剤としては、具体的には、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシルメチルエーテル、アニソール、エトキシベンゼン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、などを用いることができる。

【0065】

また、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、およびアミド系溶剤の具体例としては、現像液に関して例示した溶剤と同様の溶剤が挙げられる。

20

【0066】

また、リンス液に含まれる有機溶剤は、芳香環を含む化合物であることも比重増大の点から好ましい。すなわち、リンス液が炭素密度の大きい芳香環を有することで比重が大きくなり、リンス工程において現像界面における現像液との速やかな液置換が達成される。さらに、パターン形成に用いられるレジスト組成物に含有される樹脂(A)が芳香環を含まない場合、樹脂(A)とリンス液の骨格が大きく異なる結果としてリンス液がパターンを溶解しにくくなる。

【0067】

芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環などが挙げられ、特にベンゼン環が。

30

芳香環を含む有機溶剤として、特に芳香族エーテル系化合物が好ましく、例えば、アニソール、エトキシベンゼンなどが好適に用いられる。

【0068】

リンス液の比重は現像液の比重の1.05倍以上であることが好ましく、更に好ましくは1.07倍以上であり、更により好ましくは1.10倍以上である。現像液との比重差が大きくなることでリンス液の沈降が促進され、パターン表面がリンス液置換を受けやすくなる。一方、現像・リンス廃液中で溶剤比率の濃度勾配が発生することによる溶質沈殿が生じないよう、リンス液の比重は現像液の比重の2倍以下とすることが好ましい。

40

なお、本発明における比重は、後述する実施例に記載の測定方法により測定される比重である。

【0069】

上記の溶剤は、2種以上を混合して使用してもよいし、また、十分な性能を発揮できる範囲内で、上記以外の有機溶剤と混合して使用してもよい。

【0070】

リンス液中の含水率は、10質量%未満が好ましく、より好ましくは5質量%未満、特に好ましくは3質量%未満である。含水率を10質量%未満にすることで、良好な現像特性を得ることができる。リンス液は実質的に水分を含有しないことが好ましい。

【0071】

50

すなわち、リンス液に対する有機溶剤の含有率は、リンス液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、97質量%以上100質量%以下であることが最も好ましい。

【0072】

有機溶剤を含む現像液による現像後に用いるリンス液の蒸気圧は、20 に於いて0.05 kPa以上、5 kPa以下が好ましく、0.1 kPa以上、5 kPa以下が更に好ましく、0.12 kPa以上、3 kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05 kPa以上、5 kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

【0073】

リンス液には、界面活性剤、樹脂(A')を適量添加して使用することもできる。含有する界面活性剤及び樹脂(A')の種類及び添加量は、現像液におけるものと同様である。

【0074】

なお、リンス液が2種以上の有機溶剤を含む場合や、水、界面活性剤、樹脂等を含む場合、本発明におけるリンス液の比重は、リンス液全体としての比重である。

【0075】

リンス工程においては、現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつづける方法(回転塗布法)、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面にリンス液を噴霧する方法(スプレー法)、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm~4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。基板の回転時間は、回転数に応じて、リンス液の基板上からの除去を達成する範囲で設定可能だが、通常10秒間から3分間である。

【0076】

また、リンス工程の後に加熱工程(Post Bake)を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40~160、好ましくは70~95で、通常10秒~3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

【0077】

・加熱工程

本発明のパターン形成方法は、上述したように、製膜工程の後、かつ露光工程の前に、前加熱(PB)工程を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱(PEB)工程を含むことも好ましい。

加熱温度はPB、PEB共に70~120で行うことが好ましく、80~110で行うことがより好ましい。

加熱時間は30~300秒が好ましく、30~180秒がより好ましく、30~90秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行っても良い。

加熱により露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

【0078】

<化学増幅型レジスト組成物>

本発明のパターン形成方法において用いられる化学増幅型レジスト組成物は、(A)酸の作用により極性が增大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(D)溶剤を含有する。

以下に本発明において用いられるレジスト組成物が含有し得る成分について説明する。

【0079】

10

20

30

40

50

[1] 樹脂 (A)

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、上記本発明のパターン形成方法によってネガ型パターンを形成するものである。

【 0 0 8 0 】

すなわち、本発明の化学増幅型レジスト組成物から得られるレジスト膜において、露光部は、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対して溶解度が減少して不溶化又は難溶化し、非露光部は、有機溶剤を含む現像液に可溶であることによって、ネガ型パターンを形成するものである。

【 0 0 8 1 】

該樹脂は、レジスト組成物を用いて膜を形成した時に該膜が、有機溶剤を含む現像液に対して溶解すれば、必ずしも樹脂単独で現像液に対して溶解性を持つものでなくても良く、例えば、レジスト組成物中に含まれる他成分の性質や含有量によっては該レジスト組成物を用いて形成した膜が現像液に対して溶解する場合であってもよい。

10

【 0 0 8 2 】

樹脂 (A) は、一般的に、重合する部分構造を有するモノマーをラジカル重合などにより重合することで合成され、重合する部分構造を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有する。重合する部分構造としては例えばエチレン性重合性部分構造を挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

特に本発明のパターン形成方法を、ArFエキシマレーザー光で行う際には、樹脂 (A) は、脂環基を有する繰り返し単位を含み、かつ芳香環を含有しない樹脂であることが好ましい。

20

【 0 0 8 4 】

以下、樹脂 (A) が有し得る各繰り返し単位について詳細に説明する。

【 0 0 8 5 】

(a 1) 酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂 (A) は、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基 (以下、「酸分解性基」ともいう) を有する繰り返し単位を有することが好ましい。極性基を生じると、有機溶剤を含む現像液との親和性が低くなり、不溶化又は難溶化 (ネガ化) が進行する。

30

【 0 0 8 6 】

酸分解性基は、極性基が酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で不溶化する基であれば特に限定されないが、好ましくは、カルボキシル基、フッ素で置換されていてもよいアルコール性水酸基、スルホン酸基等の基が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

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

40

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

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

【 0 0 8 8 】

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

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

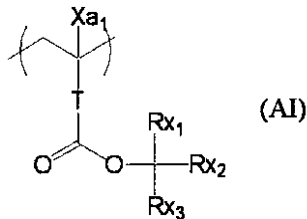
50

エステル基、第3級アルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0089】

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

【化1】



10

【0090】

一般式(AI)に於いて、

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

20

【0091】

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0092】

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

【0093】

Rx_2 と Rx_3 とが結合して、シクロアルキル基(単環若しくは多環)を形成してもよい。

【0094】

Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-Rt-$ 基、 $-O-Rt-$ 基又はこれらの2種以上が組み合わせられてなる基等が挙げられ、総炭素数が1~12の連結基が好ましい。式中、Rtは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

30

【0095】

Tは、単結合又は $-COO-Rt-$ 基が好ましい。Rtは、炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

【0096】

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

40

【0097】

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

【0098】

Rx_2 と Rx_3 とが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5~6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

【0099】

50

$R \times_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

【0100】

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、シクロアルキル基（炭素数3～15）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

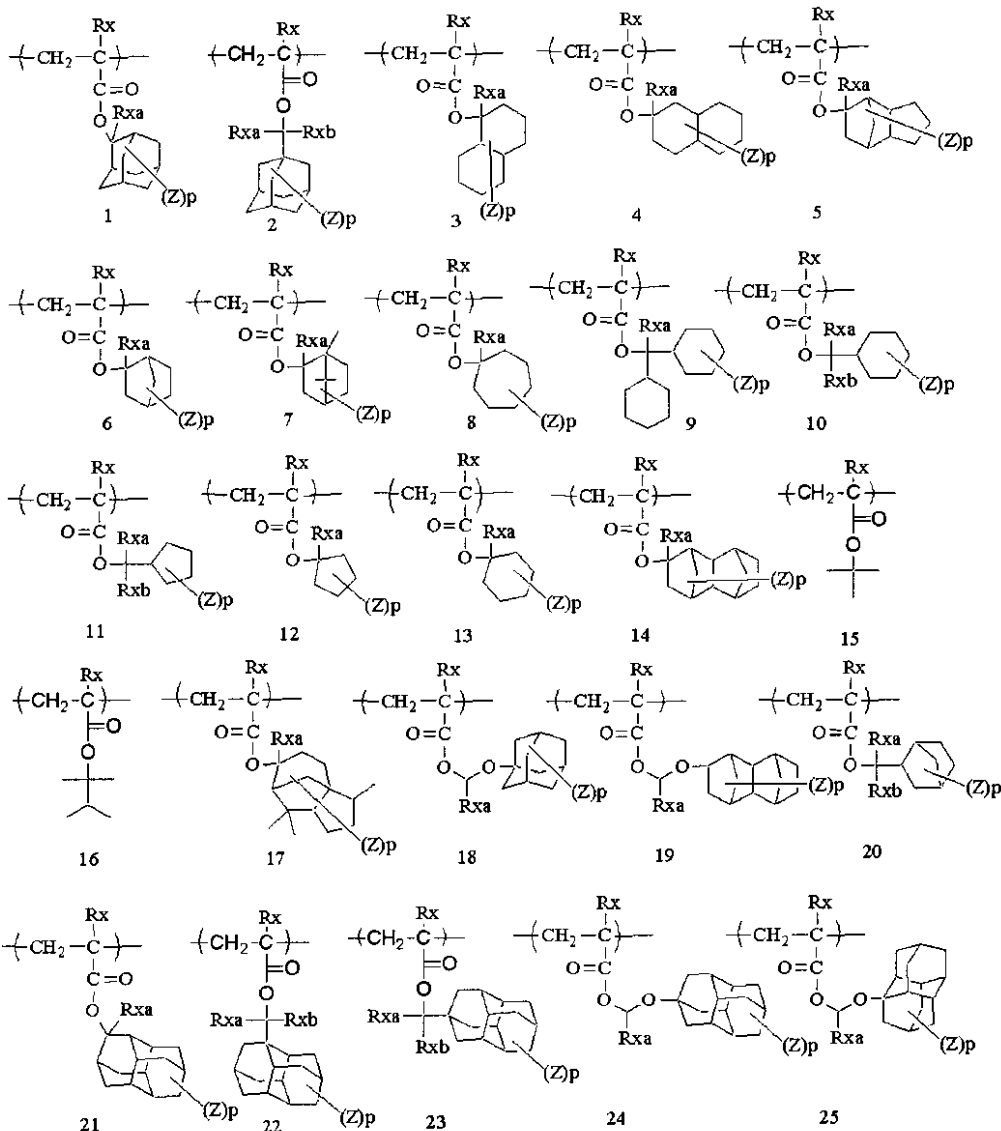
【0101】

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

【0102】

具体例中、 $R \times$ 、 $X a_1$ は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0又は正の整数を表す。 Z により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

【化2】



【0103】

10

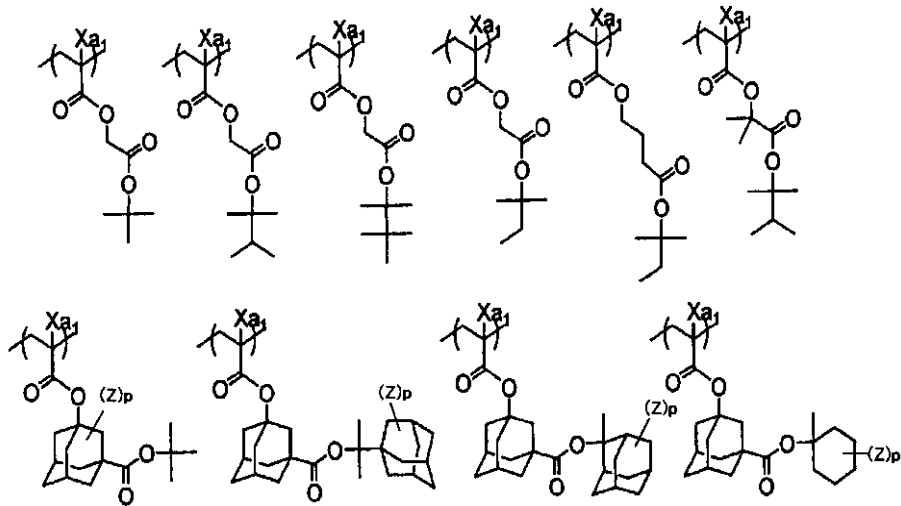
20

30

40

50

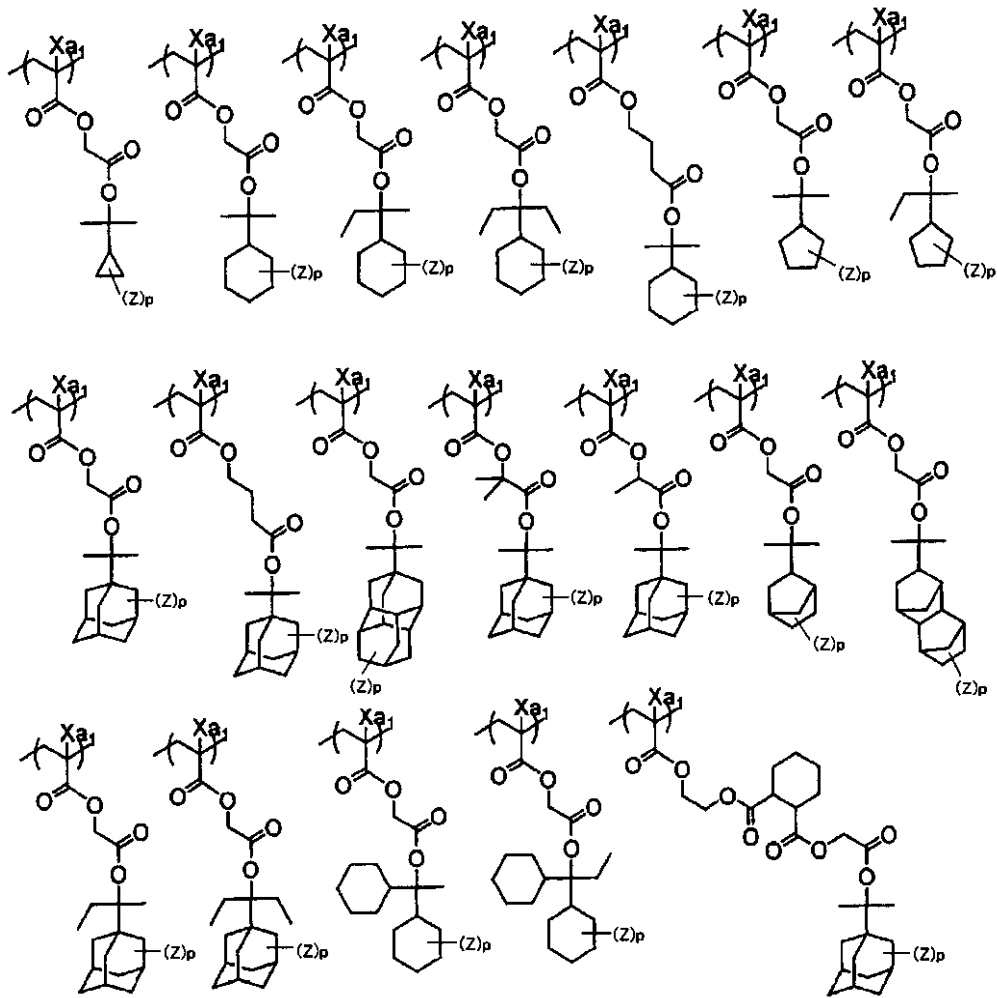
【化3】



10

【0104】

【化4】



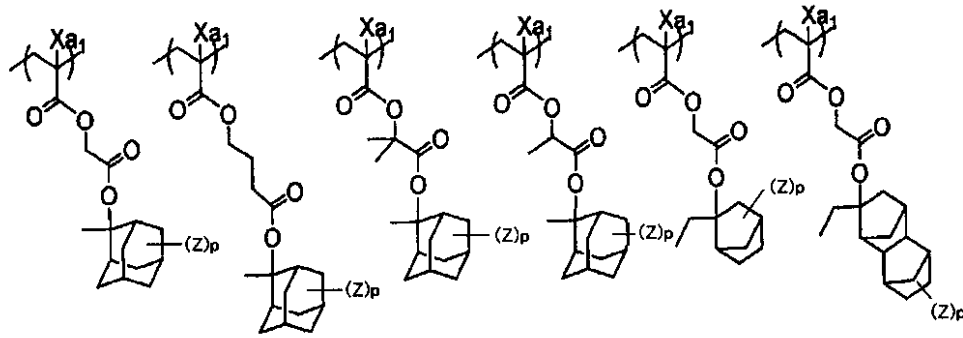
20

30

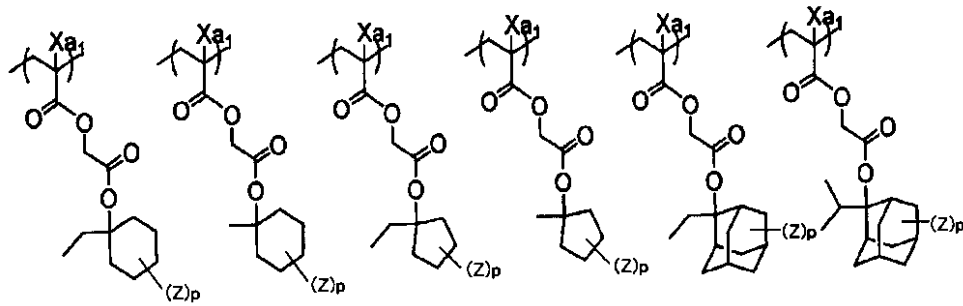
40

【0105】

【化5】



10

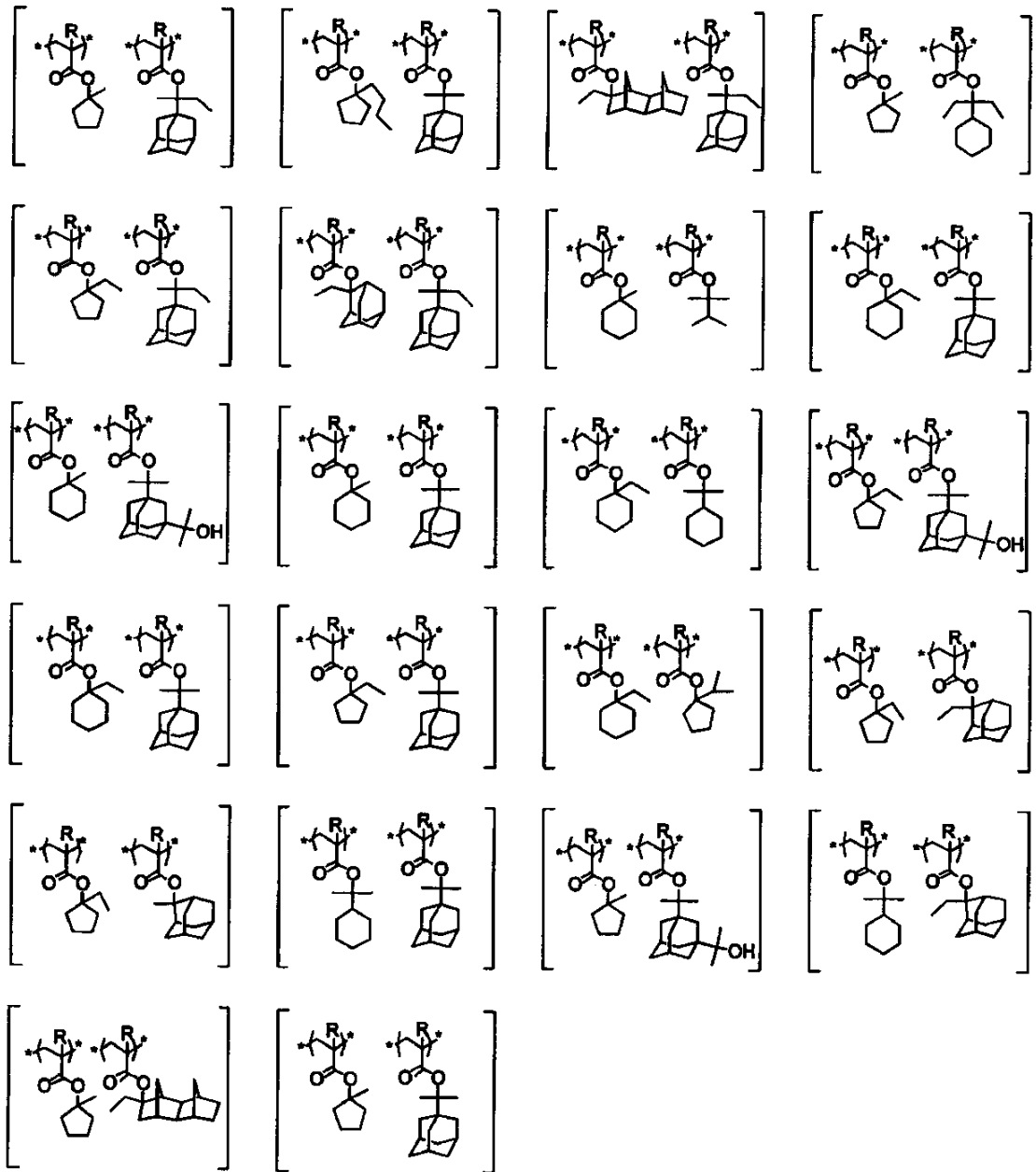


20

【0106】

樹脂(A)が、酸分解性基を含む繰り返し単位を複数含んでいる場合、及び、複数の樹脂(A)が異なる酸分解性基を含む繰り返し単位を有する場合の、好ましい組み合わせとしては、例えば、以下のものが挙げられる。なお、下式において、Rは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【化6】



10

20

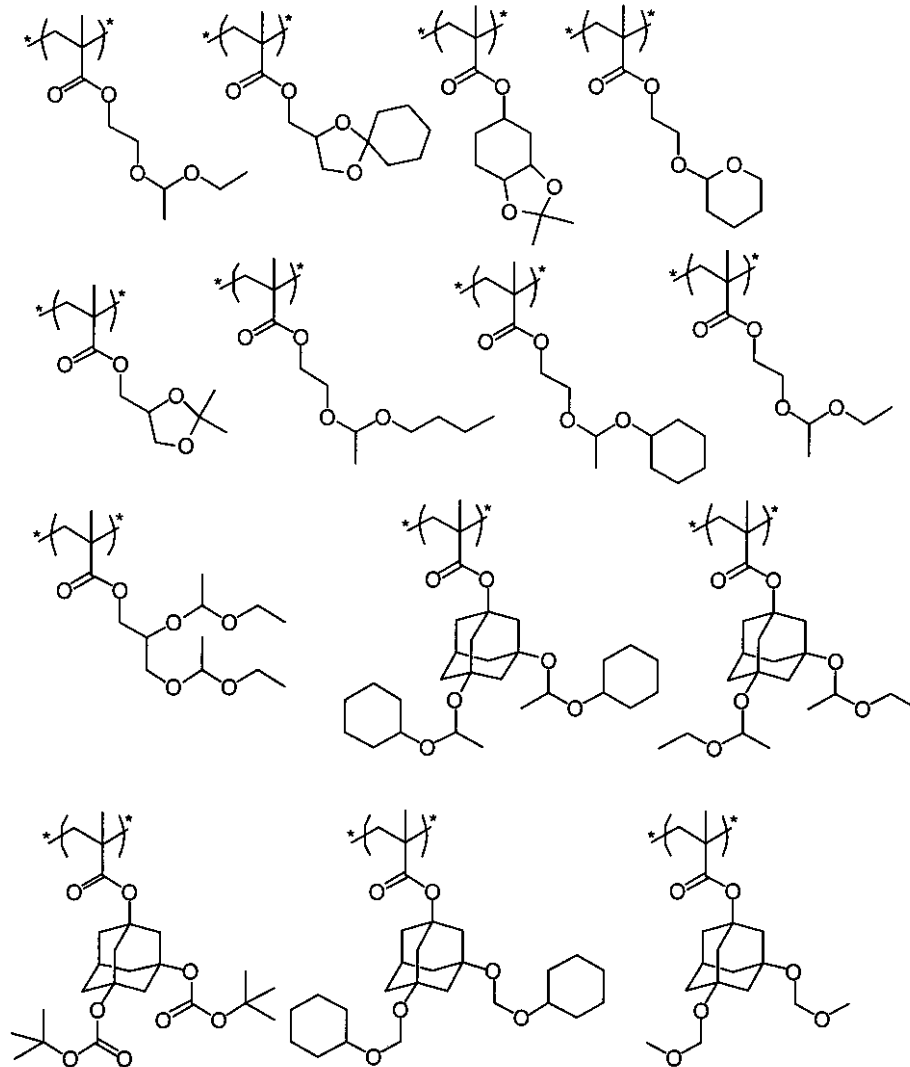
30

【0107】

また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる態様として、以下で表されるような、酸の作用によりアルコール性ヒドロキシ基を生じる繰り返し単位も好ましい。ここで、アルコール性ヒドロキシ基とは、非フェノール性のヒドロキシ基、より具体的には、 pK_a が 12 以上且つ 20 以下のヒドロキシ基のことを表す。

40

【化7】



10

20

30

【0108】

(a2) アルコール性水酸基を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、主鎖又は側鎖の少なくともいずれか一方にアルコール性水酸基を有する繰り返し単位(a2)を有していても良い。このような単位を含有することにより、基板密着性の向上が期待できる。また、本発明のレジスト組成物が後述する架橋剤を含有する場合、樹脂(A)は、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位(a2)を有することが好ましい。アルコール性水酸基は、架橋性基として機能するため、水酸基が酸の作用によって架橋剤と反応し、該レジスト膜の有機溶剤を含む現像液に対する不溶化又は難溶化が更に促進され、ラインウィズスラフネス(LWR)性能が更に改善するという効果が生じるためである。

40

【0109】

本発明におけるアルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基(フェノール性水酸基)以外のものであれば限定されないが、本発明においては先に酸基として挙げた、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコールにおける水酸基以外のものが好ましい。架橋剤(C)との反応効率が向上する為、該水酸基は1級アルコール性水酸基(水酸基が置換している炭素原子が、水酸基とは別に2つの水素原子を有する基)、又は水酸基が置換している炭素原子に他の電子求引性基が結合していない2級アルコール性水酸基であることが好ましい。

【0110】

アルコール性水酸基は繰り返し単位(a2)あたり1~3個有していることが好ましく

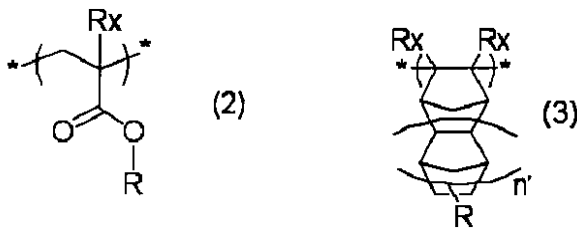
50

、より好ましくは1個又は2個有する。

【0111】

このような繰り返し単位としては、一般式(2)又は一般式(3)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化8】



10

【0112】

上記一般式(2)中、 R_x 及びRの少なくとも一方がアルコール性水酸基を有する構造を表す。

上記一般式(3)中、2つの R_x 及びRの少なくとも1つがアルコール性水酸基を有する構造を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。

【0113】

アルコール性水酸基を有する構造としては、例えばヒドロキシアルキル基(炭素数2~8が好ましく、炭素数2~4がより好ましい)、ヒドロキシシクロアルキル基(好ましくは炭素数4~14)、ヒドロキシアルキル基で置換されたシクロアルキル基(好ましくは総炭素数5~20)、ヒドロキシアルコキシ基で置換されたアルキル基(好ましくは総炭素数3~15)、ヒドロキシアルコキシ基で置換されたシクロアルキル基(好ましくは総炭素数5~20)等が挙げられ、上述のように1級アルコールの残基が好ましく、 $-(CH_2)_n-OH$ (nは1以上の整数、好ましくは2~4の整数)で表される構造がより好ましい。

20

【0114】

R_x は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は置換基を有してもよいアルキル基(炭素数1~4が好ましい)又は置換基を有してもよいシクロアルキル基(炭素数5~12が好ましい)を表す。 R_x のアルキル基及びシクロアルキル基が有していてもよい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。 R_x のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_x として好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、水酸基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

30

【0115】

Rは、水酸基を有してもよい炭化水素基を表す。Rの炭化水素基としては飽和炭化水素が好ましく、アルキル基(炭素数1~8が好ましく、炭素数2~4がより好ましい)又は単環又は多環の環状炭化水素基(好ましくは炭素数3~20、例えば後述する脂環式基)が挙げられる。n'は0~2の整数を表す。

【0116】

繰り返し単位(a2)は、主鎖の位(例えば式(2)における R_x)が置換されていても良いアクリル酸のエステルから誘導される繰り返し単位であることが好ましく、式(2)に対応する構造のモノマーから誘導されることがより好ましい。また、単位中に脂環式基を有することが好ましい。脂環式基としては、単環又は多環式の構造が考えられるが、エッチング耐性の観点から多環式の構造が好ましい。

40

【0117】

脂環式基として具体的には、単環式構造としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、多環式構造としては、ノルボルニル、イソボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロドデカニル、ヘキサシクロヘプタデカニル、アダマンチル、ジアマンチル、スピロデカニル、スピロウンデカニルなどが挙げら

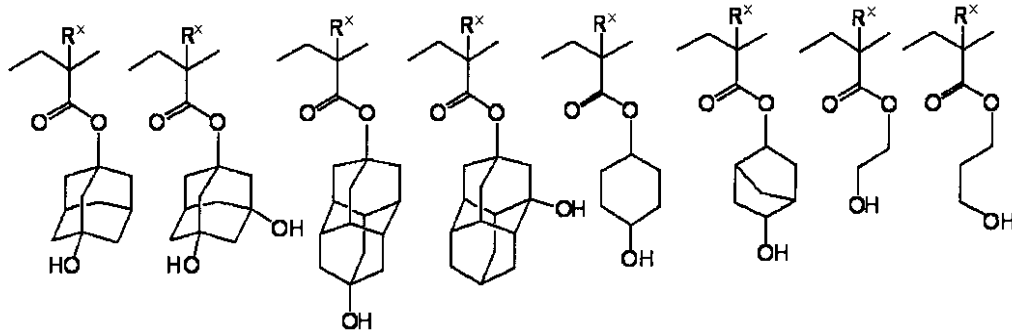
50

れる。これらのうち、アダマンチル、ジアママンチル、ノルボルニル構造が好ましい。

【0118】

以下に繰り返し単位(a2)を例示するが、本発明は、これらに限定されない。具体例中、R^xは水素原子又はメチル基を表す。

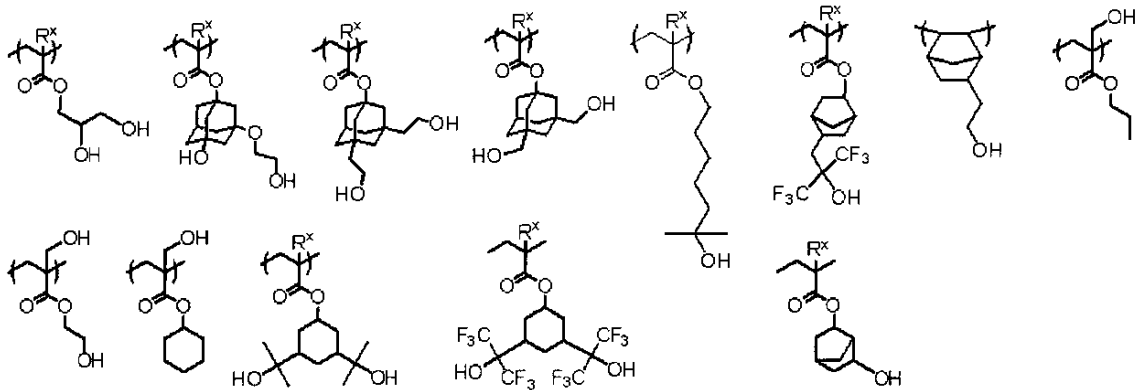
【化9】



10

【0119】

【化10】



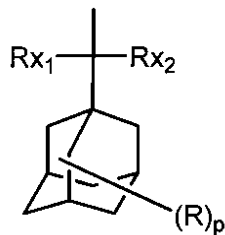
20

【0120】

繰り返し単位(a2)は、前述の繰り返し単位(a1)及び後述の繰り返し単位(a3)、(a4)のうち少なくとも1種がアルコール性水酸基を有した構造であってもよい。例えば、前述の(a1)酸分解性基を有する繰り返し単位における、酸の作用により脱離する部分が、アルコール性水酸基を有していてもよい。このような繰り返し単位を含有することにより、架橋効率を最適化できるのではないかと推測される。このような構造として具体的には、前掲の一般式(AI)において、原子団-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})の部分の水酸基を有する場合、より具体的には、原子団-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})が下式で表され、式中のRが水酸基、水酸基を有する直鎖又は分岐のアルキル基、又は水酸基を有するシクロアルキル基であり、pが好ましくは1以上の整数である場合、などが挙げられる。

30

【化11】



40

【0121】

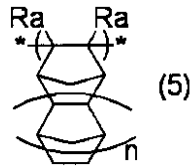
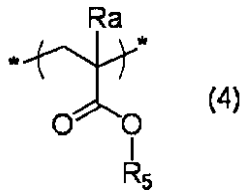
(a3)非極性基を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、更に、非極性基を有する繰り返し単位(a3)を有することが好ましい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できると

50

もに、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。非極性基を有する繰り返し単位 (a 3) は、繰り返し単位中に極性基 (例えば前記酸基、水酸基、シアノ基等) を含まない繰り返し単位であることが好ましく、前述の酸分解性基及び後述のラクトン構造を有さない繰り返し単位であることが好ましい。このような繰り返し単位としては、一般式 (4) 又は一般式 (5) で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化 1 2】



10

【 0 1 2 2】

上記一般式中、

R₅ は水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

【 0 1 2 3】

R_a は、複数存在する場合互いに独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子又はアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) を表す。R_a のアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。R_a のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R_a は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

20

【 0 1 2 4】

n は 0 ~ 2 の整数を表す。

【 0 1 2 5】

R₅ は好ましくは少なくとも一つの環状構造を有する。

【 0 1 2 6】

R₅ における炭化水素基としては、例えば鎖状及び分岐の炭化水素基、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。R₅ は、ドライエッチング耐性の観点から、好ましくは単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基を含み、更に好ましくは多環式炭化水素基を含む。

30

【 0 1 2 7】

R₅ は、好ましくは - L₄ - A₄ - (R₄)_{n₄} で表される基を表す。L₄ は単結合又は 2 価の炭化水素基を表し、好ましくは単結合、アルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 3) 又はシクロアルキレン基 (好ましくは炭素数 5 ~ 7) であり、より好ましくは単結合である。A₄ は (n₄ + 1) 価の炭化水素基 (好ましくは炭素数 3 ~ 30、より好ましくは炭素数 3 ~ 14、更に好ましくは炭素数 6 ~ 12) を表し、好ましくは単環又は多環の脂環炭化水素基を表す。n₄ は、0 ~ 5 の整数を表し、好ましくは 0 ~ 3 の整数である。R₄ は炭化水素基を表し、好ましくはアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 3) 又はシクロアルキル基 (好ましくは炭素数 5 ~ 7) を表す。

40

【 0 1 2 8】

鎖状及び分岐の炭化水素基としては、たとえば、炭素数 3 ~ 12 のアルキル基が挙げられる。単環式炭化水素基としては、たとえば、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルケニル基、フェニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3 から 7 の単環式飽和炭化水素基である。

【 0 1 2 9】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基 (例えばビスシクロヘキシル基)、架橋環式炭化水素基が含まれる。架橋環式炭化水素基として、2 環式炭化水素基、3 環式炭化水素基、4 環式炭化水素基などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素基には、縮合環式炭化水素

50

基（例えば、5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した基）も含まれる。好ましい架橋環式炭化水素基としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

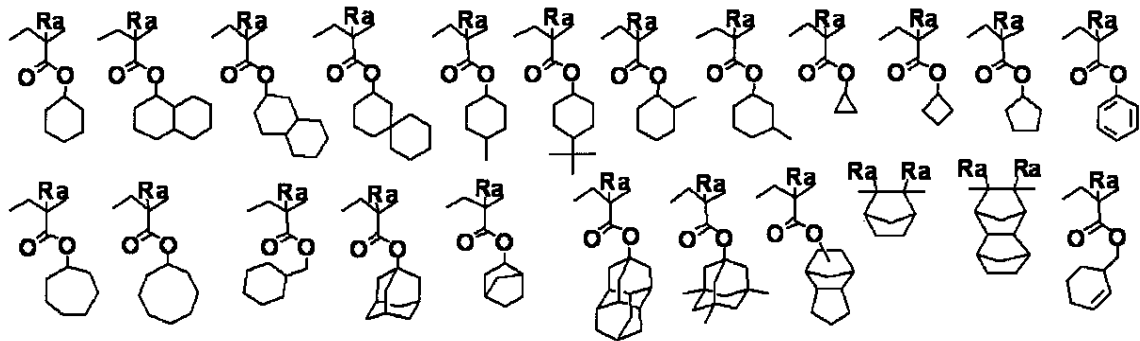
【0130】

これらの基は更に置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、t-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基を挙げることができる。

【0131】

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

【化13】



【0132】

(a4) ラクトン構造を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0133】

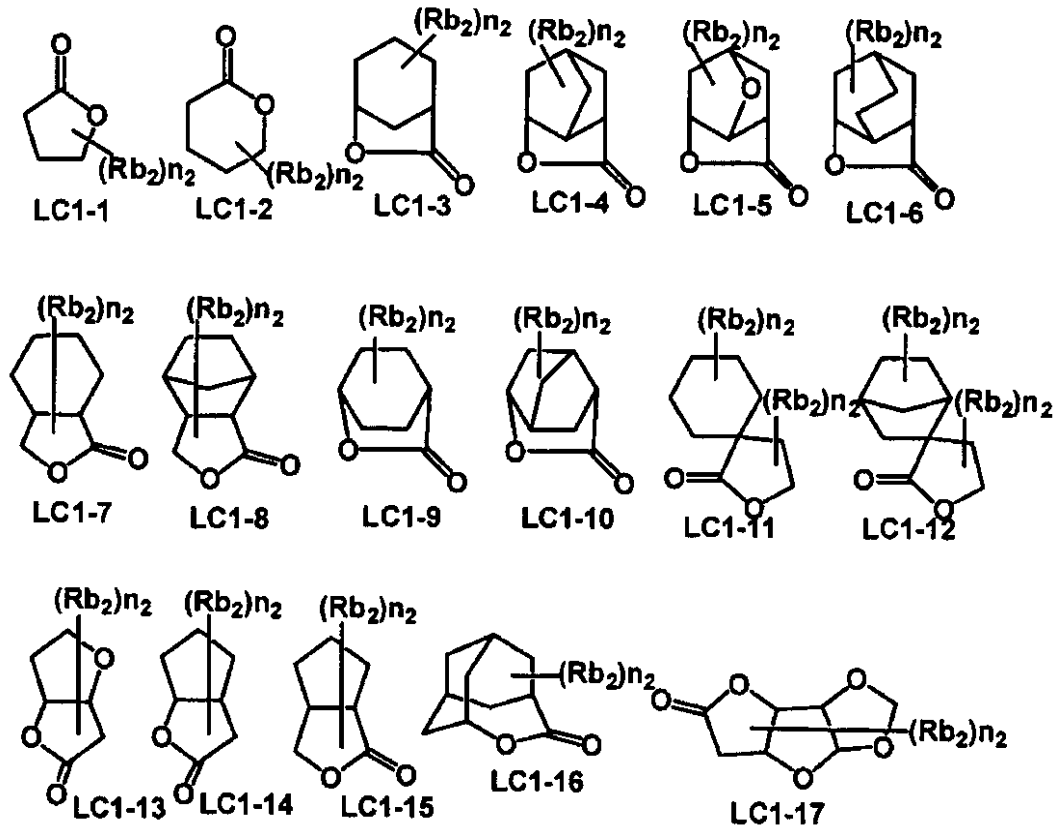
ラクトン構造はいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビスシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)、(LC1-17)であり、特定のラクトン構造を用いることでLWR、現像欠陥が良好になる。

10

20

30

【化14】



10

20

【0134】

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

30

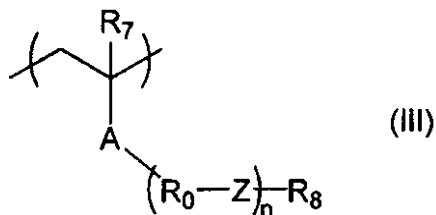
【0135】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を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。

【0136】

ラクトン構造を有する繰り返し単位として、下記一般式 (III) で表される単位を含むことが好ましい。

【化15】



40

【0137】

式 (III) 中、

A は、エステル結合 ($-COO-$ で表される基) 又はアミド結合 ($-CONH-$ で表される基) を表す。

50

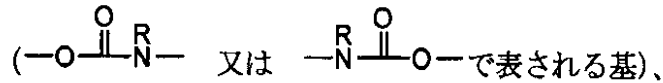
【0138】

R₀ は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

【0139】

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

【化16】

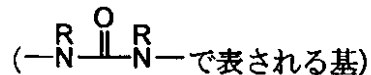


10

【0140】

又はウレア結合

【化17】



【0141】

を表す。ここで、R は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

R₈ は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

20

n は、-R₀-Z- で表される構造の繰り返し数であり、0~5の整数を表し、0又は1であることが好ましい。

R₇ は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R₀ のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

【0142】

R₇ のアルキル基は、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。アルキル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

30

【0143】

R₀ のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇ におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。

【0144】

R₇ は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

【0145】

R₀ における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1~10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1~5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3~20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

40

【0146】

R₈ で表されるラクトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)~(LC1-17)で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい

50

。また、(LC1-1) ~ (LC1-17) における n_2 は 2 以下のものがより好ましい。

【0147】

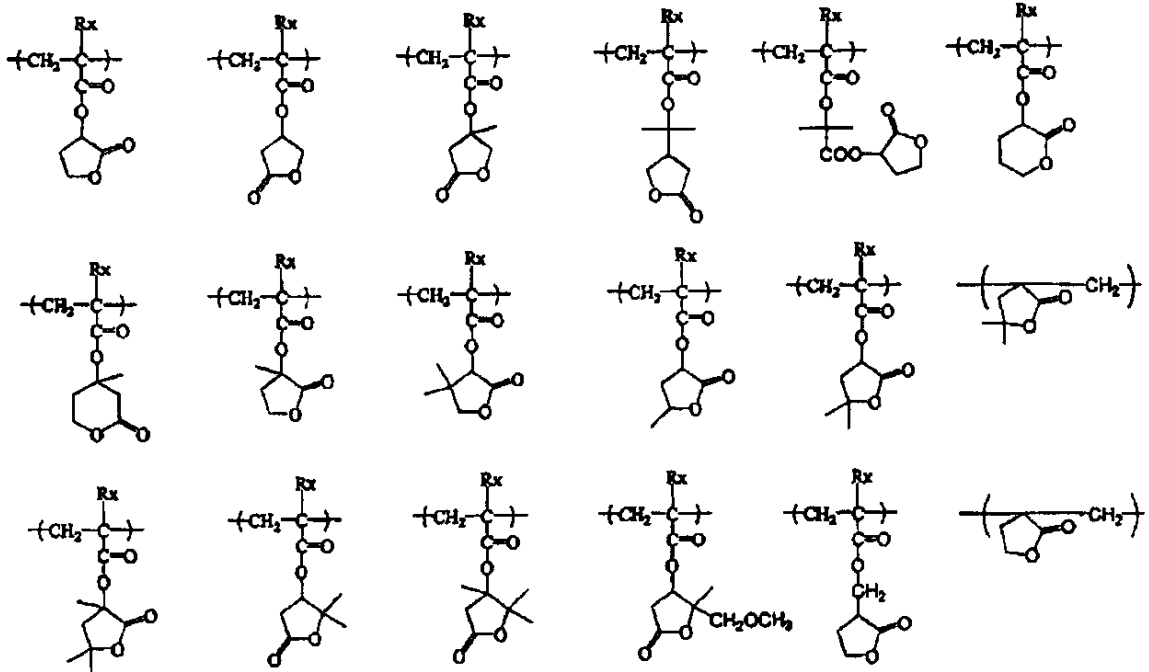
また、 R_8 は無置換のラクトン構造を有する 1 価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する 1 価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造 (シアノラクトン) を有する 1 価の有機基がより好ましい。

【0148】

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

【化18】

(式中 R_x は H、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3)



10

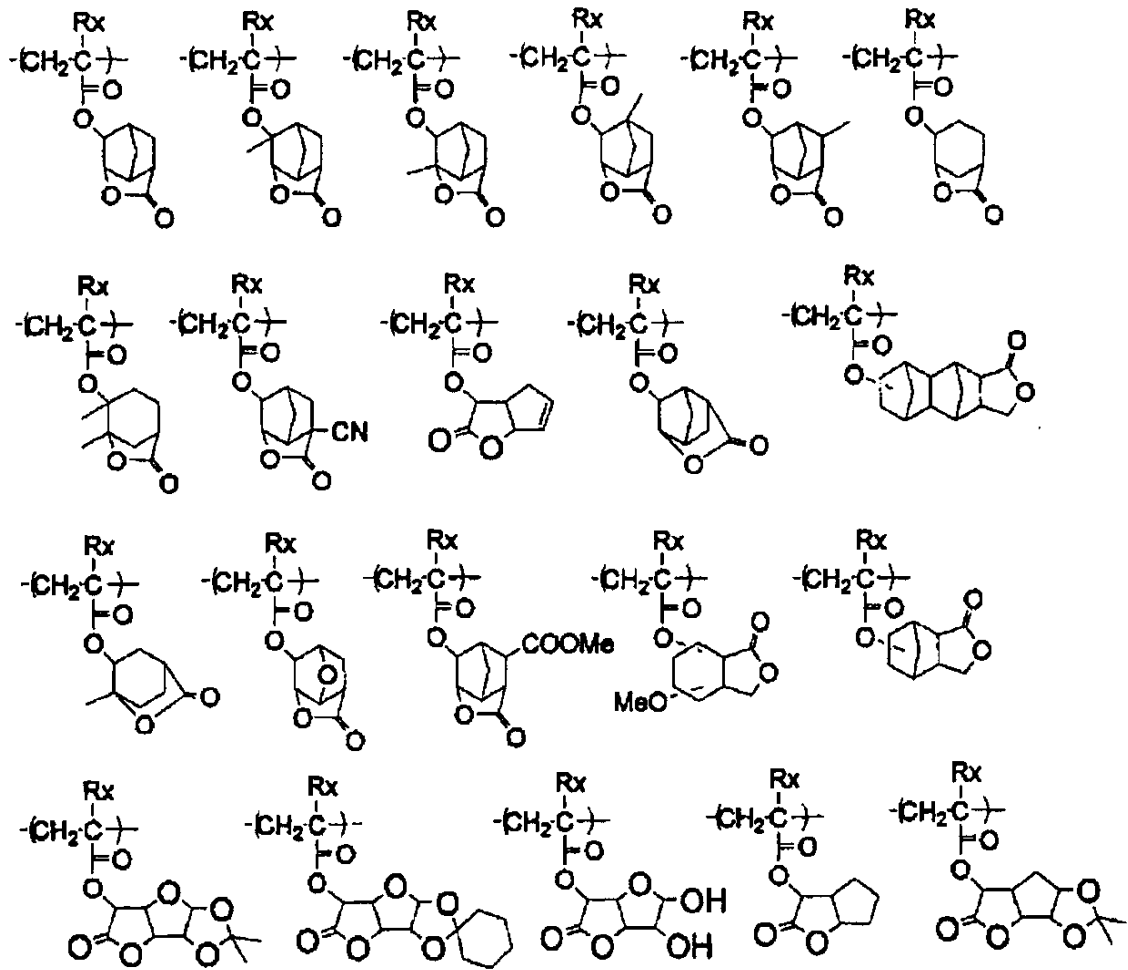
20

30

【0149】

【化19】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



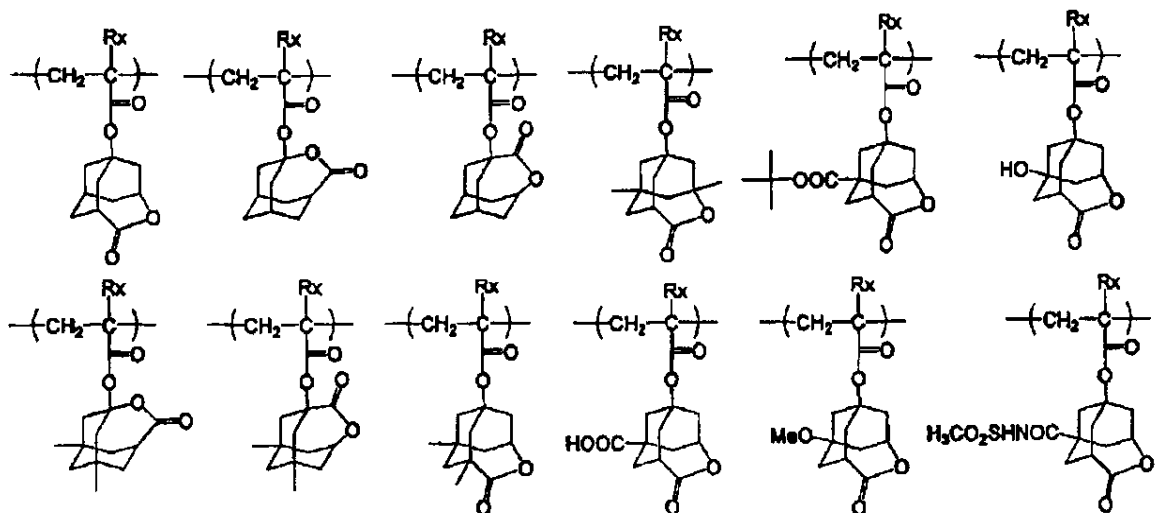
10

20

【0150】

【化20】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



30

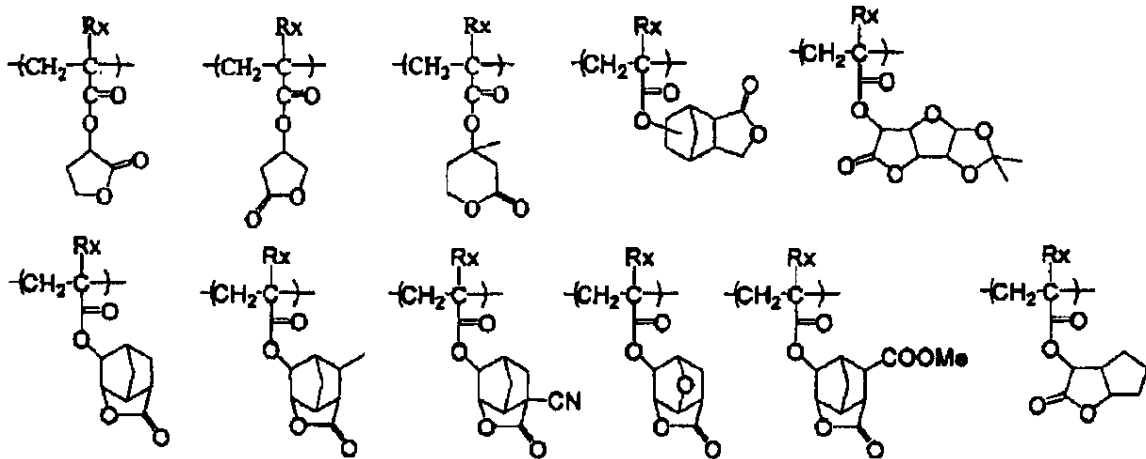
40

【0151】

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

50

【化 2 1】

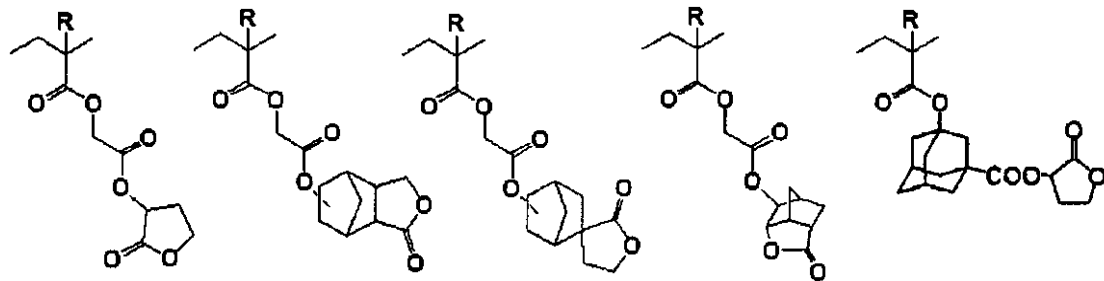
(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

【 0 1 5 2】

下記具体例中、Rは、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基を表す。

【化 2 2】

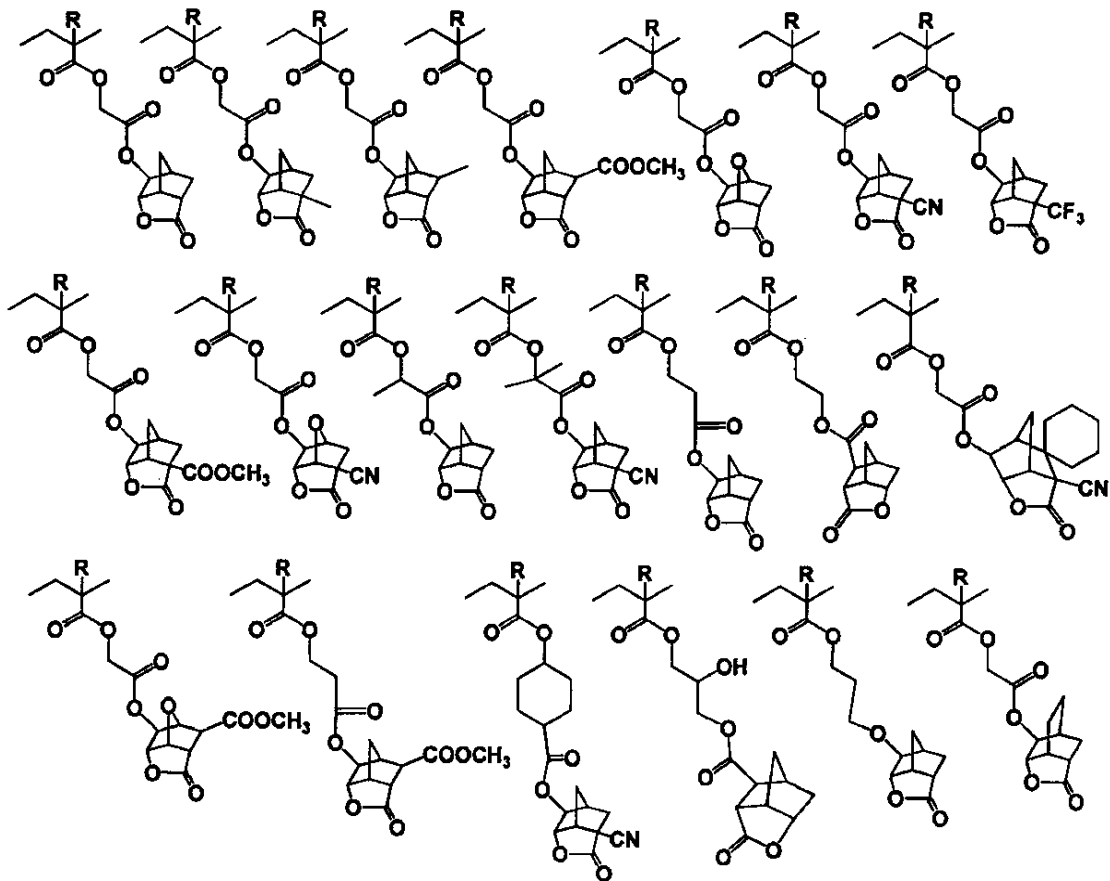


20

【 0 1 5 3】

30

【化23】

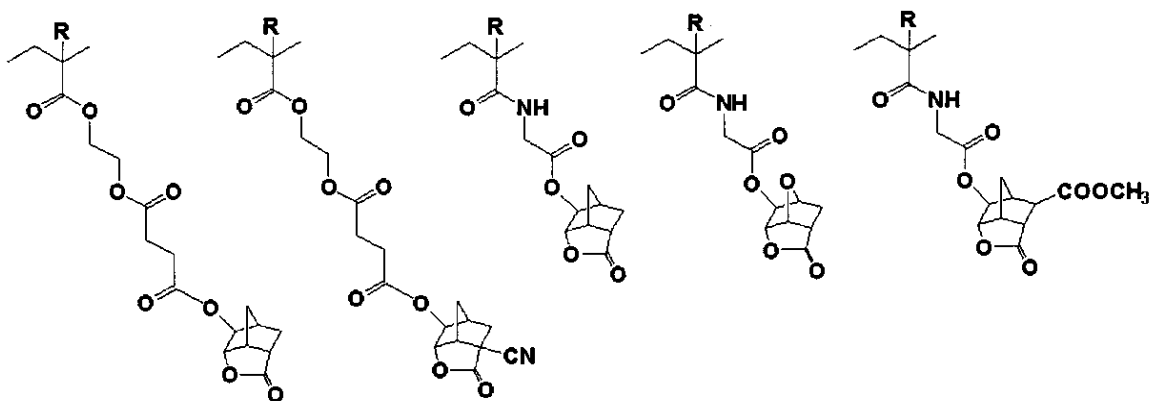


10

20

【0154】

【化24】



30

【0155】

本発明の効果を高めるために、2種以上のラクトン繰り返し単位を併用することも可能である。

40

【0156】

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

【0157】

樹脂(A)は2種以上の樹脂を混合してなる樹脂であってもよく、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、例えば繰り返し単位(a2)を含む樹脂と繰り返し単位(a3)を含む樹脂とを混合した樹脂を用いることもできる。

50

【0158】

また、繰り返し単位(a1)を含む樹脂と繰り返し単位(a1)を含まない樹脂とを混合して用いることも好ましい。

【0159】

本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂(A)は実質的に芳香族基を有さない(具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、理想的には0モル%、すなわち、芳香族基を有さない)ことが好ましく、樹脂(A)が単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

【0160】

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

【0161】

本発明において、各繰り返し単位の含有量は以下のとおりである。各繰り返し単位は複数種類含有してもよく、下記含有量は複数種類含有する場合は合計した量である。

【0162】

酸分解性基を有する繰り返し単位(a1)の含有量は、樹脂(A)を構成する全繰り返し単位に対し、20~70mol%が好ましく、より好ましくは30~60mol%である。

【0163】

樹脂(A)がアルコール性水酸基を有する繰り返し単位(a2)を含有する場合、その含有量は、樹脂(A)を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に10~80mol%、好ましくは10~60mol%である。

【0164】

非極性基を有する繰り返し単位(a3)を含有する場合、その含有量は、樹脂(A)を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に20~80mol%、好ましくは30~60mol%である。

【0165】

ラク톤を有する繰り返し単位(a4)を含有する場合、その含有量は、樹脂中の全繰り返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

【0166】

なお、樹脂(A)において、各繰り返し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現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更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することができる。

【0167】

樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1~10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。詳細な合成方法、そして精製方法などは、丸善株式会社発行「第5版 実験化学講座26 高分子化学」の第2章「高分子合成」などに記載の方法を用いることができる。

【0168】

樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~20,000、更に好ましくは3,000~15,000、特に好ましくは3,000~10,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

【0169】

分散度（分子量分布）は、通常 1 ~ 3 であり、好ましくは 1 ~ 2 . 6、更に好ましくは 1 ~ 2、特に好ましくは 1 . 4 ~ 1 . 7 の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【 0 1 7 0 】

本発明のレジスト組成物において、樹脂（A）の組成物全体中の配合量は、全固形分中好ましくは 6 5 ~ 9 7 質量%、より好ましくは 7 5 ~ 9 5 質量%である。

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

【 0 1 7 1 】

[2] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有する。

【 0 1 7 2 】

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

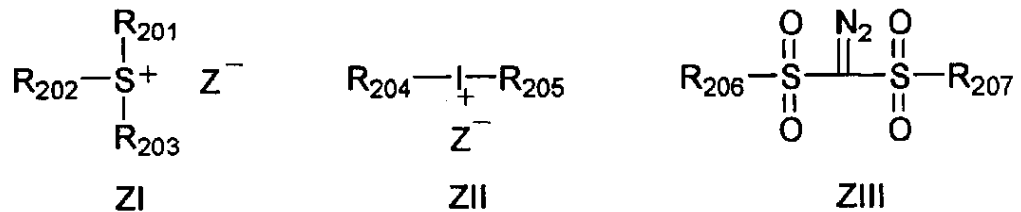
【 0 1 7 3 】

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 1 7 4 】

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

【化 2 5】



【 0 1 7 5 】

上記一般式（Z I）において、R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ は、各々独立に、有機基を表す。R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0 である。また、R₂₀₁ ~ R₂₀₃ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。Z⁻ は、非求核性アニオンを表す。

【 0 1 7 6 】

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）メチドアニオン等を挙げることができる。

【 0 1 7 7 】

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 1 7 8 】

10

20

30

40

50

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。

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

【0179】

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を挙げることができる。

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。

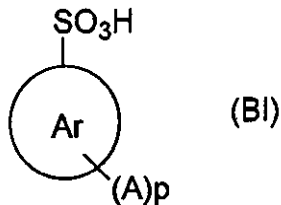
10

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。

【0180】

芳香族スルホン酸アニオンとしては、下記式(BI)で表されるアリールスルホン酸を生じるアニオンも好ましい。

【化26】



20

【0181】

式(BI)中、

Arは、芳香族環を表し、スルホン酸基及びA基以外に更に置換基を有してもよい。

【0182】

pは、0以上の整数を表す。

【0183】

Aは、炭化水素基を有する基を表す。

【0184】

pが2以上のとき、複数のA基は同一でも異なってもよい。

30

【0185】

一般式(BI)について更に詳細に説明する。

【0186】

Arにより表される芳香族環としては、炭素数6～30の芳香族環が好ましい。

【0187】

具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【0188】

上記芳香族環がスルホン酸基及びA基以外に有し得る置換基としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基等を挙げることができる。また、2以上の置換基を有する場合、少なくとも二つの置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

40

【0189】

Aにより表される、炭化水素基を有する基における炭化水素基としては、非環式炭化水素基、又は環状脂肪族基が挙げられ、該炭化水素基の炭素原子数は3以上であることが好ましい。

【0190】

A基としては、Arに隣接する炭素原子が3級若しくは4級の炭素原子であることが好ましい。

50

【0191】

A基における非環式炭化水素基としては、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、イソヘキシル基、3,3-ジメチルペンチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。非環式炭化水素基の有する炭素数の上限としては、好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。

【0192】

A基における環状脂肪族基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基、ピネニル基等が挙げられ、置換基を有していてもよい。環状脂肪族基の有する炭素数の上限としては、好ましくは15以下、更に好ましくは12以下である。

10

【0193】

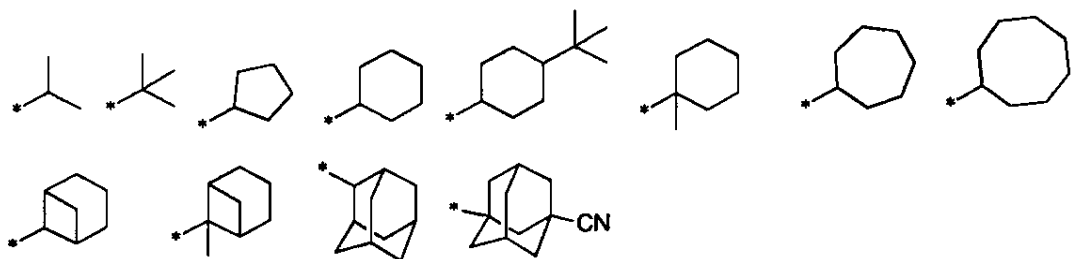
上記非環式炭化水素基又は環状脂肪族基が置換基を有している場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等のアリールオキシ基、メチルチオキシ基、エチルチオキシ基、*tert*-ブチルチオキシ基等のアルキルチオキシ基、フェニルチオキシ基、*p*-トリルチオキシ基等のアリールチオオキシ基、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖アルキル基、及び分岐アルキル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、アセチレン基、プロピニル基、ヘキシニル基等のアルキニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、カルボニル基、シアノ基等が挙げられる。

20

【0194】

Aとしての環状脂肪族基又は非環式炭化水素基を有する基の具体例としては、酸拡散抑制の観点から、下記構造が好ましい。

【化27】



30

【0195】

p は0以上の整数を表し、その上限は化学的に可能な数であれば特に限定されない。酸の拡散抑制の観点から、 p は通常0~5、好ましくは1~4、更に好ましくは2~3、最も好ましくは3を表す。

40

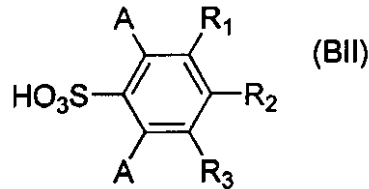
【0196】

A基は、酸拡散抑制の観点から、スルホン酸基の少なくとも1つの α 位を置換していることが好ましく、2つの α 位を置換している構造であることがより好ましい。

【0197】

本発明の酸発生剤(B)は、一態様において、下記一般式(BII)で表される酸を発生する化合物である。

【化28】



【0198】

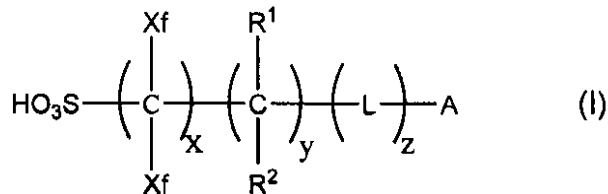
式中、Aは一般式(BI)におけるAと同様であり、二つのAは同一でも異なってもよい。R₁～R₃は、各々独立に、水素原子、炭化水素基を有する基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基又はニトロ基を表す。炭化水素基を有する基の具体例としては、上記に例示した基と同様の基が挙げられる。

10

【0199】

また、好ましいスルホン酸アニオンとして、下記一般式(I)で表される酸を生じるアニオンも挙げることができる。

【化29】



20

【0200】

式中、Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、及び、アルキル基から選ばれる基を表し、複数存在する場合のR¹、R²は、それぞれ同一でも異なってもよい。Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。Aは、環状の有機基を表す。xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

【0201】

一般式(I)について、更に詳細に説明する。

30

【0202】

Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～4である。また、Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0203】

Xfとしてフッ素原子、CF₃が好ましい。特に、双方のXfがフッ素原子であることが好ましい。

【0204】

R¹、R²のアルキル基は、置換基(好ましくはフッ素原子)を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。

40

【0205】

R¹、R²としては、好ましくはフッ素原子又はCF₃である。

【0206】

yは0～4が好ましく、0がより好ましい。xは1～8が好ましく、中でも1～4が好ましい。zは0～8が好ましく、中でも0～4が好ましい。Lの2価の連結基としては特に限定されず、COO⁻、-OCO⁻、-CO⁻、-O⁻、-S⁻、-SO⁻、SO₂⁻、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、-CONR⁻(Rは水素原子、又はアルキル基)、-NR⁻CO⁻(Rは水素原子、又はアルキル基)、又はこれらの複数が連結した連結基を挙げることができ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。この

50

なかでも COO^- 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}$ 、 SO_2- が好ましく、 COO^- 、 $-\text{OCO}-$ 、 SO_2- がより好ましい。

【0207】

Aの環状の有機基としては、特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香属性を有するものだけでなく、芳香属性を有さないものも含む）等が挙げられる。

【0208】

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF（マスクエラーエンハンズメントファクター）向上の観点から好ましい。

10

【0209】

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも193nmにおける光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

【0210】

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環、ピペリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピペリジン環由来のものが好ましい。

20

【0211】

また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、前述の樹脂（A）が有していても一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造を挙げるができる。

【0212】

上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

30

【0213】

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におけるものと同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げるができる。

【0214】

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ものと同様のアリール基を挙げるができる。

40

【0215】

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7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げるができる。

【0216】

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ものと同様のハロゲ

50

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。

【0217】

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。

【0218】

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

10

【0219】

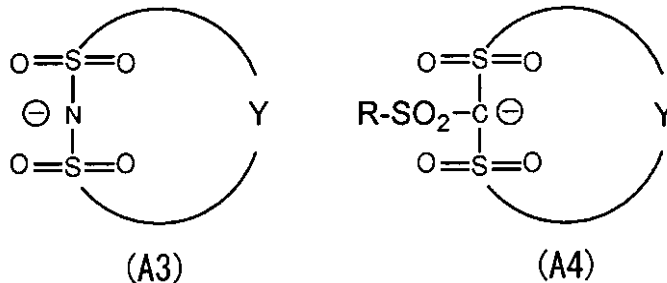
なお、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン中の2つのアルキル基は、同一のものであっても異なってもよい。同様に、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン中の複数のアルキル基は、同一のものであっても異なってもよい。

【0220】

特に、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)メチルアニオンとしては、下記一般式(A3)又は(A4)で表されるアニオンを挙げることができる。

20

【化30】



30

【0221】

一般式(A3)及び(A4)中、

Yは少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキレン基であり、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基である。アルキレン鎖中に酸素原子を含有してもよい。更に好ましくは炭素数2~4のパーフロロアルキレン基であり、最も好ましくはテトラフロロエチレン基、ヘキサフロロプロピレン基、オクタフロロブチレン基である。

【0222】

式(A4)におけるRは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。なお、アルキル基又はシクロアルキル基中のアルキレン鎖中に酸素原子を含有してもよい。

40

【0223】

一般式(A3)又は(A4)で表されるアニオンを有する化合物としては、特開2005-221721号公報に記載されている具体例などを挙げることができる。

【0224】

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。

【0225】

一般式(ZI)におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基としては、例えば、後述する化合物(ZI-1)~(ZI-4)における対応する基を挙げることができる。

50

【0226】

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

【0227】

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-4)を挙げることができる。

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

10

【0228】

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

【0229】

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。

20

【0230】

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。複素環構造としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン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。

【0231】

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

30

【0232】

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

40

【0233】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

【0234】

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。

【0235】

50

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0236】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0237】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2 - オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

10

【0238】

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。

【0239】

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。

【0240】

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 のアルコキシ基を挙げることができる。

20

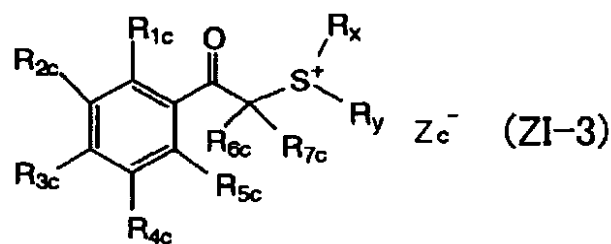
【0241】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0242】

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。

【化 3 1】



30

【0243】

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、ハロゲン原子又はフェニルチオ基を表す。

40

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリアル基を表す。

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、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アルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

【0244】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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

50

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。

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

【0245】

R_{1c} ~ 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。

10

【0246】

R_{1c} ~ 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。

【0247】

好ましくは、R_{1c} ~ 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} ~ 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。

20

【0248】

R_{6c}及びR_{7c}としてのアリアル基としては、好ましくは炭素数5 ~ 15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

【0249】

R_{6c}とR_{7c}とが結合して環を形成する場合に、R_{6c}とR_{7c}とが結合して形成する基としては、炭素数2 ~ 10のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、R_{6c}とR_{7c}とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

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} ~ 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る。

30

【0250】

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} ~ R_{7c}としてのアルキル基及びシクロアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、R_{1c} ~ R_{5c}おけると同様のアルコキシ基を挙げることができ、アルキル基については、例えば、炭素数1 ~ 12のアルキル基、好ましくは、炭素数1 ~ 5の直鎖(例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。

【0251】

アリル基としては、特に制限は無いが、無置換若しくは単環又は多環のシクロアルキル基で置換されたアリル基であることが好ましい。

40

ビニル基としては特に制限は無いが、無置換若しくは単環又は多環のシクロアルキル基で置換されたビニル基であることが好ましい。

【0252】

R_x及びR_yが互いに結合して形成してもよい環構造としては、2価のR_x及びR_y(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等)が一般式(ZI-3)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)が挙げられる。

【0253】

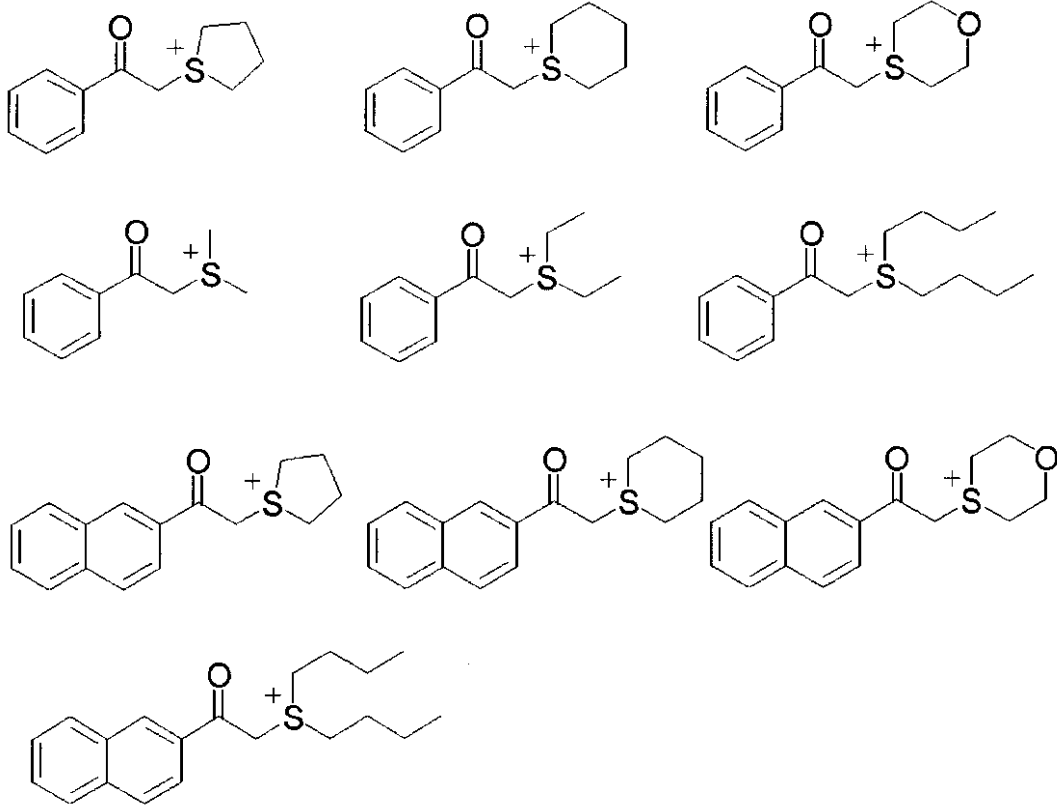
R_x及びR_yは、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、

50

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。

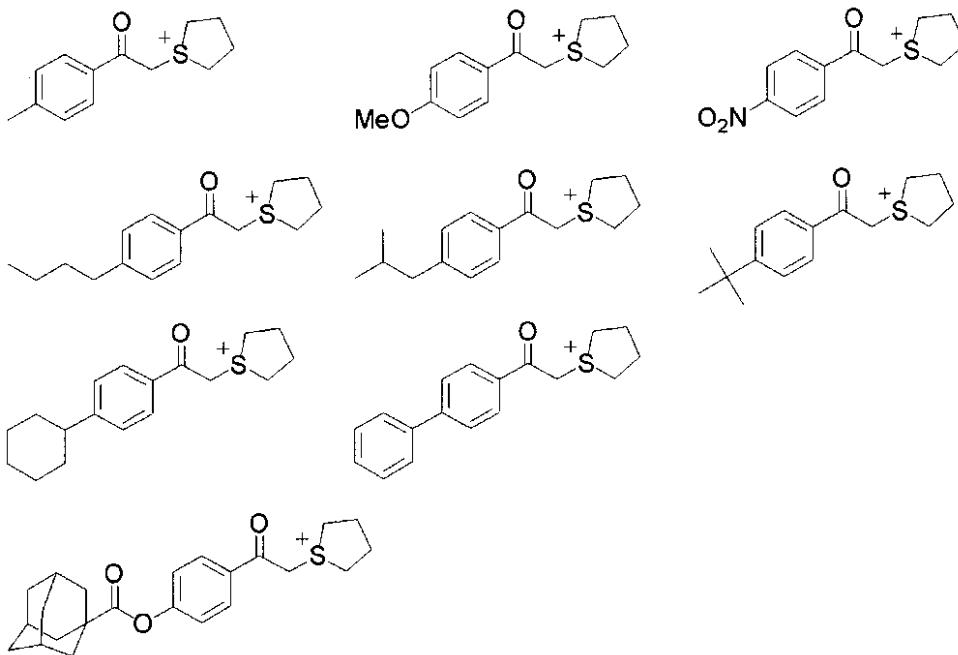
化合物 (Z I - 3) のカチオン部分の具体例を以下に挙げる。

【化 3 2】



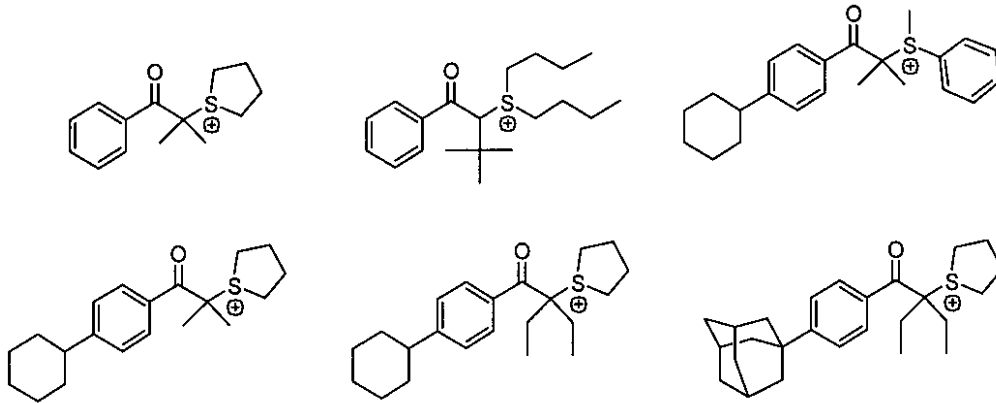
【 0 2 5 4】

【化 3 3】



【 0 2 5 5】

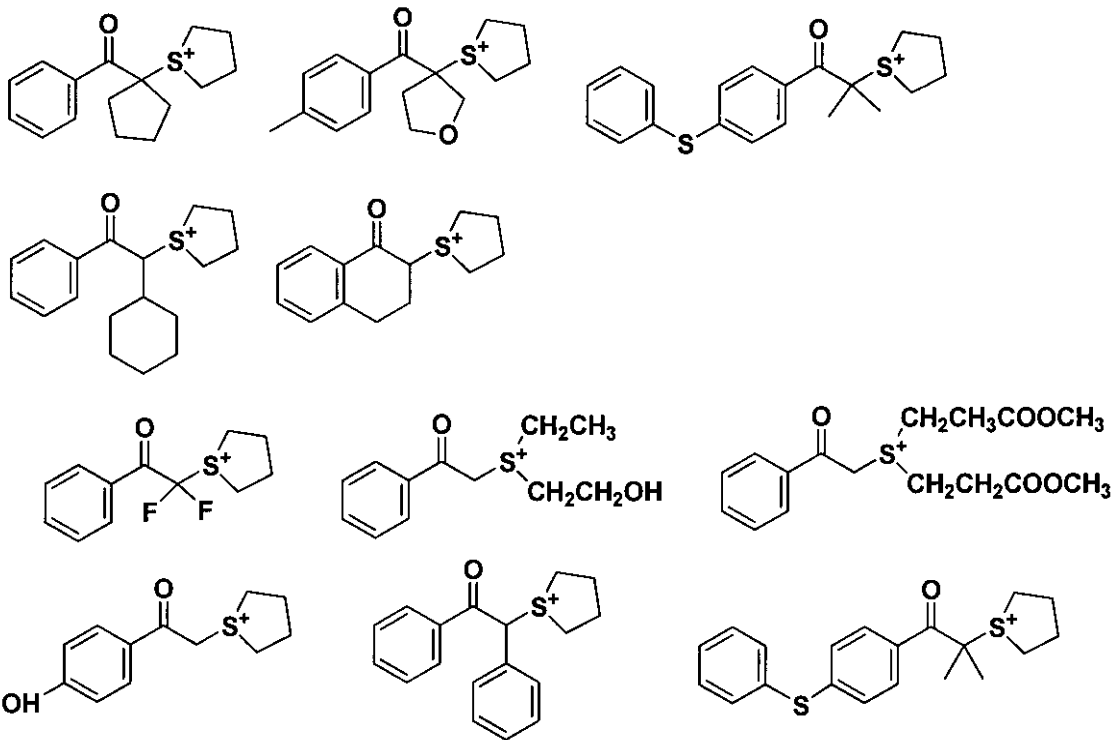
【化34】



10

【0256】

【化35】

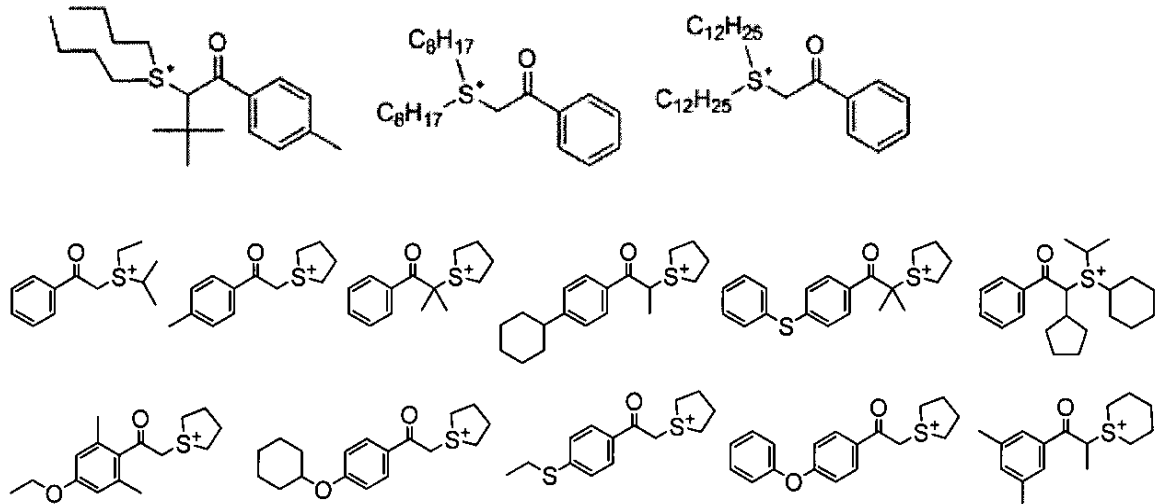


20

30

【0257】

【化36】

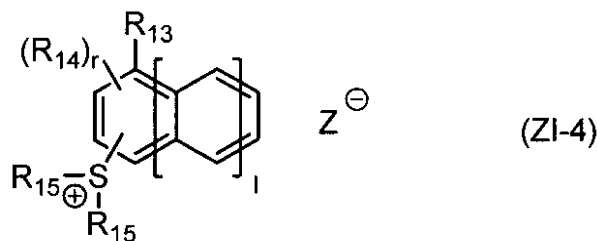


10

【0258】

化合物(ZI-4)は、下記一般式(ZI-4)により表される化合物である。

【化37】



20

【0259】

一般式(ZI-4)中、

R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

30

【0260】

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

【0261】

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。これらの基は置換基を有してもよい。

40

l は0~2の整数を表す。

r は0~8の整数を表す。

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

【0262】

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

50

ることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

【0263】

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、シクロアルケニル基を含み、シクロアルキレン基も含まれ、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル、アダマンチル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルが好ましい。

【0264】

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

【0265】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 2 ~ 11 のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0266】

R_{13} 及び R_{14} の単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基としては、例えば、単環もしくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

【0267】

R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が 7 以上であることが好ましく、総炭素数が 7 以上 15 以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有することが好ましい。総炭素数 7 以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*iso*-アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が 7 以上のものを表す。

【0268】

また、総炭素数が 7 以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキ

10

20

30

40

50

シ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンタンチルオキシ基等が挙げられる。

【0269】

R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、iso-アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

10

【0270】

また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンタンチルメトキシ基、アダマンタンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

【0271】

R_{14} のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した $R_{13} \sim R_{15}$ としてアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

20

【0272】

R_{14} のアルキルスルホニル基およびシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-ブタンスルホニル基、tert-ブタンスルホニル基、n-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、n-ヘキサンスルホニル基、n-ヘプタンスルホニル基、n-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、n-ノナンスルホニル基、n-デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

30

【0273】

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

【0274】

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

40

【0275】

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

【0276】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカル

50

ボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0277】

前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数2~21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

10

【0278】

2個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2個の2価の R_{15} が一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフエン環)が挙げられ、アリアル基またはシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2価の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式(ZI-4)における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフエン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

20

【0279】

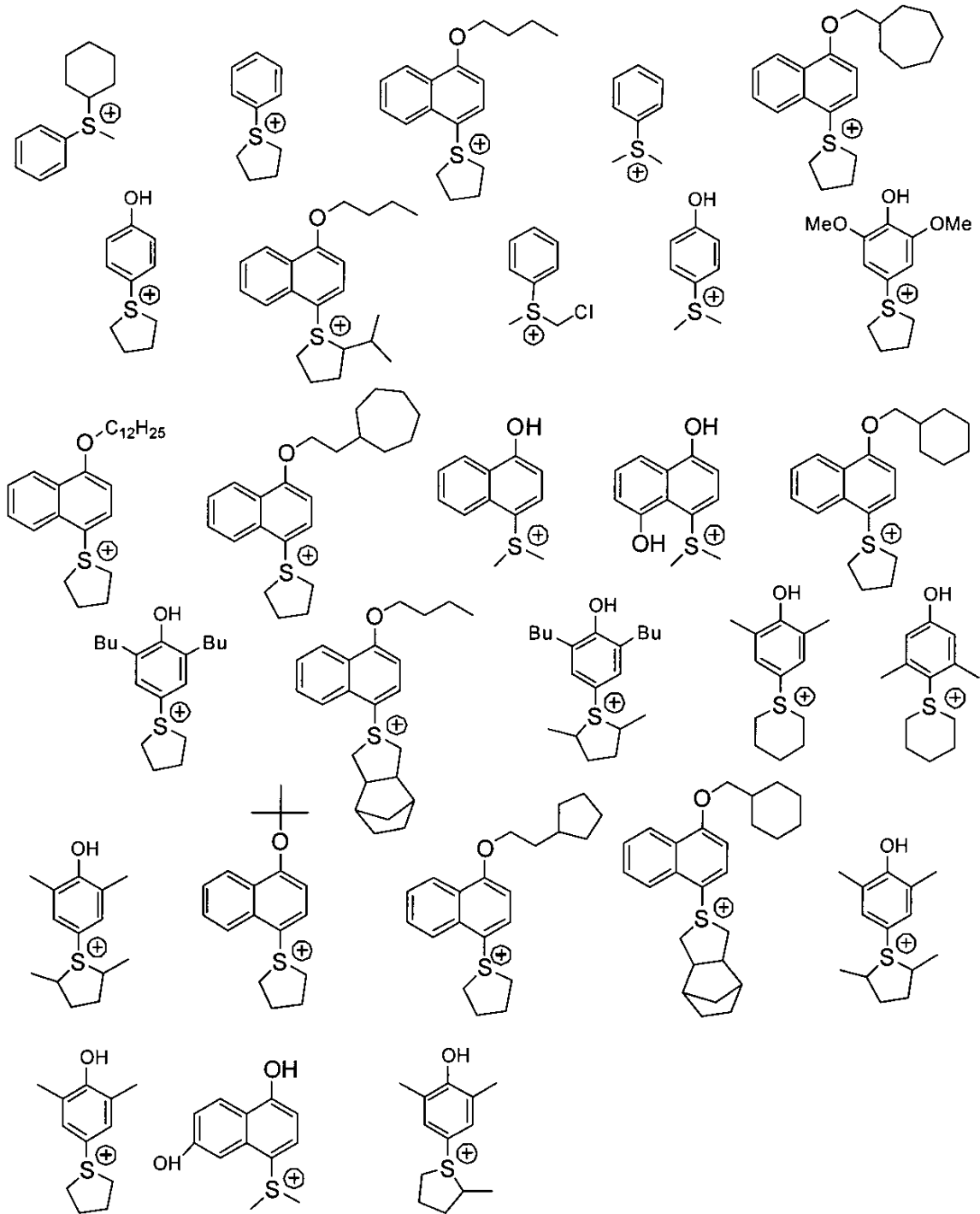
R_{13} 及び R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)が好ましい。

1としては、0または1が好ましく、1がより好ましい。

*r*としては、0~2が好ましい。

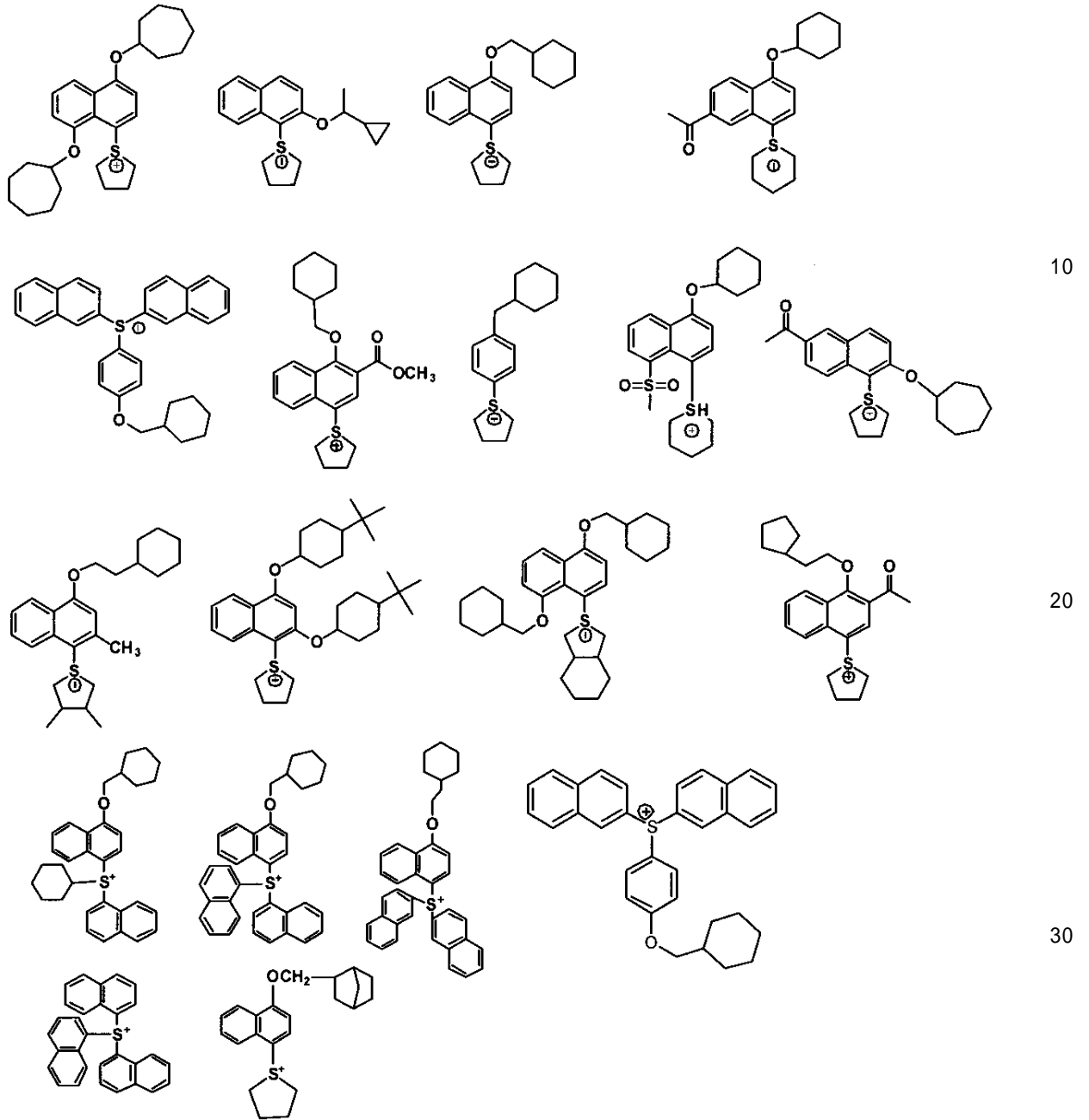
以下に、化合物(ZI-4)のカチオン部分の具体例を挙げる。

【化 3 8】



【 0 2 8 0】

【化 3 9】



【0281】

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。

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。複素環構造としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

【0282】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。

【0283】

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

40

30

50

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。

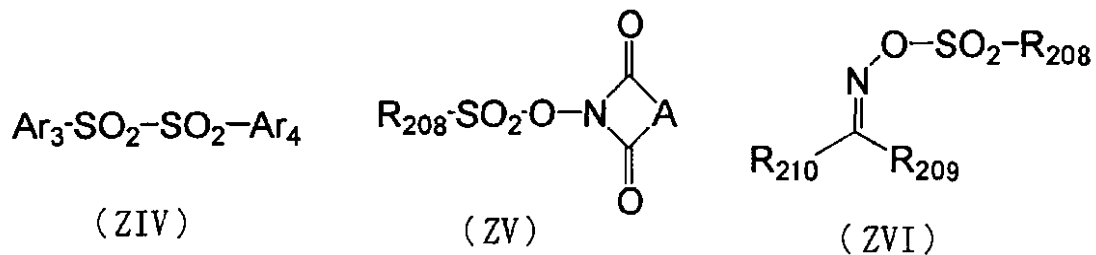
【0284】

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。

【0285】

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

【化40】



10

20

【0286】

一般式(ZIV) ~ (ZVI)中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

【0287】

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀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。

【0288】

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。Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアリール基の具体例としては、上記一般式(ZI-1)におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

30

【0289】

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式(ZI-2)におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

【0290】

Aのアルキレン基としては、炭素数1 ~ 12のアルキレン（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Aのアルケニレン基としては、炭素数2 ~ 12のアルケニレン基（例えば、エチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Aのアリーレン基としては、炭素数6 ~ 10のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、それぞれ挙げることができる。

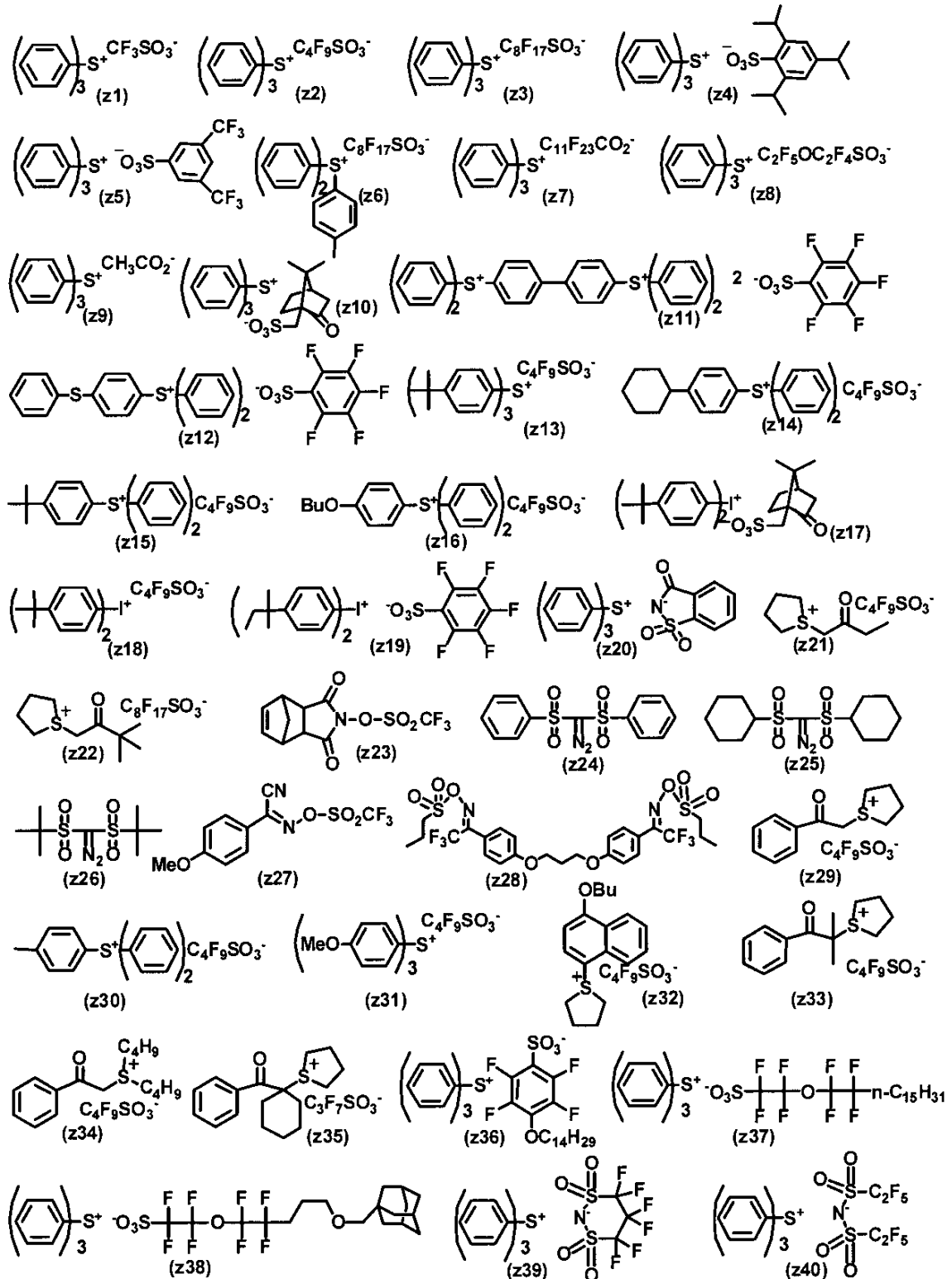
40

【0291】

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

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【化 4 1】



10

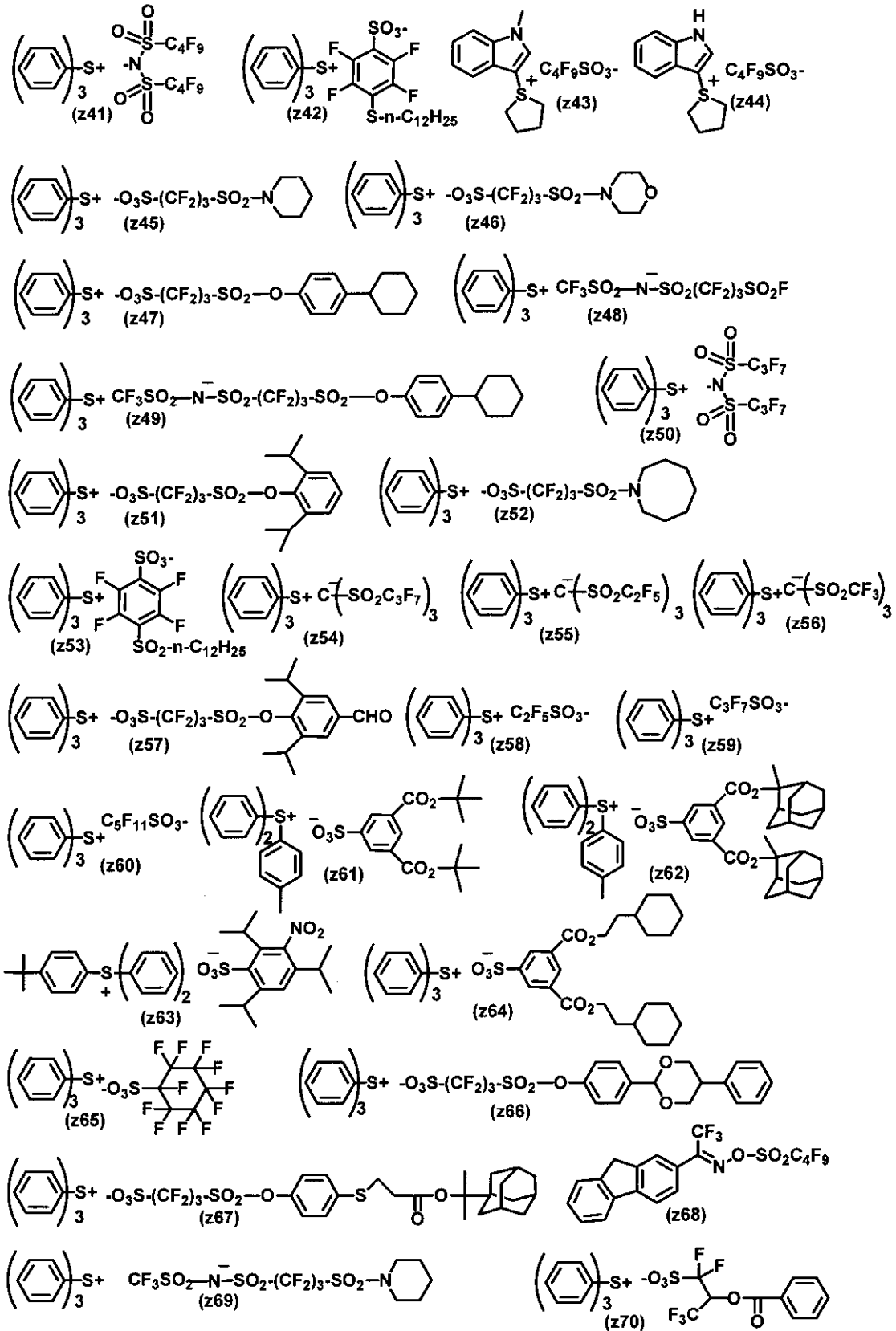
20

30

40

【 0 2 9 2 】

【化 4 2】



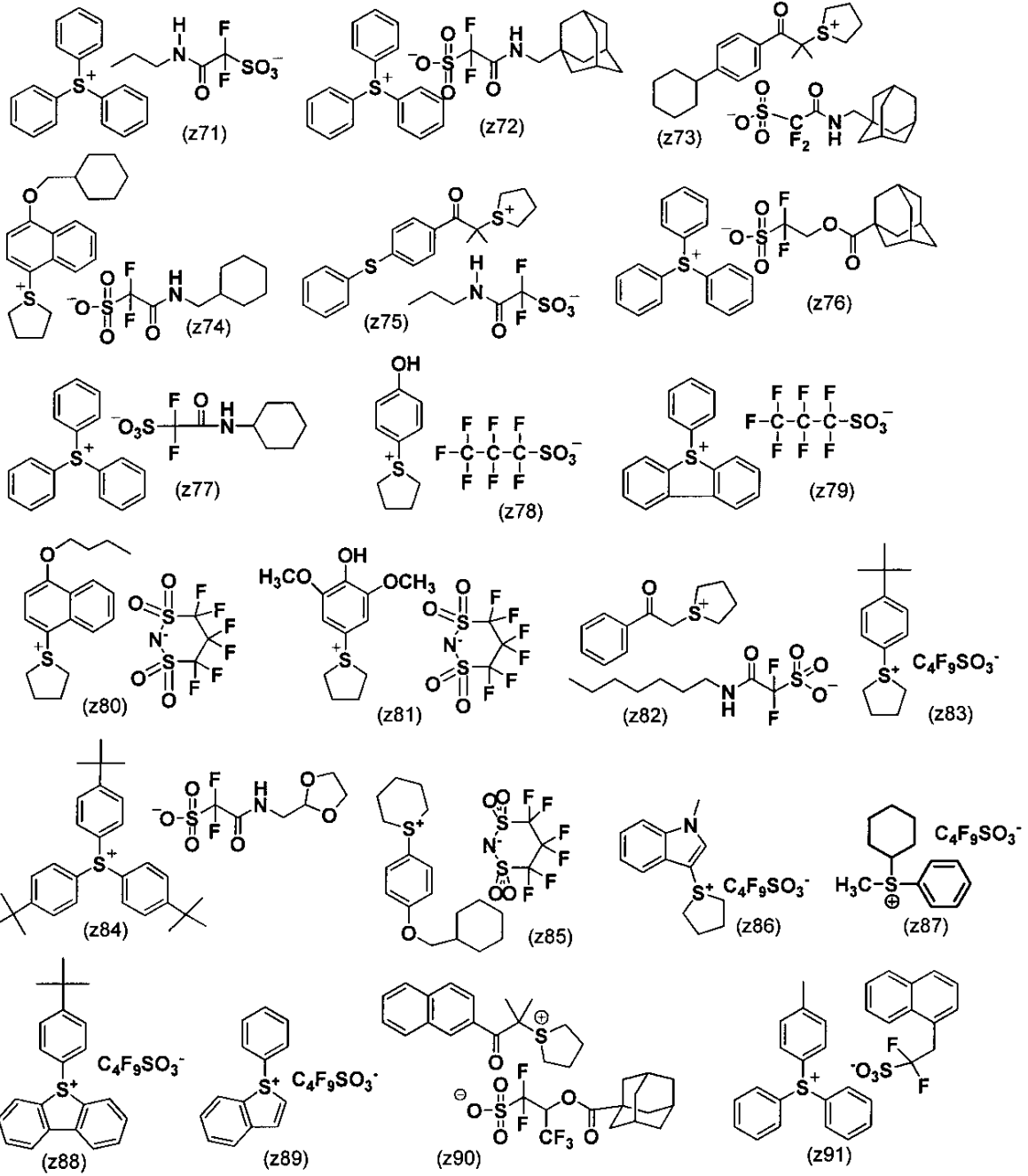
10

20

30

40

【化43】



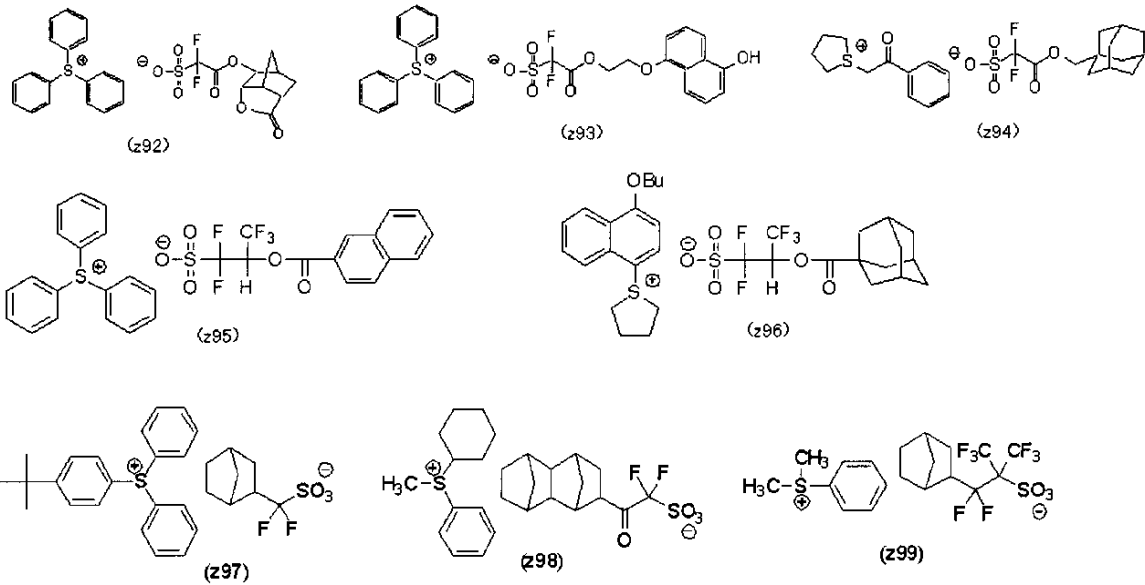
10

20

30

【0294】

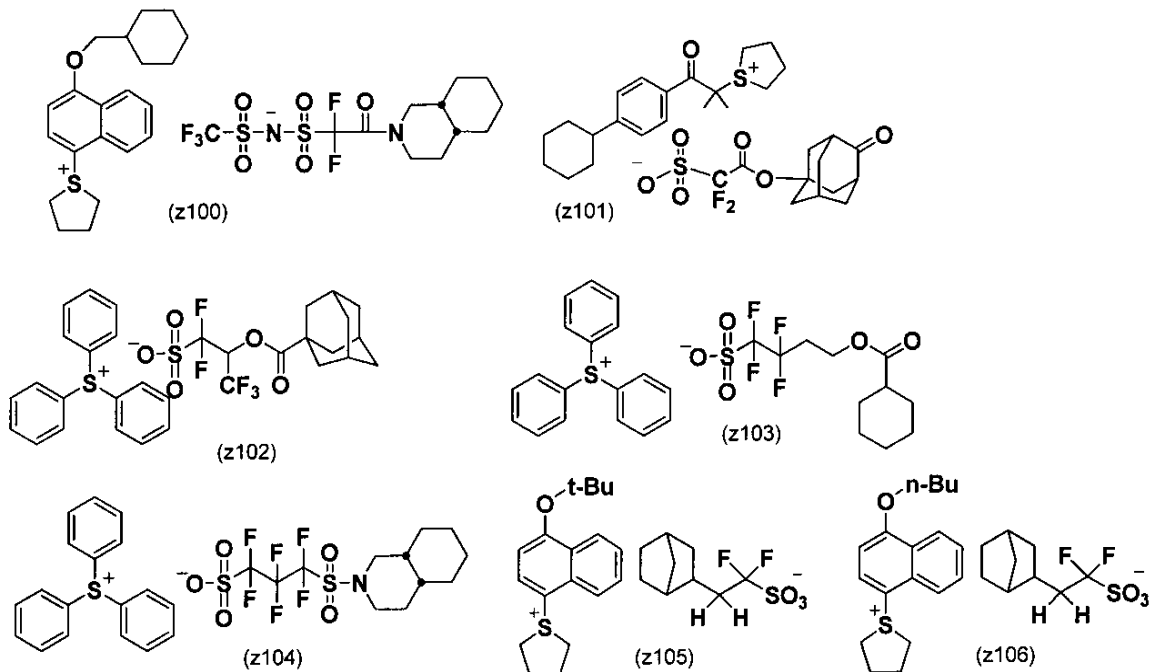
【化44】



10

【0295】

【化45】



20

30

【0296】

酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。酸発生剤のレジスト組成物中の含有率は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

40

【0297】

[4-3] 架橋剤 (C)

本発明のレジスト組成物は、樹脂(A)とともに、酸の作用により樹脂(A)を架橋する化合物(以下、架橋剤と称する)を含有しても良い。ここでは公知の架橋剤を有効に使用することができる。この場合、樹脂(A)は、前記したように、アルコール性水酸基を有する繰り返し単位(a2)を有することが好ましい。

【0298】

50

架橋剤 (C) は、樹脂 (A) を架橋しうる架橋性基を有している化合物であり、架橋性基としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、ビニルエーテル基又はエポキシ基等を挙げることができる。架橋剤 (C) はこのような架橋性基を 2 個以上有することが好ましい。

【0299】

架橋剤 (C) としては、好ましくは、メラミン系化合物、尿素系化合物、アルキレン尿素系化合物、又はグリコールウリル系化合物の架橋剤である。

【0300】

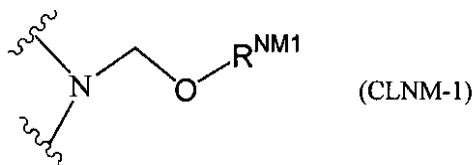
好ましい架橋剤の例として、N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、若しくは N - アシルオキシメチル基を有する化合物を挙げることができる。

10

【0301】

N - ヒドロキシメチル基、N - アルコキシメチル基、若しくは N - アシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記一般式 (CLNM - 1) で表される部分構造を 2 個以上 (より好ましくは 2 ~ 8 個) 有する化合物が好ましい。

【化46】



20

【0302】

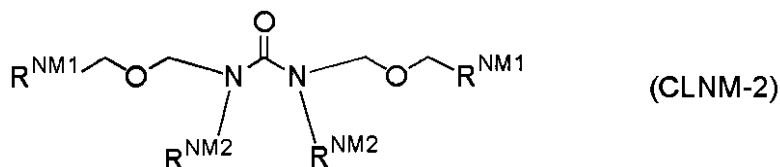
一般式 (CLNM - 1) に於いて、 R^{NM1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はオキソアルキル基を表す。一般式 (CLNM - 1) に於ける、 R^{NM1} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましい。 R^{NM1} のシクロアルキル基は、炭素数 5 ~ 6 のシクロアルキル基が好ましい。 R^{NM1} のオキソアルキル基は、炭素数 3 ~ 6 のオキソアルキル基が好ましく、例えば、 $-$ オキソプロピル基、 $-$ オキソブチル基、 $-$ オキソペンチル基、 $-$ オキソヘキシル基等を挙げることができる。

【0303】

一般式 (CLNM - 1) で表される部分構造を 2 個以上有する化合物のより好ましい態様として、下記一般式 (CLNM - 2) で表されるウレア系架橋剤、下記一般式 (CLNM - 3) で表されるアルキレンウレア系架橋剤、下記一般式 (CLNM - 4) で表されるグリコールウリル系架橋剤、下記一般式 (CLNM - 5) で表されるメラミン系架橋剤が挙げられる。

30

【化47】



【0304】

一般式 (CLNM - 2) に於いて、 R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM - 1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

40

【0305】

R^{NM2} は、各々独立に、水素原子、アルキル基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい)、又はシクロアルキル基 (炭素数 5 ~ 6 が好ましい) を表す。

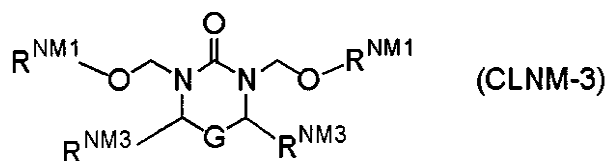
【0306】

一般式 (CLNM - 2) で表されるウレア系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N - ジ (メトキシメチル) ウレア、N, N - ジ (エトキシメチル) ウレア、N, N - ジ (プロポキシメチル) ウレア、N, N - ジ (イソプロポキシメチル) ウレア、N, N - ジ (ブ

50

トキシメチル)ウレア、N,N-ジ(t-ブトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(シクロヘキシルオキシメチル)ウレア、N,N-ジ(シクロペンチルオキシメチル)ウレア、N,N-ジ(アダマンチルオキシメチル)ウレア、N,N-ジ(ノルボルニルオキシメチル)ウレア等が挙げられる。

【化48】



10

【0307】

一般式(C L N M - 3)に於いて、

R^{N M 1}は、各々独立に、一般式(C L N M - 1)に於ける、R^{N M 1}と同様のものがある。

【0308】

R^{N M 3}は、各々独立に、水素原子、水酸基、直鎖又は分岐のアルキル基(炭素数1~6が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数5~6が好ましい)、オキソアルキル基(炭素数3~6が好ましい)、アルコキシ基(炭素数1~6が好ましい)又はオキソアルコキシ基(炭素数1~6が好ましい)を表す。

【0309】

Gは、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基(炭素数1~3が好ましい)又はカルボニル基を表す。より具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1-メチルエチレン基、ヒドロキシメチレン基、シアノメチレン基等が挙げられる。

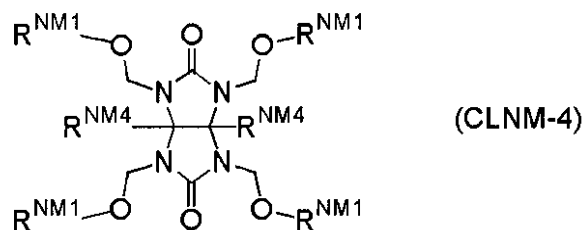
20

【0310】

一般式(C L N M - 3)で表されるアルキレンウレア系架橋剤の具体例としては、例えば、N,N-ジ(メトキシメチル)-4,5-ジ(メトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(エトキシメチル)-4,5-ジ(エトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(プロポキシメチル)-4,5-ジ(プロポキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(イソプロポキシメチル)-4,5-ジ(イソプロポキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(ブトキシメチル)-4,5-ジ(ブトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(t-ブトキシメチル)-4,5-ジ(t-ブトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(シクロヘキシルオキシメチル)-4,5-ジ(シクロヘキシルオキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(シクロペンチルオキシメチル)-4,5-ジ(シクロペンチルオキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(アダマンチルオキシメチル)-4,5-ジ(アダマンチルオキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(ノルボルニルオキシメチル)-4,5-ジ(ノルボルニルオキシメチル)エチレンウレア等が挙げられる。

30

【化49】



40

【0311】

一般式(C L N M - 4)に於いて、

R^{N M 1}は、各々独立に、一般式(C L N M - 1)に於ける、R^{N M 1}と同様のものがある。

【0312】

50

R^{NM4} は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表す。

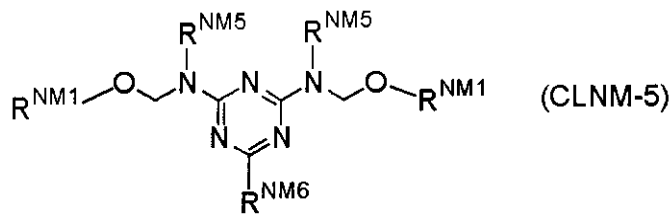
【0313】

R^{NM4} のアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数 5 ~ 6 が好ましい）、アルコキシ基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）として、より具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

【0314】

一般式 (CLNM-4) で表されるグリコールウリル系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N, N, N - テトラ（メトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（エトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（プロポキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（イソプロポキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（ブトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（*t*-ブトキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（シクロヘキシルオキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（シクロペンチルオキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（アダマンチルオキシメチル）グリコールウリル、N, N, N, N - テトラ（ノルボルニルオキシメチル）グリコールウリル等が挙げられる。

【化50】



【0315】

一般式 (CLNM-5) に於いて、

R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

【0316】

R^{NM5} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記一般式 (CLNM-5') で表される原子団を表す。

【0317】

R^{NM6} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記一般式 (CLNM-5'') で表される原子団を表す。

【化51】



【0318】

一般式 (CLNM-5') において、

R^{NM1} は、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

【0319】

一般式 (CLNM-5'') において、

R^{NM1} は、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものであり、 R^{NM5} は、一般式 (CLNM-5) に於ける R^{NM5} と同様のものである。

【0320】

R^{NM5} 及び R^{NM6} のアルキル基（炭素数 1 ~ 6 が好ましい）、シクロアルキル基（

10

20

30

40

50

炭素数 5 ~ 6 が好ましい)、アリール基(炭素数 6 ~ 10 が好ましい)として、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0321】

一般式(C_LN_M-5)で表されるメラミン系架橋剤としては、例えば、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(イソプロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(ブトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(*t*-ブトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(シクロヘキシルオキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(シクロペンチルオキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(アダマンチルオキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(ノルボルニルオキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)アセトグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)アセトグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(プロポキシメチル)アセトグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(イソプロポキシメチル)アセトグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(ブトキシメチル)アセトグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(*t*-ブトキシメチル)アセトグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)ベンゾグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)ベンゾグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(プロポキシメチル)ベンゾグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(イソプロポキシメチル)ベンゾグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(ブトキシメチル)ベンゾグアナミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(*t*-ブトキシメチル)ベンゾグアナミン、等が挙げられる。

【0322】

一般式(C_LN_M-1)~(C_LN_M-5)に於ける、R^{N_M1}~R^{N_M6}で表される基は、更に置換基を有してもよい。R^{N_M1}~R^{N_M6}が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)、アリール基(好ましくは炭素数6~14)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20)、シクロアルコキシ基(好ましくは炭素数4~20)、アシル基(好ましくは炭素数2~20)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20)等を挙げることができる。

【0323】

架橋剤(C)は、分子内にベンゼン環を有するフェノール化合物であってもよい。

【0324】

フェノール化合物としては、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3~5個含み、更にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体が好ましい。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*i*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基が好ましい。更に、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロポキシ基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

【0325】

フェノール化合物としては分子内にベンゼン環を2個以上有するフェノール化合物であることがより好ましく、また、窒素原子を含まないフェノール化合物であることが好ましい。

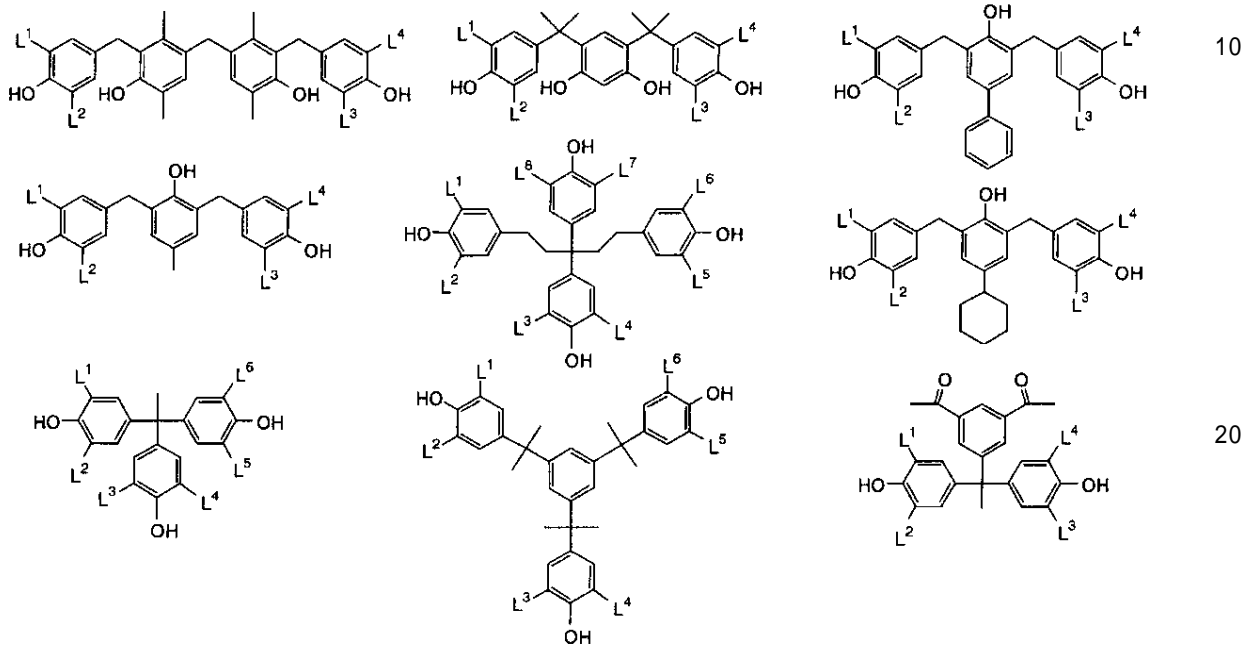
【0326】

具体的には、樹脂(A)を架橋しうる架橋性基を1分子あたり2~8個有するフェノール化合物であることが好ましく、架橋性基を3~6個有することがより好ましい。

【0327】

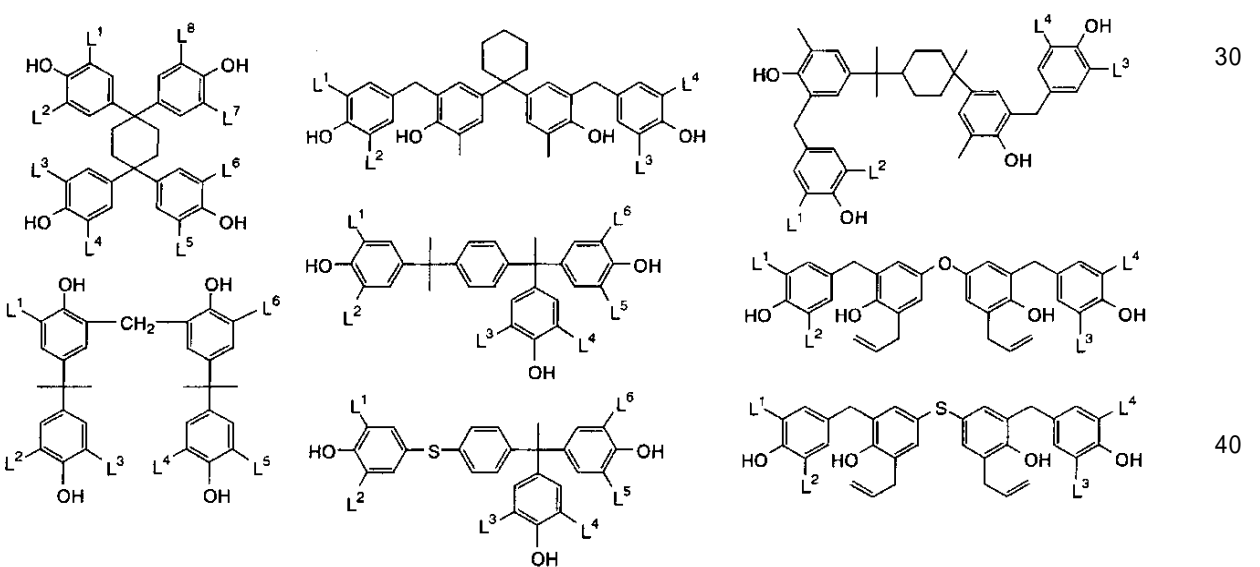
これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。式中、L¹~L⁸は架橋性基を示し、同じであっても異なっていてもよく、架橋性基としては好ましくはヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。

【化52】



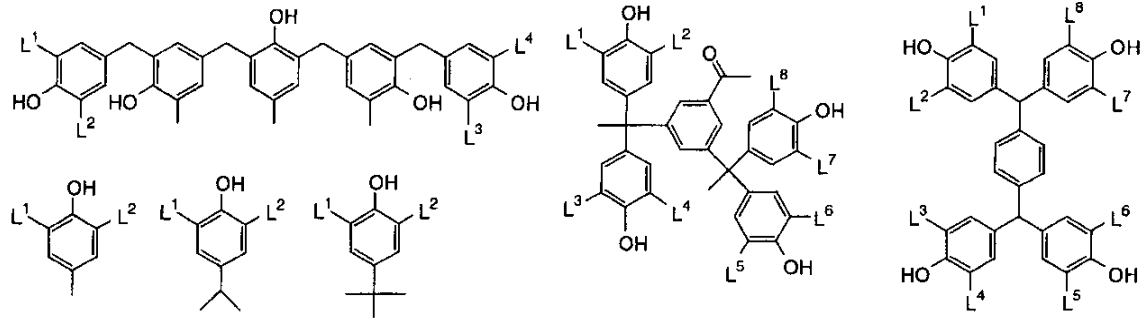
【0328】

【化53】



【0329】

【化54】



10

【0330】

フェノール化合物は、市販されているものを用いることもでき、また公知の方法で合成することもできる。例えば、ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0331】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0332】

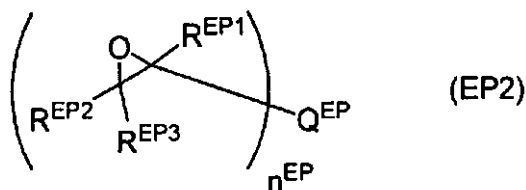
架橋剤(C)は、分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物であってもよい。

30

【0333】

エポキシ化合物としては、下記一般式(EP2)で表される化合物が挙げられる。

【化55】



40

【0334】

式(EP2)中、

$R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、該アルキル基及びシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。また R^{EP1} と R^{EP2} 、 R^{EP2} と R^{EP3} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0335】

アルキル基及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては例えば、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル

50

基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基、などが挙げられる。

【0336】

$Q^{E P}$ は単結合若しくは $n^{E P}$ 価の有機基を表す。 $R^{E P 1} \sim R^{E P 3}$ は、これら同士だけでなく $Q^{E P}$ とも結合して環構造を形成していても良い。

【0337】

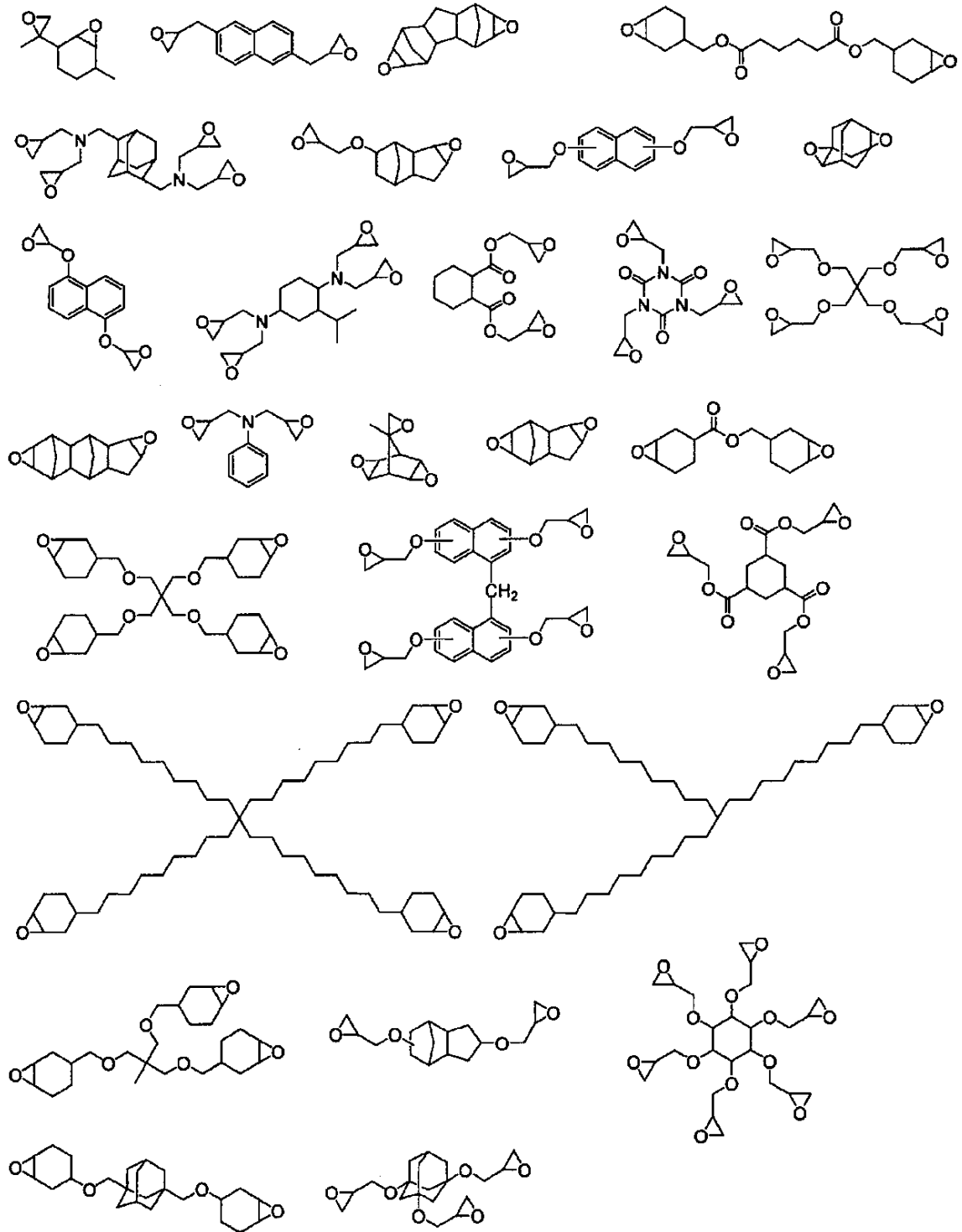
$n^{E P}$ は2以上の整数を表し、好ましくは2~10、更に好ましくは2~6である。但し $Q^{E P}$ が単結合の場合、 $n^{E P}$ は2である。

【0338】

$Q^{E P}$ が $n^{E P}$ 価の有機基の場合、鎖状若しくは環状の飽和炭化水素構造（炭素数2~20が好ましい）若しくは芳香環構造（炭素数6~30が好ましい）、又はこれらがエーテル、エステル、アミド、スルホンアミド等の構造で連結された構造などが好ましい。

以下にエポキシ構造を有する化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化56】



10

20

30

40

【0339】

本発明において、架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0340】

レジスト組成物が架橋剤を含有する場合、架橋剤のレジスト組成物中の含有率は、レジスト組成物の全固形分を基準として、3～15質量%が好ましく、より好ましくは4～12質量%、更に好ましくは5～10質量%である。

【0341】

〔4〕溶剤(D)

本発明におけるレジスト組成物は、溶剤を含有する。

50

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

これらの溶剤の具体例及び好ましい例は、特開2008-292975号公報[0244]～[0248]に記載のものと同様である。

【0342】

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

【0343】

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 ϵ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0344】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、一般的には1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均性の点で特に好ましい。

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

【0345】

[5]疎水性樹脂（HR）

本発明のレジスト組成物は、特に液浸露光に適用する際、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する疎水性樹脂（HR）を含有してもよい。これにより、膜表層に疎水性樹脂（HR）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的/動的な接触角を向上させ、液浸水追従性を向上させることができる。

【0346】

疎水性樹脂（HR）は前述のように界面に偏在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

【0347】

疎水性樹脂は、典型的には、フッ素原子及び/又はケイ素原子を含んでいる。これらフッ素原子及び/又はケイ素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

【0348】

疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、この樹脂は、フッ素原子を含んだ部分構造として、フッ素原子を含んだアルキル基、フッ素原子を含んだシクロアルキル基、又はフッ素原子を含んだアリール基を備えていることが好ましい。

【0349】

フッ素原子を含んだアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換され

10

20

30

40

50

た直鎖又は分岐鎖アルキル基である。このアルキル基は、炭素数が1～10であることが好ましく、炭素数が1～4であることがより好ましい。このフッ素原子を含んだアルキル基は、フッ素原子以外の置換基を更に有していてもよい。

【0350】

フッ素原子を含んだシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環式又は多環式のシクロアルキル基である。このフッ素原子を含んだシクロアルキル基は、フッ素原子以外の置換基を更に有していてもよい。

【0351】

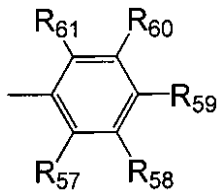
フッ素原子を含んだアリアル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアリアル基である。このアリアル基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。このフッ素原子を含んだアリアル基は、フッ素原子以外の置換基を更に有していてもよい。

10

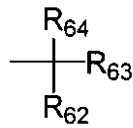
【0352】

フッ素原子を含んだアルキル基、フッ素原子を含んだシクロアルキル基及びフッ素原子を含んだアリアル基の好ましい例として、は、下記一般式(F2)～(F4)により表される基が挙げられる。

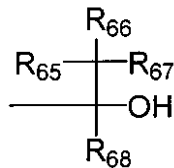
【化57】



(F2)



(F3)



(F4)

20

【0353】

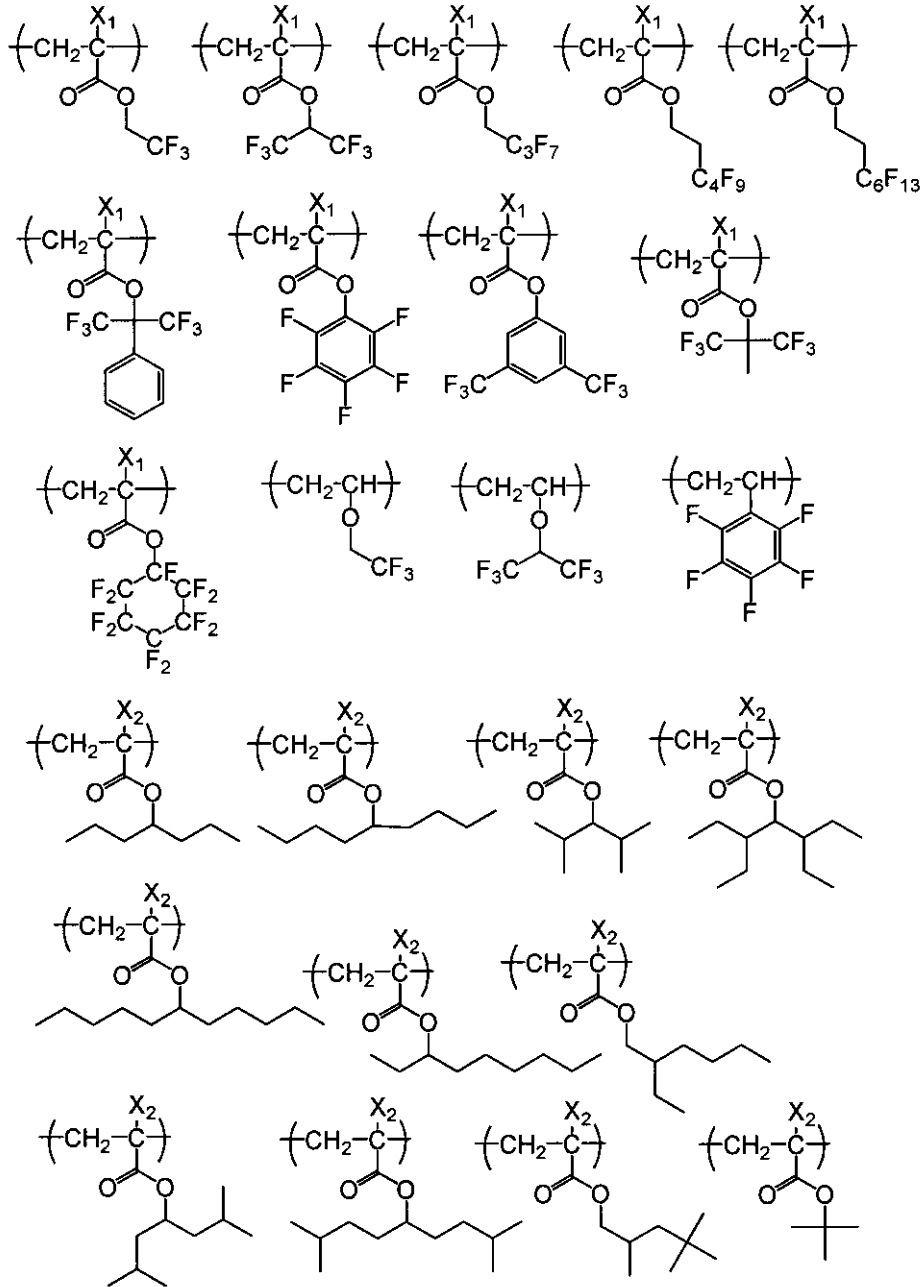
一般式(F2)～(F4)中、 $R_{57} \sim R_{68}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{62} \sim R_{64}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{65} \sim R_{68}$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。これらアルキル基は、炭素数が1～4であることが好ましい。

30

【0354】

以下に、フッ素原子を含んだ繰り返し単位的具体例を示す。具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【化58】



10

20

30

【0355】

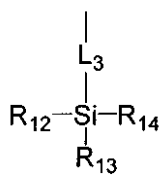
疎水性樹脂がケイ素原子を含んでいる場合、この樹脂は、ケイ素原子を含んだ部分構造として、アルキルシリル構造又は環状シロキサン構造を備えていることが好ましい。このアリルシリル構造は、好ましくは、トリアルキルシリル基を含んだ構造である。

【0356】

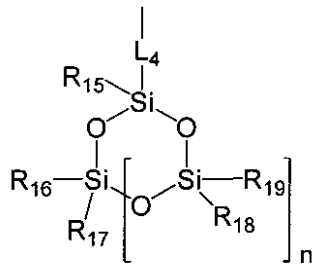
アルキルシリル構造及び環状シロキサン構造の好ましい例としては、下記一般式(CS-1)~(CS-3)により表される基が挙げられる。

40

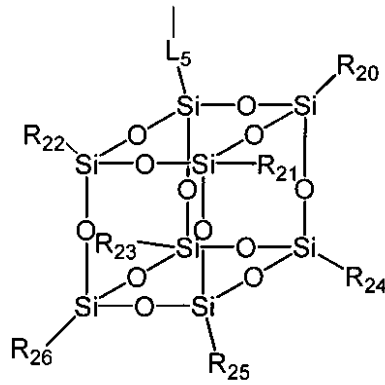
【化59】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

【0357】

一般式(CS-1)~(CS-3)中、 $R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。このアルキル基は、炭素数が1~20であることが好ましい。このシクロアルキル基は、炭素数が3~20であることが好ましい。

【0358】

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル基、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はこれらの組合せが挙げられる。

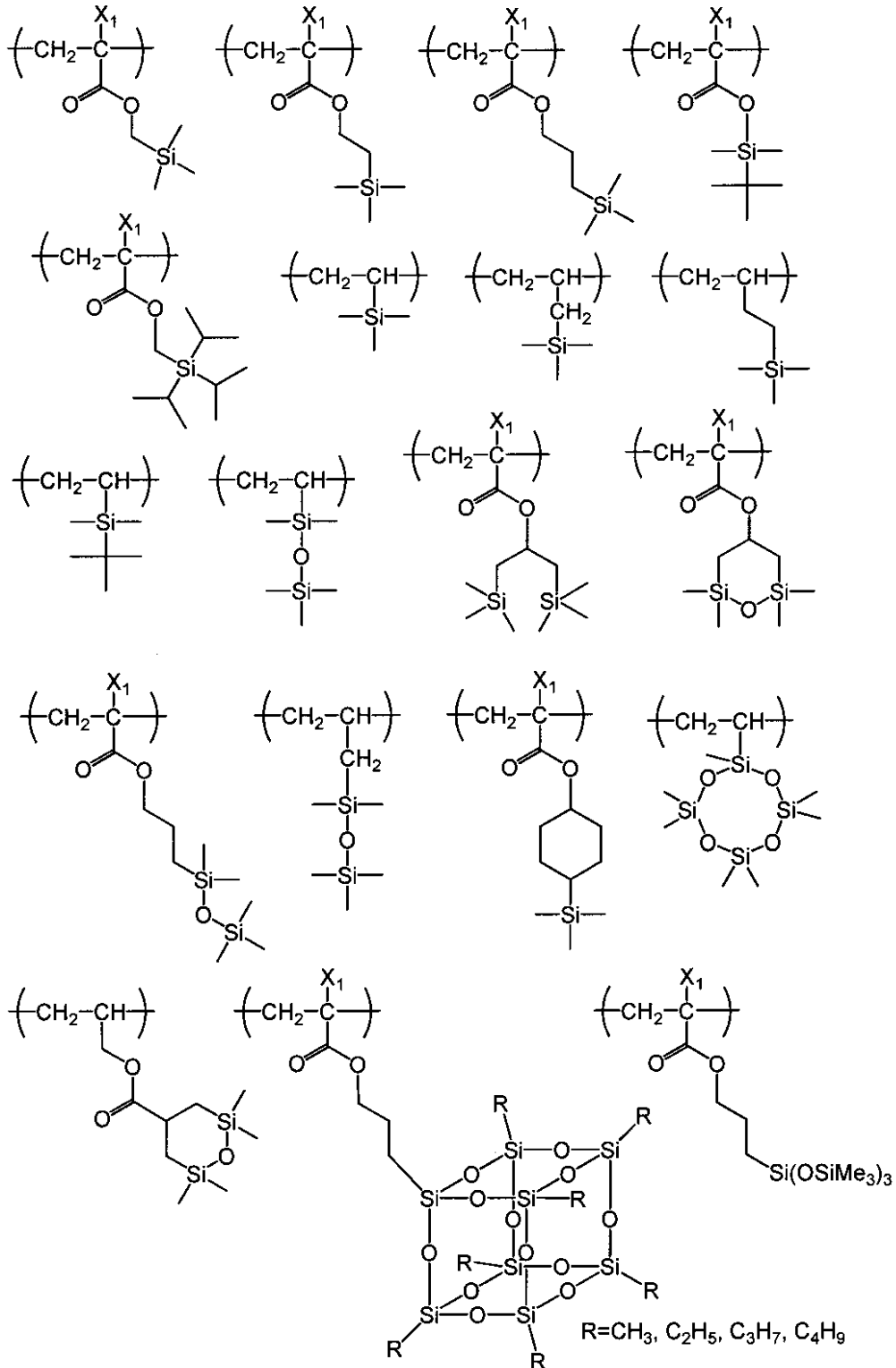
20

n は、1~5の整数を表す。 n は、好ましくは、2~4の整数である。

【0359】

以下に、一般式(CS-1)~(CS-3)により表される基を有する繰り返し単位的具体例を挙げる。具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【化60】



【0360】

疎水性樹脂は、下記(x)~(z)からなる群より選択される少なくとも1つの基を更に含んでもよい。

【0361】

(x) 酸基

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基

(z) 酸分解性基

(x) 酸基としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコー

ル基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホンイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、及びトリス(アルキルスルホニル)メチレン基が挙げられる。好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基、スルホンイミド基及びビス(アルキルカルボニル)メチレン基が挙げられる。好ましいフッ素化アルコール基としては、ヘキサフルオロイソプロパノール基が挙げられる。

【0362】

酸基を有する繰り返し単位は、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸による繰り返し単位等の、樹脂の主鎖に直接酸基が結合している繰り返し単位である。或いは、この繰り返し単位は、酸基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合している繰り返し単位であってもよい。或いは、この繰り返し単位は、酸基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

10

【0363】

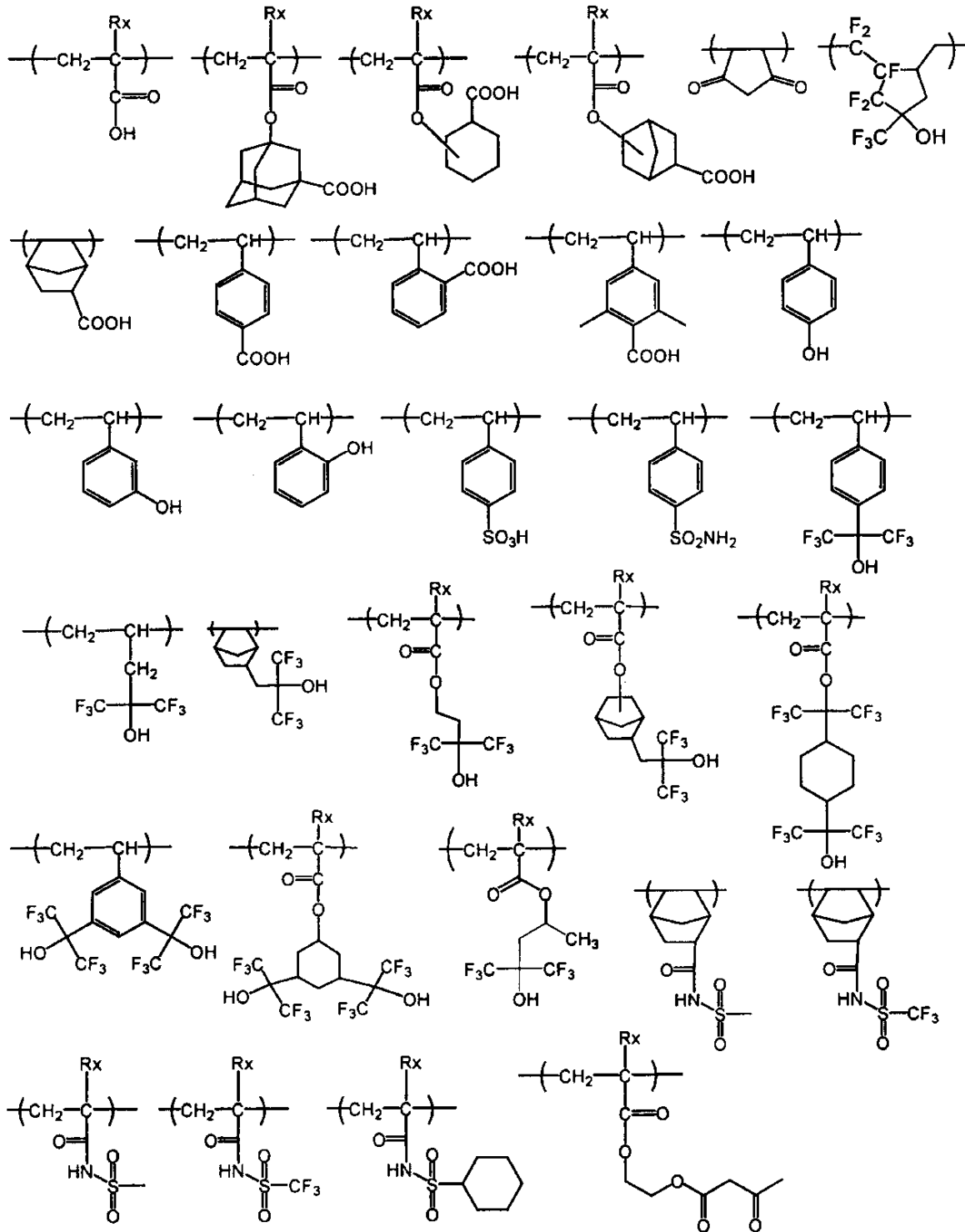
酸基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1～50モル%であることが好ましく、3～35モル%であることがより好ましく、5～20モル%であることが更に好ましい。

【0364】

以下に、酸基を有する繰り返し単位的具体例を示す。式中、 R_x は水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表す。

20

【化 6 1】



【 0 3 6 5】

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

【 0 3 6 6】

これらの基を含んだ繰り返し単位は、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる繰り返し単位等の、樹脂の主鎖に直接この基が結合している繰り返し単位である。或いは、この繰り返し単位は、この基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合している繰り返し単位であってもよい。或いは、この繰り返し単位は、この基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

【 0 3 6 7】

10

20

30

40

50

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、例えば、先に、樹脂(A)の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

【0368】

ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1~40モル%であることが好ましく、3~30モル%であることがより好ましく、5~15モル%であることが更に好ましい。

【0369】

(z)酸分解性基としては、例えば、先に(A)酸分解性樹脂の項で説明したのと同様のものが挙げられる。

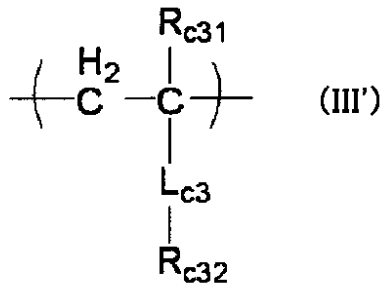
【0370】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1~80モル%であることが好ましく、10~80モル%であることがより好ましく、20~60モル%であることが更に好ましい。

【0371】

疎水性樹脂は、下記一般式(III')又は(CII-AB)により表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

【化62】



【0372】

式(III')中、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基(フッ素原子等で置換されていても良い)、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

【0373】

R_{c31} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0374】

R_{c32} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、又はアリール基を有する基を表す。これら基は珪素原子を含む基、フッ素原子等で置換されていてもよい。

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0375】

L_{c3} により表される2価の連結基としては、例えば、エステル基、アルキレン基(好ましくは炭素数1~5)、オキシ基、フェニレン基、エステル結合($-\text{COO}-$ により表される基)、又はこれらの2種以上が組み合わせられてなる基が挙げられ、総炭素数が1~12の連結基が好ましい。

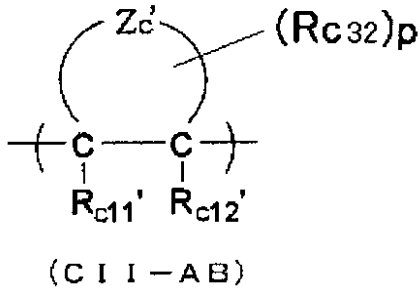
10

20

30

40

【化63】



10

【0376】

式(CII-AB)中、

R_{c11}' 及び R_{c12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。 Zc' は、 R_{c11}' 及び R_{c12}' が結合している2つの炭素原子(C-C)と共に脂環式構造を形成するために必要な原子団を表す。

R_{c32} は、上記脂環式構造に対する置換基であり、その定義は一般式(III')における R_{c32} と同様である。

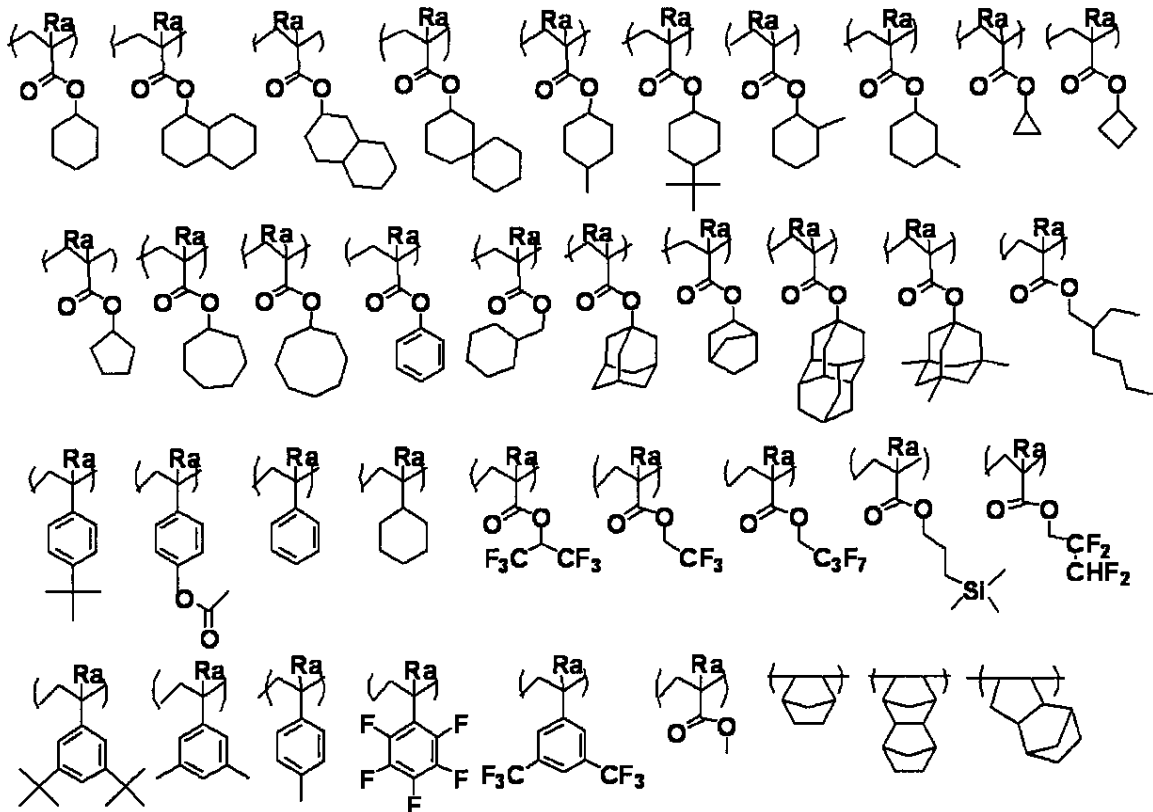
p は、0~3の整数を表し、0又は1が好ましい。

【0377】

以下に、一般式(III')又は(CII-AB)により表される繰り返し単位的具体例を挙げる。具体例中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又はCNを表す。

20

【化64】



30

40

【0378】

一般式(III')又は(CII-AB)により表される繰り返し単位的具体例は、上記樹脂(G)において例示したものと同様である。

【0379】

疎水性樹脂(HR)が一般式(III')又は(CII-AB)により表される繰り返し単位を含む場合、その繰り返し単位の量は、疎水性樹脂(HR)を構成する全繰り返し

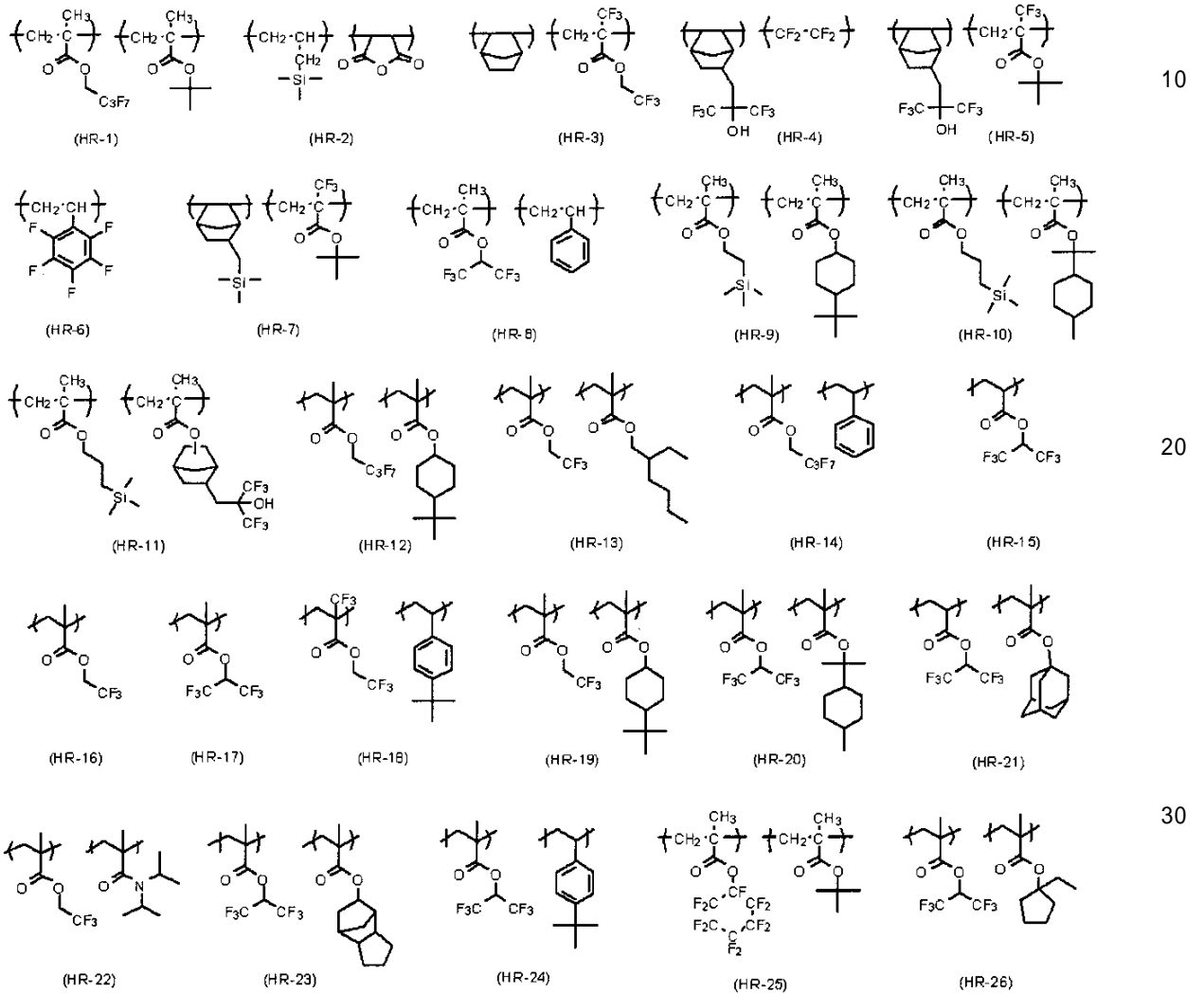
50

単位に対して、1～100モル%であるのが好ましく、5～95モル%であるのがより好ましく、20～80モル%であるのが更に好ましい。

【0380】

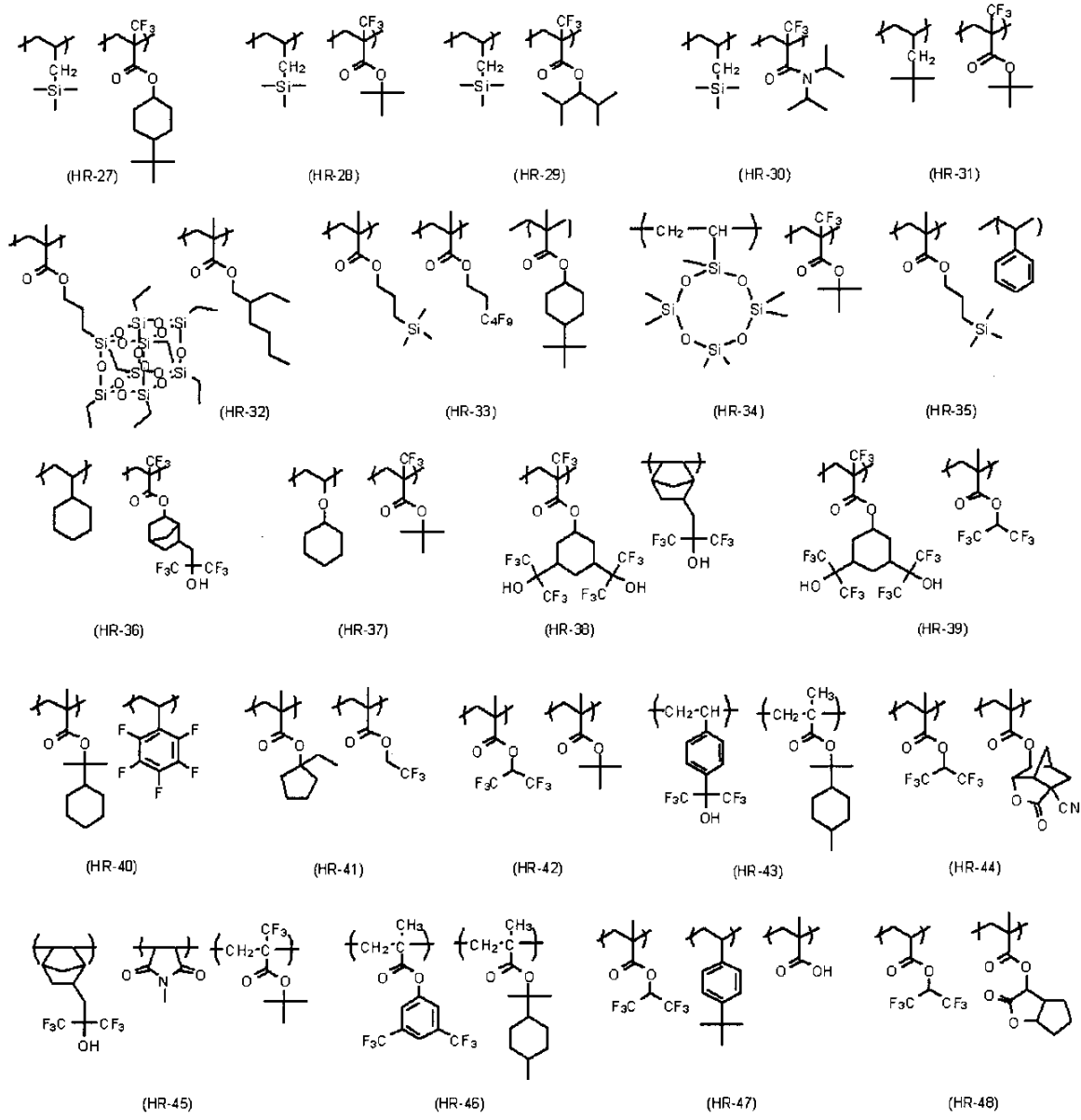
以下に、疎水性樹脂の具体例を挙げる。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位
のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、及び分散度（ M_w/M_n ）を示す。

【化65】



【0381】

【化 6 6】



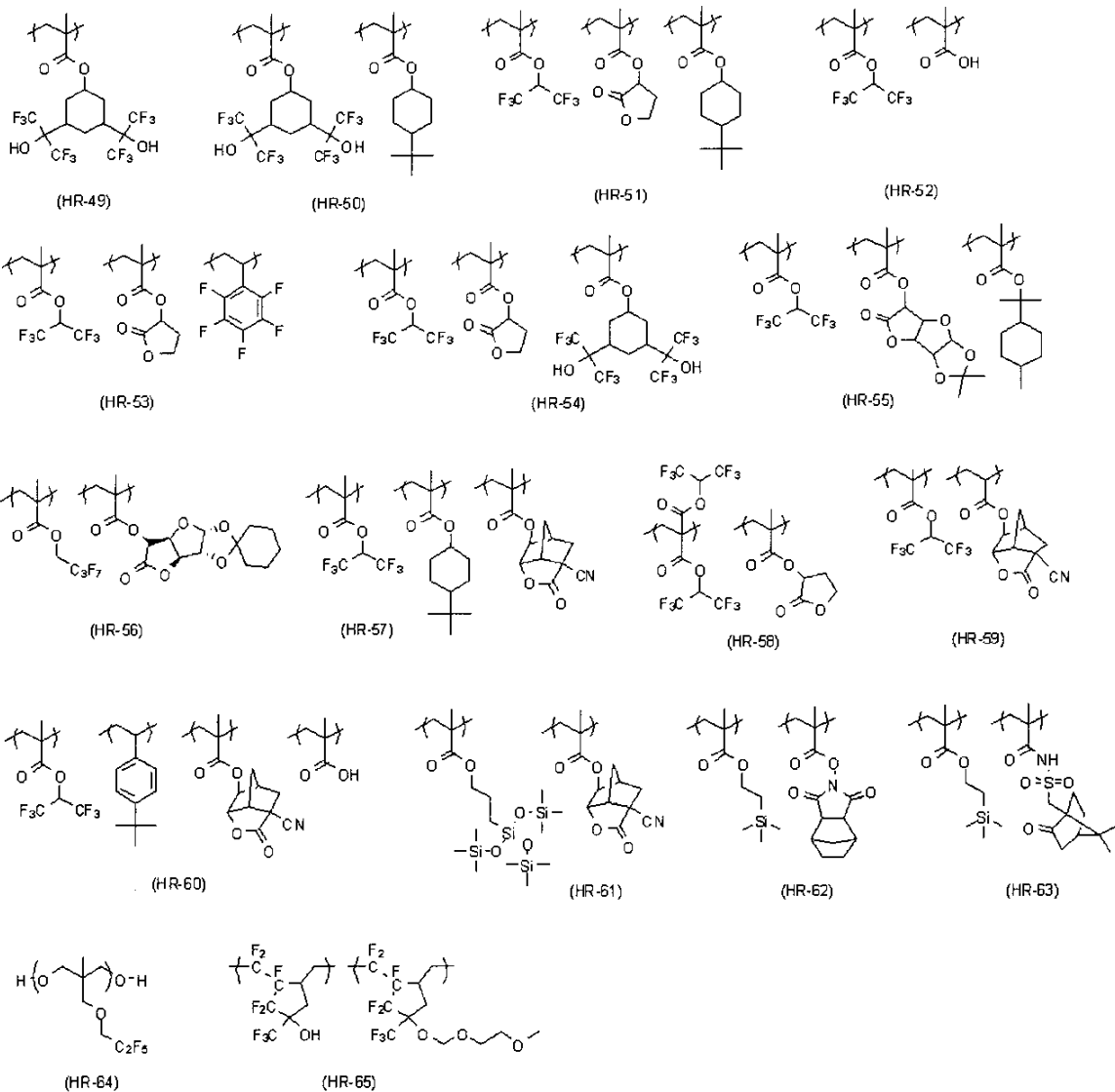
10

20

30

【 0 3 8 2 】

【化 6 7】



【 0 3 8 3 】

【表 1】

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

【0384】

疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂の分子量を基準として、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含んだ繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位を基準として、10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%

【0385】

疎水性樹脂がケイ素原子を含んでいる場合、ケイ素原子の含有量は、疎水性樹脂の分子量を基準として、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、ケイ素原子を含んだ繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位を基準として、10～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

【0386】

疎水性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000であり、より好ましくは1,000～50,000であり、更に好ましくは2,000～15,000

である。

【0387】

疎水性樹脂の分散度は、1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1～2であることが更に好ましい。こうすると、より優れた解像度、パターン形状及びラフネス特性を達成することが可能となる。

【0388】

疎水性樹脂は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。疎水性樹脂の含有量は、組成物中の全固形分を基準として、0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～8質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが更に好ましい。

10

【0389】

疎水性樹脂としては、市販品を使用してもよく、常法に従って合成したものを使用してもよい。この樹脂の一般的な合成方法としては、例えば、先に樹脂(A)について説明したのと同様の方法が挙げられる。

【0390】

疎水性樹脂は、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、単量体及びオリゴマー成分の残存量が0～10質量%であることが好ましく、0～5質量%であることがより好ましく、0～1質量%であることが更に好ましい。これにより、液中異物の量を減少させ、感度等の経時変化を低減することが可能となる。

20

【0391】

[6]界面活性剤(F)

本発明のレジスト組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよく、含有する場合、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

【0392】

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

【0393】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。またポリシロキサンポリマーK P-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。

30

40

【0394】

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)若しくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002

50

- 90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

【0395】

上記に該当する界面活性剤として、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）、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等を挙げることができる。

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

【0396】

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

【0397】

レジスト組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.0005~1質量%である。

【0398】

一方、界面活性剤の添加量を、レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、10ppm以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があがり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることが出来る。

【0399】

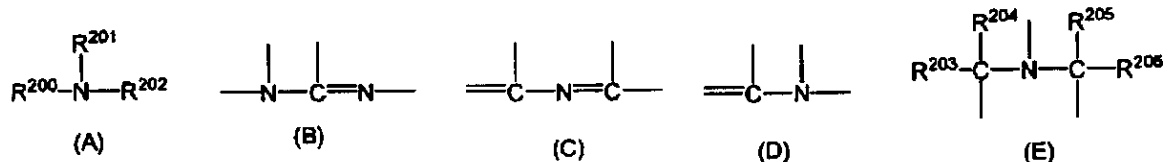
[7]塩基性化合物または酸の作用により塩基性が増大する化合物（H）

本発明のレジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物または酸の作用により塩基性が増大する化合物のうち少なくとも一種を含有することが好ましい。

【0400】

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）~（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

【化68】



【0401】

一般式（A）及び（E）中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1~20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3~20）又はアリール基（炭素数6~20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~20個のアルキル基を表す。

【0402】

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

【0403】

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

【0404】

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

【0405】

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

【0406】

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

【0407】

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、更に好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でも - CH₂CH₂O - 、 - CH(CH₃)CH₂O - もしくは - CH₂CH₂CH₂O - の構造が好ましい。

【0408】

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、米国特許出願公開2007/0224539号明細書の[0066]に例示されている化合物(C1 - 1) ~ (C3 - 3)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0409】

10

20

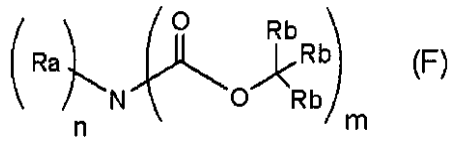
30

40

50

酸の作用により塩基性が増大する化合物としては、例えば、下記一般式(F)で表される化合物を挙げることができる。なお、下記一般式(F)で表される化合物は、酸の作用により脱離する基が脱離することによって、系中での実効的な塩基性を発現する。

【化69】



【0410】

一般式(F)において、Raは、独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。また、n=2のとき、2つのRaは同じでも異なってもよく、2つのRaは相互に結合して、2価の複素環式炭化水素基(好ましくは炭素数20以下)若しくはその誘導体を形成していてもよい。

【0411】

Rbは、独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。少なくとも2つのRbは結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

【0412】

nは0~2の整数を表し、mは1~3の整数をそれぞれ表し、n+m=3である。

【0413】

一般式(F)において、Ra及びRbが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基及びアラルキル基は、水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0414】

Ra及びRbが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基及びアラルキル基は、上記官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい)としては、

例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノラダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基・シクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基等或いは前記の置換基が水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基で置換された基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0415】

また、前記 R a が相互に結合して、形成する 2 価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4 - アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5 - アザベンゾトリアゾール、1H - 1, 2, 3 - トリアゾール、1, 4, 7 - トリアザシクロノナン、テトラゾール、7 - アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1, 2 - a]ピリジン、(1S, 4S) - (+) - 2, 5 - ジアザピシクロ[2.2.1]ヘプタン、1, 5, 7 - トリアザピシクロ[4.4.0]デック - 5 - エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9 - トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の 1 種以上或いは 1 個以上で置換した基等が挙げられる。

10

【0416】

本発明における特に好ましい例を具体的に示すと、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、(S) - (-) - 1 - (t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、(R) - (+) - 1 - (t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - ブトキシカルボニルピロリジン、N - t - ブトキシカルボニルモルホリン、N - t - ブトキシカルボニルピペラジン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール等が挙げられる。

20

30

【0417】

上記一般式 (F) で表される化合物は、例えば、特開 2009 - 199021 号公報、特開 2007 - 298569 号公報等に記載の方法で合成することができる。

40

【0418】

化合物 (H) の分子量は、250 ~ 2000 であることが好ましく、更に好ましくは 400 ~ 1000 である。

【0419】

化合物 (H) は、単独であるいは 2 種以上で用いられる。

化合物 (H) を含有する場合、その含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.05 ~ 8.0 質量%であることが好ましく、更に好ましくは 0.05 ~ 5.0 質量%、特に好ましくは 0.05 ~ 4.0 質量%である。

【0420】

酸発生剤と化合物 (H) の組成物中の使用割合は、酸発生剤 / 化合物 (H) (モル比)

50

= 2.5 ~ 300 であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が 2.5 以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの細りによる解像度の低下抑制の点から 300 以下が好ましい。酸発生剤 / 化合物 (H) (モル比) は、より好ましくは 5.0 ~ 200、更に好ましくは 7.0 ~ 150 である。

【0421】

[8] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物 (以下、「化合物 (PA)」ともいう) を含有しても良い。すなわち、化合物 (PA) は、活性光線又は放射線の照射により化学構造の変化を伴うものであり、感光性を有するものである。

10

【0422】

化合物 (PA) は、塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物 (PA') であることが好ましい。すなわち、化合物 (PA) は、塩基性官能基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する塩基性化合物、又は、アンモニウム基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有するアンモニウム塩化合物であることが好ましい。

【0423】

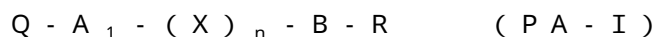
化合物 (PA) 又は (PA') が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、塩基性が低下した化合物として、下記一般式 (PA-I)、(PA-II) 又は (PA-III) で表される化合物を挙げることができ、LWR 及び DOF に関して優れた効果を高次元で両立できるという観点から、特に、一般式 (PA-II) 又は (PA-III) で表される化合物が好ましい。

20

【0424】

まず、一般式 (PA-I) で表される化合物について説明する。

【0425】



一般式 (PA-I) 中、

A₁ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

30

【0426】

Q は、-SO₃H、又は -CO₂H を表す。Q は、活性光線又は放射線の照射により発生される酸性官能基に相当する。

【0427】

X は、-SO₂- 又は -CO- を表す。

【0428】

n は、0 又は 1 を表す。

【0429】

B は、単結合、酸素原子又は -N(R_x)- を表す。

【0430】

R_x は、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

40

【0431】

R は、塩基性官能基を有する 1 価の有機基又はアンモニウム基を有する 1 価の有機基を表す。

【0432】

A₁ における 2 価の連結基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 12 の 2 価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は 2 ~ 6、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子数の 30 ~ 100% がフッ素原子で置換されたアルキ

50

レン基が好ましく、Q部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好ましい。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

【0433】

R_xにおける1価の有機基としては、好ましくは炭素数4～30であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

【0434】

R_xにおけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

10

【0435】

なお、置換基を有するアルキル基として、特に直鎖又は分岐アルキル基にシクロアルキル基が置換した基(例えば、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、シクロヘキシルエチル基、カンファー残基など)を挙げることができる。

【0436】

R_xにおけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子を有していてもよい。

【0437】

R_xにおけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～14のアリール基である。

20

【0438】

R_xにおけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7～20のアラルキル基が挙げられる。

【0439】

R_xにおけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、例えば、R_xとして挙げたアルキル基の任意の位置に2重結合を有する基が挙げられる。

【0440】

塩基性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、一～三級アミン、含窒素複素環(ピリジン、イミダゾール、ピラジンなど)の構造が挙げられる。

30

【0441】

アンモニウム基の好ましい部分構造として、例えば、一～三級アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリニウム、ピラジニウム構造などを挙げることができる。

【0442】

なお、塩基性官能基としては、窒素原子を有する官能基が好ましく、1～3級アミノ基を有する構造、又は含窒素複素環構造がより好ましい。これら構造においては、構造中に含まれる窒素原子に隣接する原子の全てが、炭素原子又は水素原子であることが、塩基性向上の観点から好ましい。また、塩基性向上の観点では、窒素原子に対して、電子吸引性の官能基(カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子など)が直結していないことが好ましい。

40

【0443】

このような構造を含む一価の有機基(基R)における一価の有機基としては、好ましい炭素数は4～30であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができ、各基は置換基を有していてもよい。

【0444】

Rにおける塩基性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、それぞれ、R_xとして挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

【0445】

50

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリアル基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～10）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～20）などが挙げられる。アリアル基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として更に1又は2のアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10）を挙げることができる。置換基を有するアルキル基として、例えば、パーフロロメチル基、パーフロロエチル基、パーフロロプロピル基、パーフロロブチル基などのパーフルオロアルキル基を挙げることができる。

10

【0446】

Bが-N(Rx)-の時、RとRxが結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

【0447】

単環式構造としては、窒素原子を含む4～8員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2又は3以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。単環式構造、多環式構造は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリアル基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～15）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～15）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～15）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～20）などが好ましい。アリアル基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基としては1又は2のアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

20

【0448】

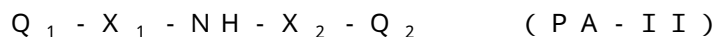
一般式(PA-I)で表される化合物の内、Q部位がスルホン酸である化合物は、一般的なスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン化合物と反応させて、スルホンアミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン化合物と反応させ開環させる方法により得ることができる。

30

【0449】

次に、一般式(PA-II)で表される化合物について説明する。

【0450】



40

一般式(PA-II)中、

Q₁及びQ₂は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、Q₁及びQ₂のいずれか一方は、塩基性官能基を有する。Q₁とQ₂は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有してもよい。

【0451】

X₁及びX₂は、各々独立に、-CO-又は-SO₂-を表す。

【0452】

なお、-NH-は、活性光線又は放射線の照射により発生された酸性官能基に相当する。

【0453】

50

一般式 (P A - I I) に於ける、 Q_1 、 Q_2 としての 1 価の有機基は、好ましくは炭素数 1 ~ 40 であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げるができる。

【 0 4 5 4 】

Q_1 、 Q_2 におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 30 の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

【 0 4 5 5 】

Q_1 、 Q_2 におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子、窒素原子を有していてもよい。

10

【 0 4 5 6 】

Q_1 、 Q_2 におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基である。

【 0 4 5 7 】

Q_1 、 Q_2 におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が挙げられる。

【 0 4 5 8 】

Q_1 、 Q_2 におけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、上記アルキル基の任意の位置に 2 重結合を有する基が挙げられる。

20

【 0 4 5 9 】

上記各基が有してもよい置換基としては、上記式 (P A - 1) における各基が有していてもよい置換基として先に例示したものと同様の基を挙げるができる。

【 0 4 6 0 】

Q_1 、 Q_2 の少なくともいずれかが有する塩基性官能基の好ましい部分構造としては、一般式 (P A - I) の R が有する塩基性官能基として説明したものと同様のものが挙げられる。

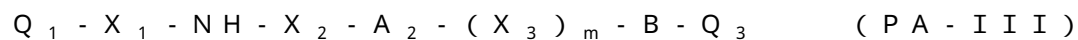
Q_1 と Q_2 とが、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有する構造としては、例えば、 Q_1 と Q_2 の有機基が更にアルキレン基、オキシ基、イミノ基等で結合された構造を挙げるができる。

30

一般式 (P A - I I) に於いて、 X_1 及び X_2 の少なくとも片方が、 $-SO_2-$ であることが好ましい。

【 0 4 6 1 】

次に、一般式 (P A - I I I) で表される化合物を説明する。



一般式 (P A - I I I) 中、

Q_1 及び Q_3 は、各々独立に、1 価の有機基を表す。但し、 Q_1 及び Q_3 のいずれか一方は、塩基性官能基を有する。 Q_1 と Q_3 は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有していてもよい。

【 0 4 6 2 】

X_1 、 X_2 及び X_3 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

40

【 0 4 6 3 】

A_2 は、2 価の連結基を表す。

【 0 4 6 4 】

B は、単結合、酸素原子又は $-N(Q_x)-$ を表す。

【 0 4 6 5 】

Q_x は、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

【 0 4 6 6 】

B が、 $-N(Q_x)-$ の時、 Q_3 と Q_x が結合して環を形成してもよい。

【 0 4 6 7 】

50

mは、0又は1を表す。

【0468】

なお、-NH-は、活性光線又は放射線の照射により発生された酸性官能基に相当する。

【0469】

Q₁は、一般式(PA-II)に於けるQ₁と同義である。

【0470】

Q₃の有機基としては、一般式(PA-II)に於けるQ₁、Q₂の有機基と同様のものを挙げる事ができる。

【0471】

A₂における2価の連結基としては、好ましくは炭素数1~8のフッ素原子を有する2価の連結基であり、例えば炭素数1~8のフッ素原子を有するアルキレン基、フッ素原子を有するフェニレン基等が挙げられる。より好ましくはフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2~6、より好ましくは炭素数2~4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、水素原子数の30~100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数2~4のパーフルオロアルキレン基が特に好ましい。

【0472】

Q_xにおける1価の有機基としては、好ましくは炭素数4~30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げる事ができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は上記式(PA-I)におけるR_xと同様のものを挙げる事ができる。

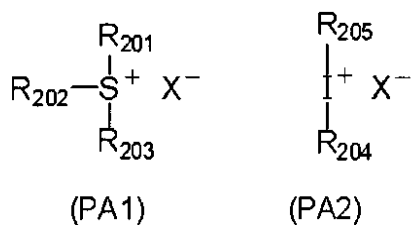
【0473】

一般式(PA-IIII)に於いて、X₁、X₂、X₃は、-SO₂-であることが好ましい。

【0474】

化合物(PA)としては、一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-IIII)で表される化合物のスルホニウム塩化合物、一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-IIII)で表される化合物のヨードニウム塩化合物が好ましく、更に好ましくは下記一般式(PA1)又は(PA2)で表される化合物である。

【化70】



【0475】

一般式(PA1)において、

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表し、具体的には、前記酸発生剤における式ZIのR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃と同様である。

【0476】

X⁻は、一般式(PA-I)で示される化合物の-SO₃H部位若しくは-COOH部位の水素原子が脱離したスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-IIII)で表される化合物の-NH-部位から水素原子が脱離したアニオンを表す。

【0477】

前記一般式(PA2)中、

R₂₀₄及びR₂₀₅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

10

20

30

40

50

を表し、具体的には、前記酸発生剤における式 Z I I の R₂₀₄ 及び R₂₀₅ と同様である。

【0478】

X⁻ は、一般式 (P A - I) で示される化合物の - S O₃ H 部位若しくは - C O O H 部位の水素原子が脱離したスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式 (P A - I I) 若しくは (P A - I I I) で表される化合物の - N H - 部位から水素原子が脱離したアニオンを表す。

【0479】

化合物 (P A) は、活性光線又は放射線の照射により分解し、例えば、一般式 (P A - I)、(P A - I I) 又は (P A - I I I) で表される化合物を発生する。

10

【0480】

一般式 (P A - I) で表される化合物は、塩基性官能基又はアンモニウム基とともにスルホン酸基又はカルボン酸基を有することにより、化合物 (P A) に比べて塩基性が低下、消失、又は塩基性から酸性に変化した化合物である。

【0481】

一般式 (P A - I I) 又は (P A - I I I) で表される化合物は、塩基性官能基とともに有機スルホニルイミノ基若しくは有機カルボニルイミノ基を有することにより、化合物 (P A) に比べて塩基性が低下、消失、又は塩基性から酸性に変化した化合物である。

【0482】

本発明に於いて、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下することは、活性光線又は放射線の照射により化合物 (P A) のプロトン (活性光線又は放射線の照射により発生された酸) に対するアクセプター性が低下することを意味する。アクセプター性が低下するとは、塩基性官能基を有する化合物とプロトンとからプロトン付加体である非共有結合錯体が生成する平衡反応が起こる時、あるいは、アンモニウム基を有する化合物の対カチオンがプロトンに交換される平衡反応が起こる時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

20

【0483】

このように、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する化合物 (P A) がレジスト膜に含有されていることにより、未露光部においては、化合物 (P A) のアクセプター性が十分に発現されて、露光部等から拡散した酸と樹脂 (A) との意図しない反応を抑制することができるとともに、露光部においては、化合物 (P A) のアクセプター性が低下するので、酸と樹脂 (A) との意図する反応がより確実に起こり、このような作用機構の寄与もあって、線幅バラツキ (L W R)、フォーカス余裕度 (D O F) 及びパターン形状に優れたパターンが得られるものと推測される。

30

【0484】

なお、塩基性は、pH測定を行うことによって確認することができるし、市販のソフトウェアによって計算値を算出することも可能である。

【0485】

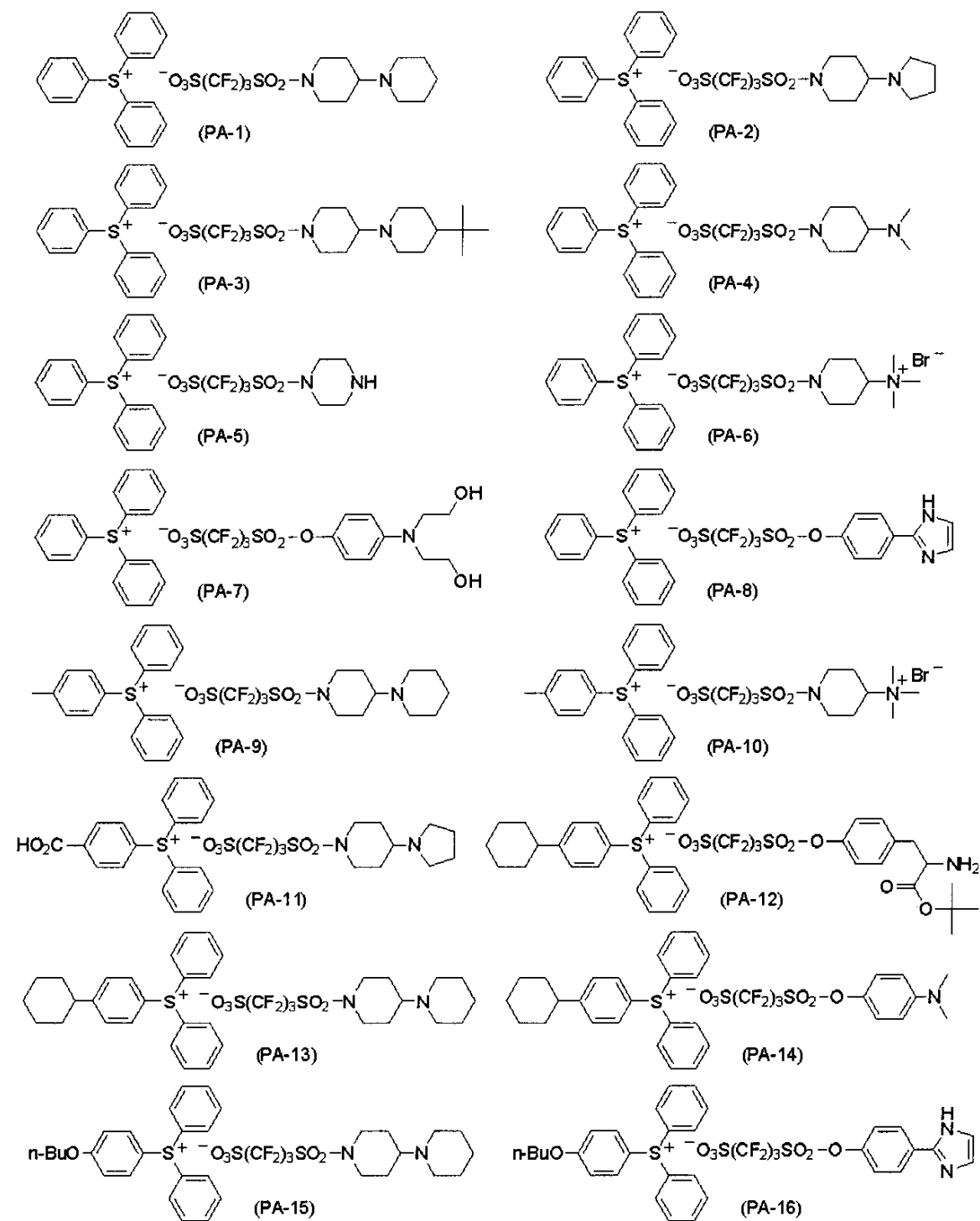
活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する化合物 (P A) の具体例としては、例えば特開 2006 - 208781 号公報、特開 2006 - 330098 号公報に記載のものを挙げることができる。

40

【0486】

以下、活性光線又は放射線の照射により一般式 (P A - I) で表される化合物を発生する化合物 (P A) の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

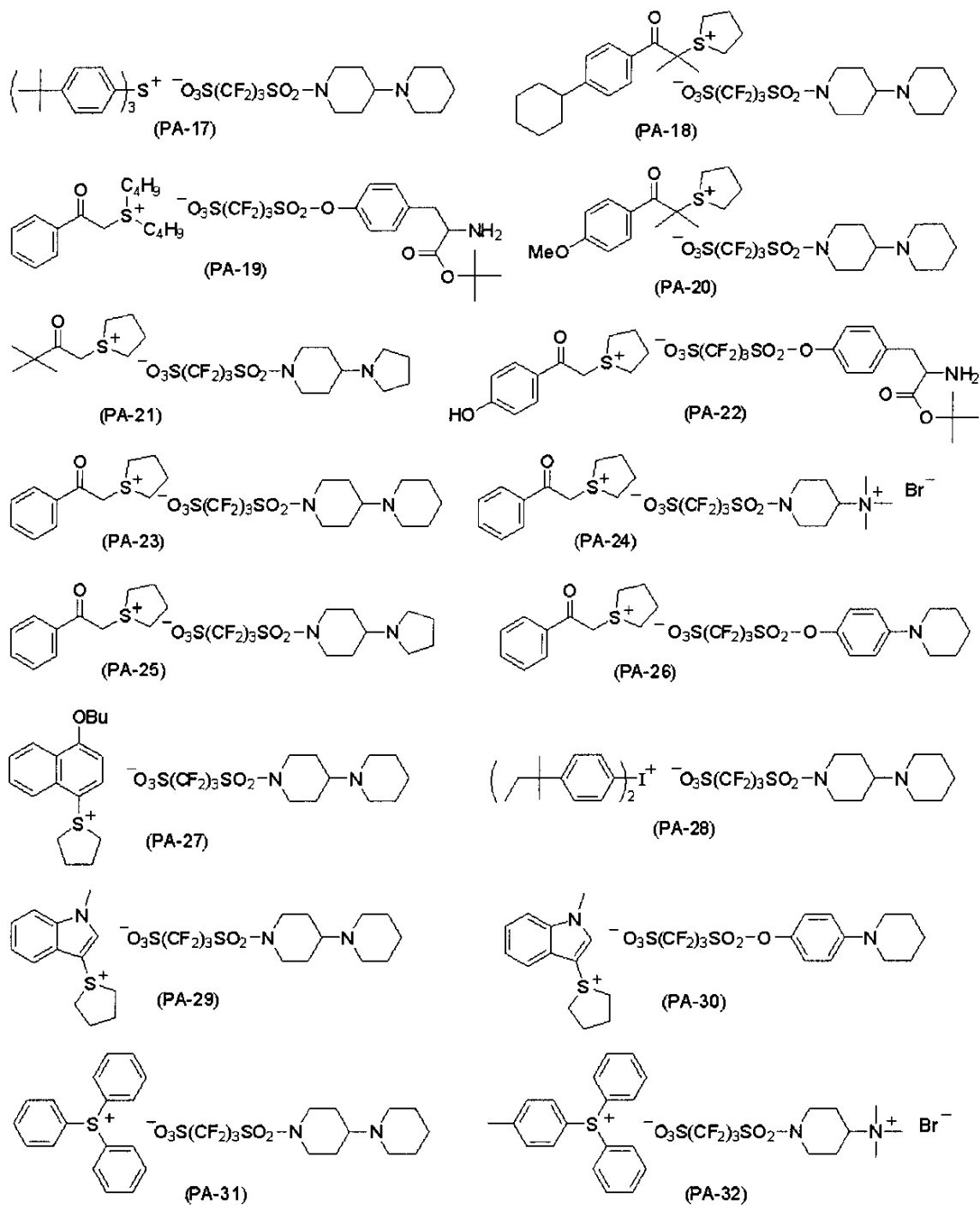
【化 7 1】



【 0 4 8 7 】

40

【化 7 2】



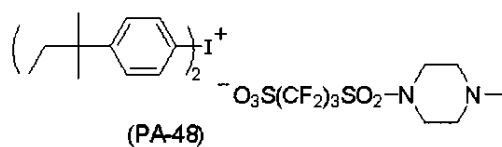
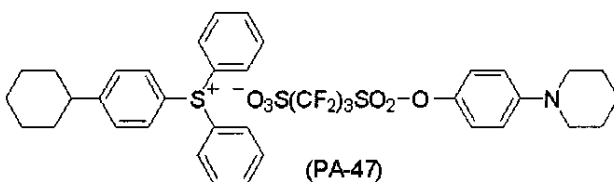
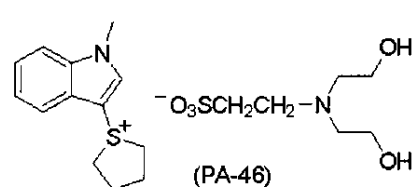
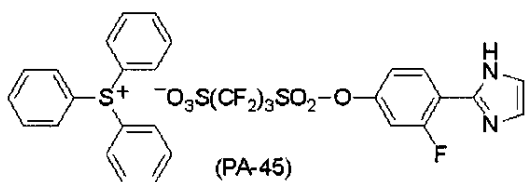
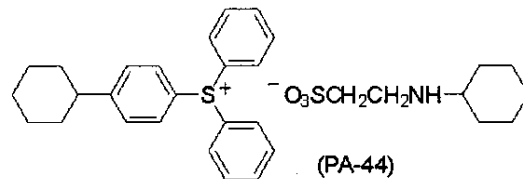
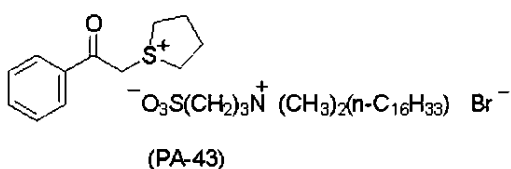
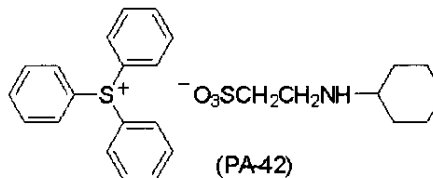
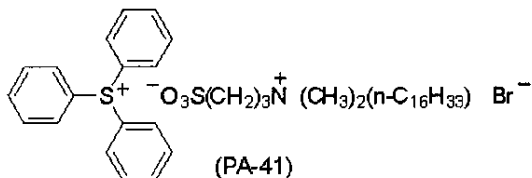
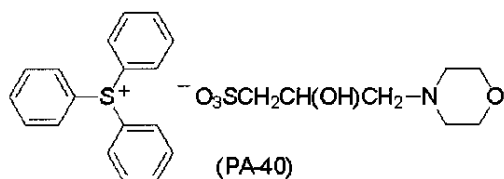
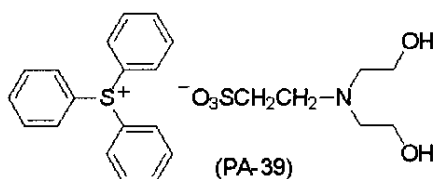
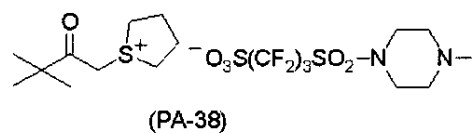
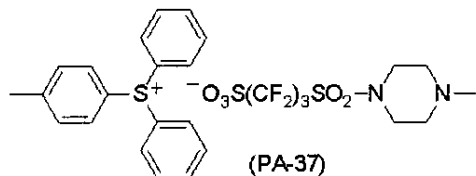
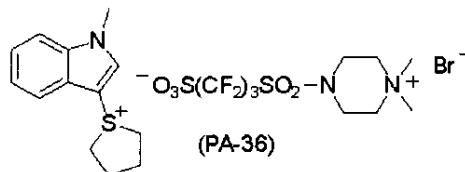
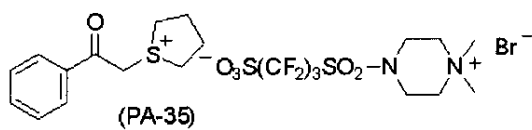
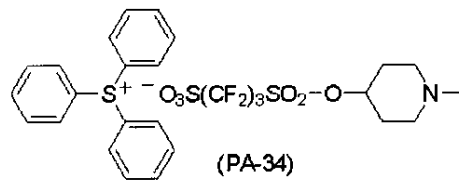
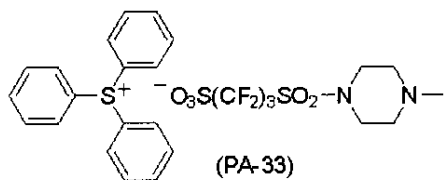
10

20

30

【 0 4 8 8 】

【化73】



【0489】

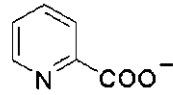
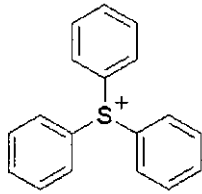
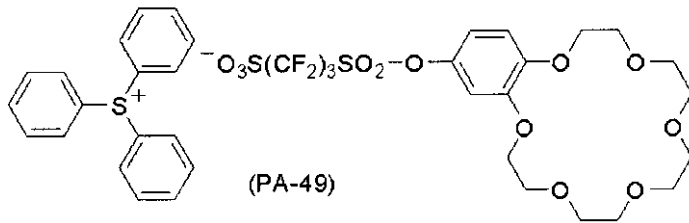
10

20

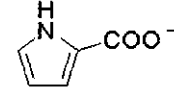
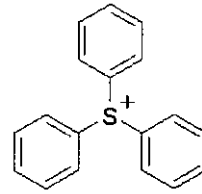
30

40

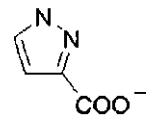
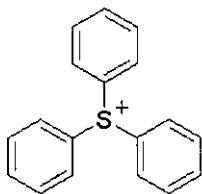
【化 7 4】



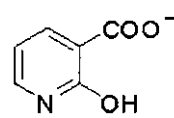
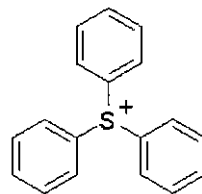
(PA-50)



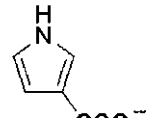
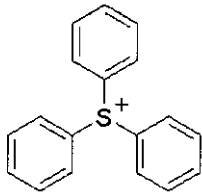
(PA-51)



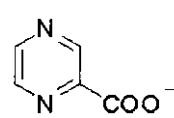
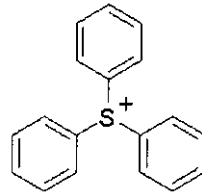
(PA-52)



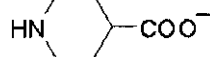
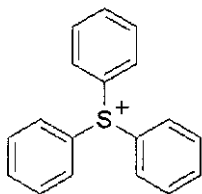
(PA-53)



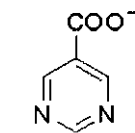
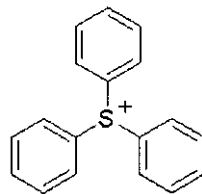
(PA-54)



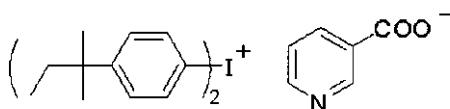
(PA-55)



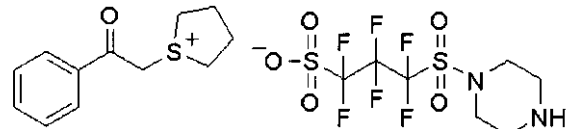
(PA-56)



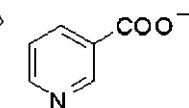
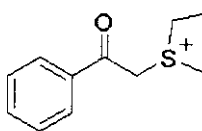
(PA-57)



(PA-58)



(PA-59)



(PA-60)

【 0 4 9 0 】

これらの化合物の合成は、一般式(PA-I)で表される化合物又はそのリチウム、ナトリウム、カリウム塩と、ヨードニウム又はスルホニウムの水酸化物、臭化物、塩化物等から、特表平11-501909号公報又は特開2003-246786号公報に記載されている塩交換法を用いて容易に合成できる。また、特開平7-333851号公報に記載の合成方法に準ずることもできる。

【 0 4 9 1 】

10

20

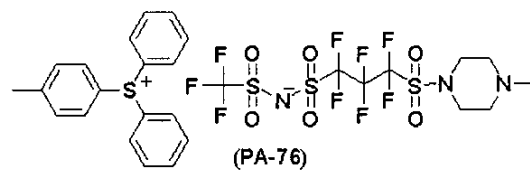
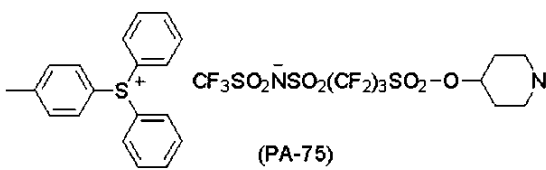
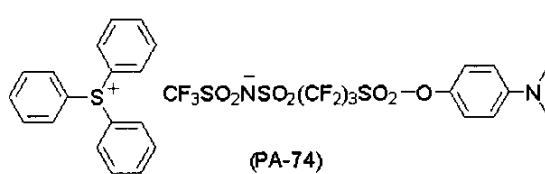
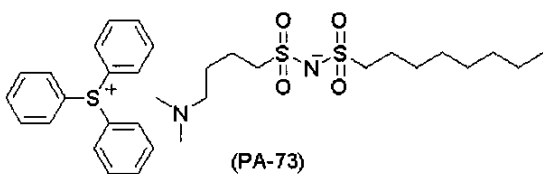
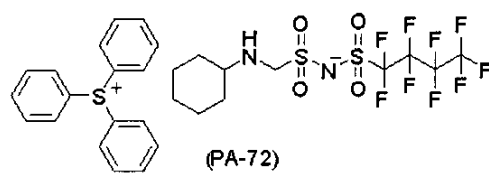
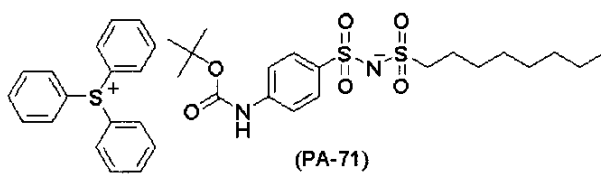
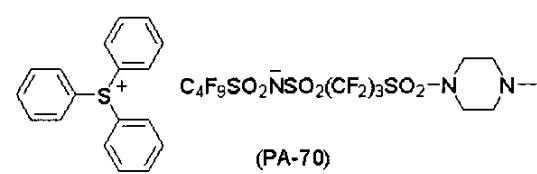
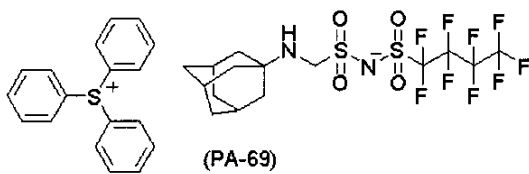
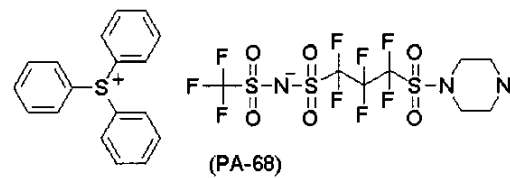
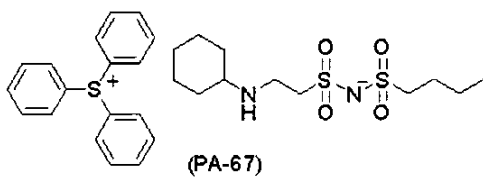
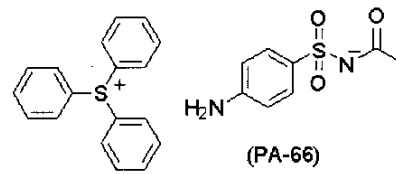
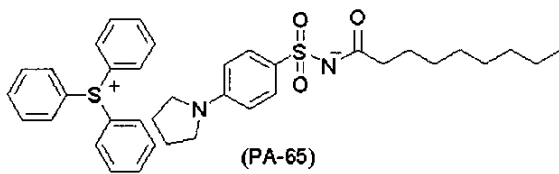
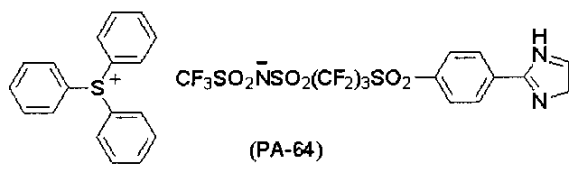
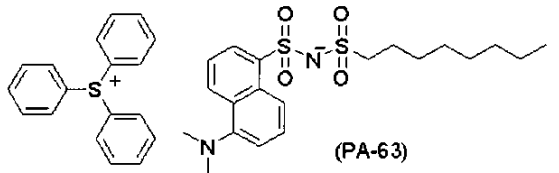
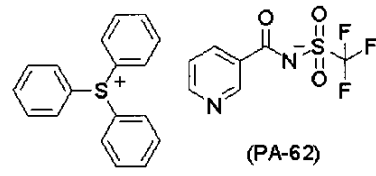
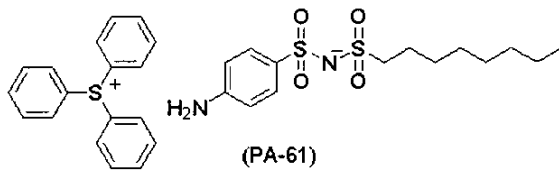
30

40

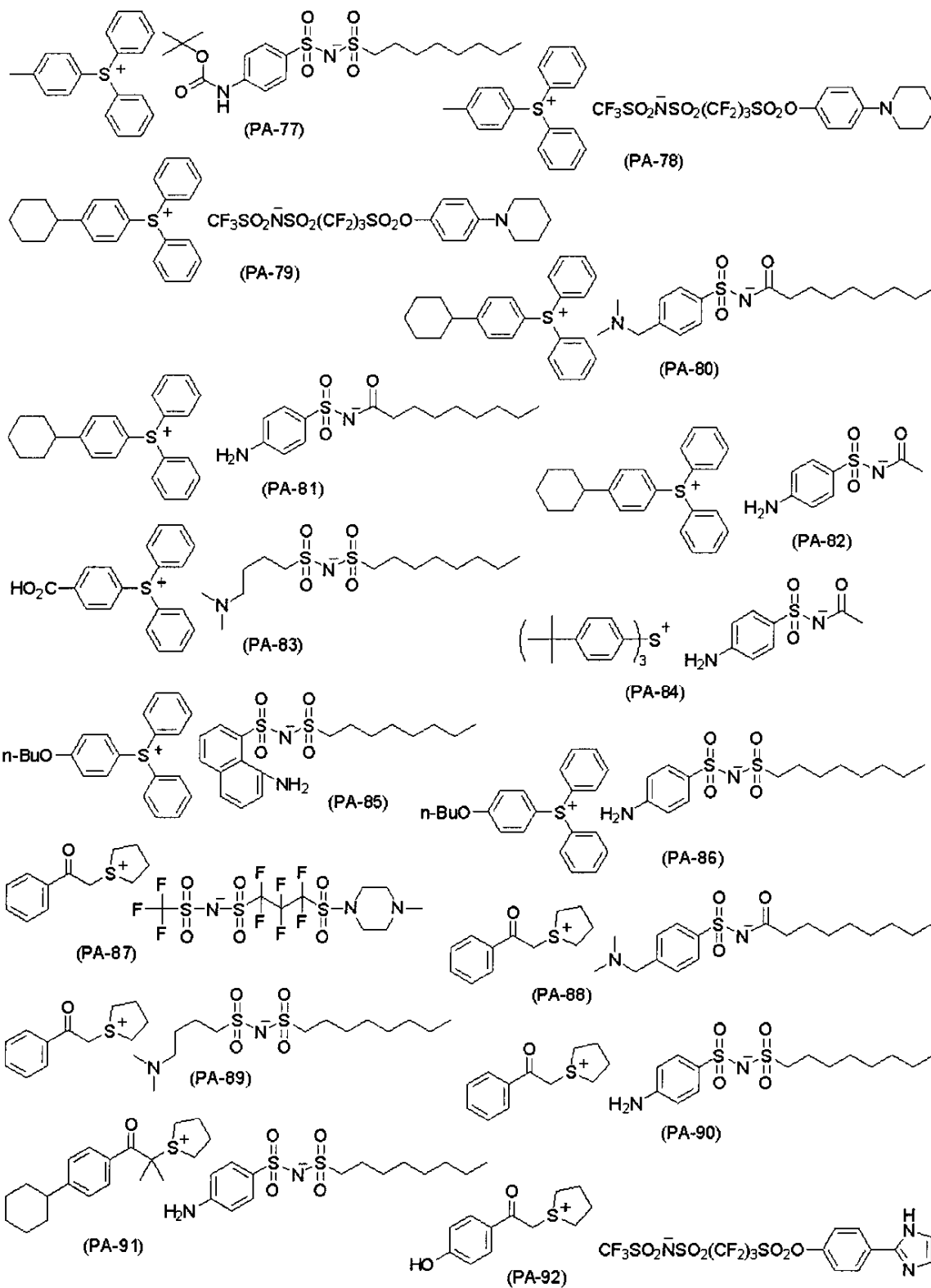
50

以下、活性光線又は放射線の照射により一般式 (P A - I I I) 又は (P A - I I I) で表される化合物を発生する化合物 (P A) の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【化 7 5】



【化76】



10

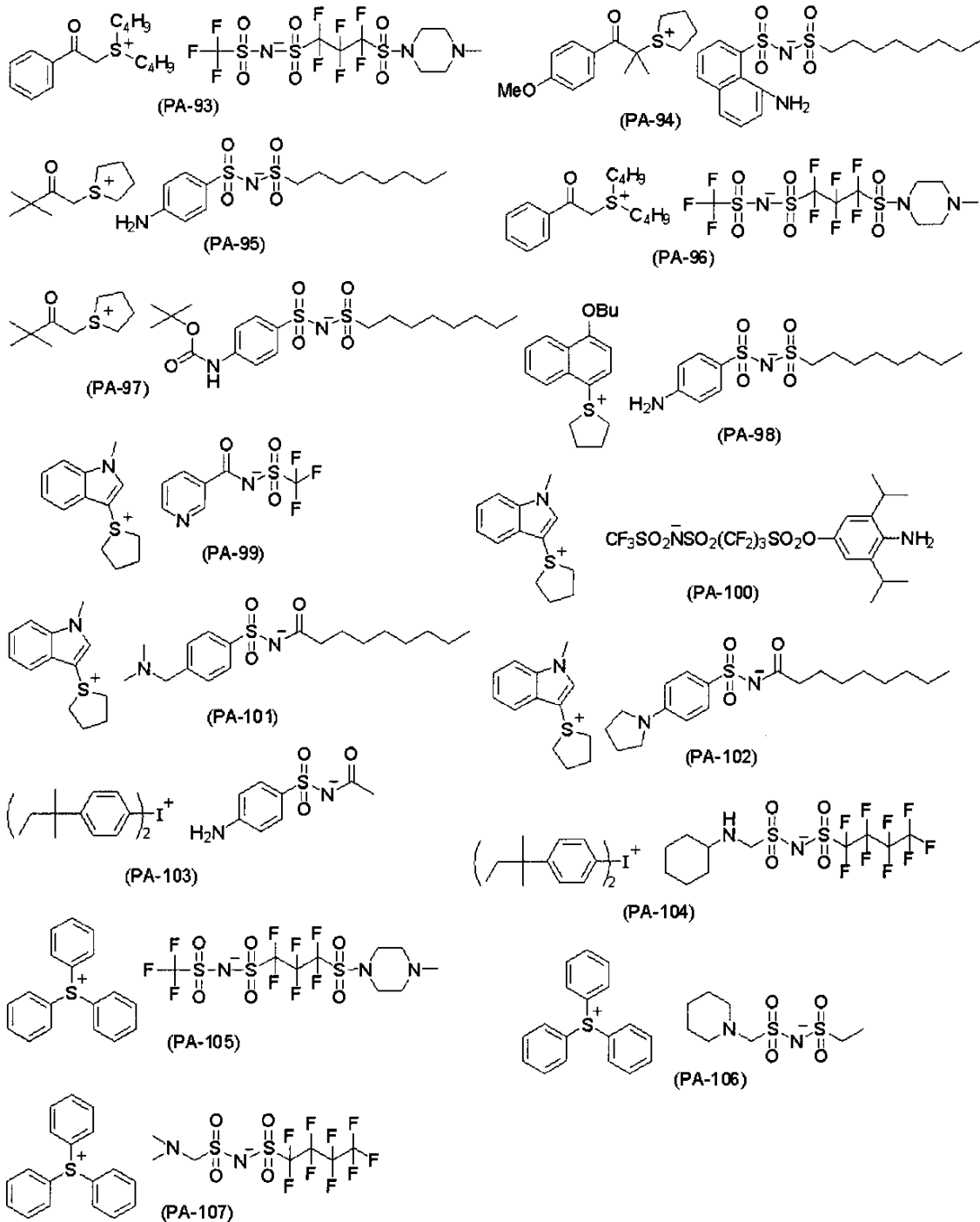
20

30

40

【0493】

【化 7 7】



10

20

30

【0494】

これらの化合物は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで容易に合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的に一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される部分構造を含むアミン、アルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物を一般式(PA-II)で表される部分構造を含むアミン、アルコールにより開環させる方法により得ることができる。一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される部分構造を含むアミン、アルコールは、アミン、アルコールを塩基性下にて(R'O₂C)₂Oや(R'SO₂)₂O等の無水物、R'O₂CClやR'SO₂CCl等の酸クロリド化合物と反応させることにより合成できる(R'は、メチル基、n-オクチル基、トリフルオロメチル基等)。特に、特開2006-330098号公報

40

50

の合成例などに準ずることができる。

【0495】

化合物(PA)の分子量は、500~1000であることが好ましい。

【0496】

本発明のレジスト組成物が化合物(PA)を含有する場合、その含有量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。

【0497】

化合物(PA)は、単独であるいは2種以上で用いられる。また、化合物(PA)は、前述の塩基性化合物と併用してもよい。

10

【0498】

[9]その他の添加剤(I)

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて更に、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、溶解阻止剤及び溶解促進剤等を含有させることができる。

【0499】

本発明のレジスト組成物の全固形分濃度は、通常1.0~10質量%であり、好ましくは、2.0~5.7質量%、更に好ましくは2.0~5.3質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインエッジラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できるものと考えられる。

20

固形分濃度とは、レジスト組成物の総質量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の質量の質量百分率である。

【実施例】

【0500】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

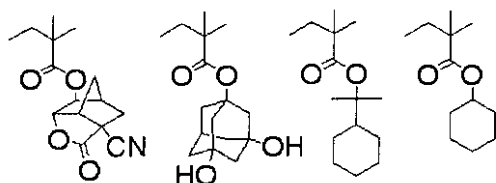
合成例1 樹脂(P-1)の合成

窒素気流下、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の6/4(質量比)の混合溶剤40gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した(溶剤1)。下記繰り返し単位に対応するモノマーをそれぞれモル比40/10/40/10の割合でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルの6/4(質量比)の混合溶剤に溶解し、22質量%のモノマー溶液(400g)を調製した。更に、重合開始剤V-601(和光純薬工業製)をモノマーに対し8mol%を加え、溶解させた溶液を、上記溶剤1に対して6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後へキサン3600ml/酢酸エチル400mlに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(P-1)が74g得られた。得られた樹脂(P-1)の重量平均分子量は、10000、分散度(Mw/Mn)は、1.6であった。

30

40

【化78】



(P-1)

【0501】

合成例2 疎水性樹脂(6b)の合成

50

下記に示す繰り返し単位()に対応するモノマーを、米国特許出願公開第2010/0152400号明細書、国際公開第2010/067905号、及び国際公開第2010/067898号等に記載された方法に準じて合成した。

【0502】

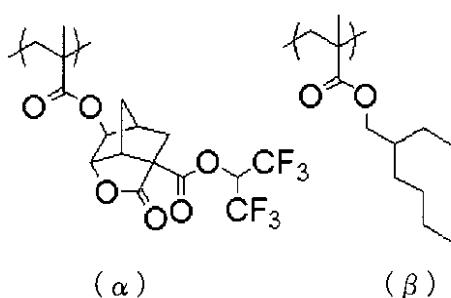
このモノマーと、下記繰り返し単位()に対応するモノマーを各々90/10の割合(モル比)で仕込み、PGMEAに溶解し、固形分濃度15質量%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製重合開始剤V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて、100 に加熱したPGMEA50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(6b)を回収した。

10

【0503】

NMRから求めたポリマー組成比は90/10であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は12000、分散度1.5であった。

【化79】



20

【0504】

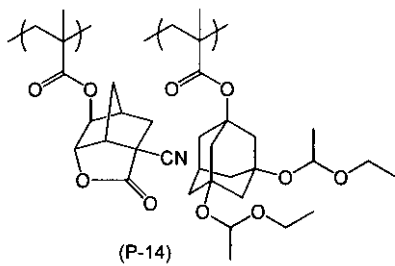
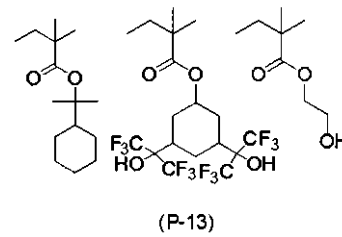
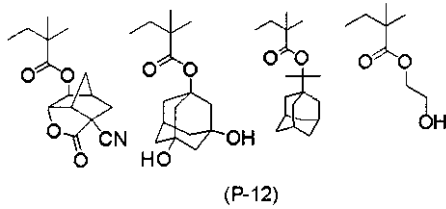
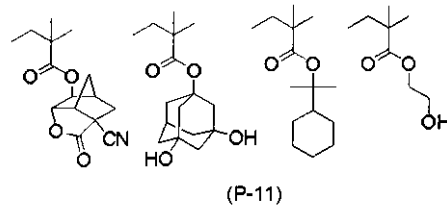
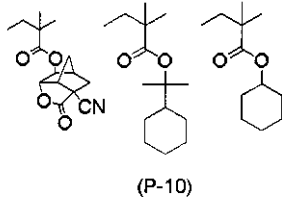
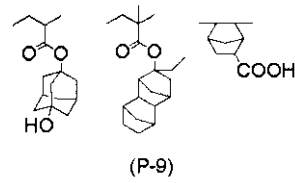
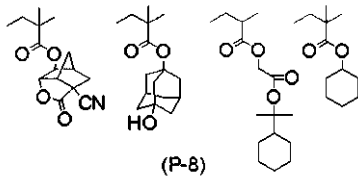
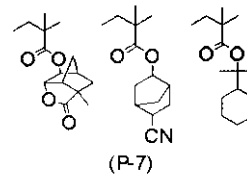
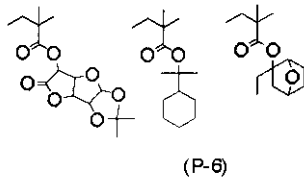
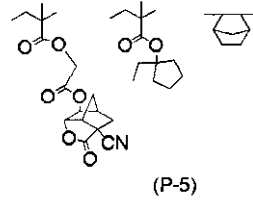
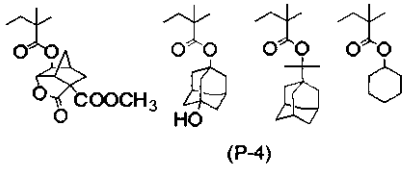
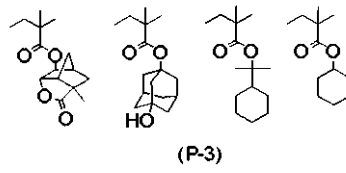
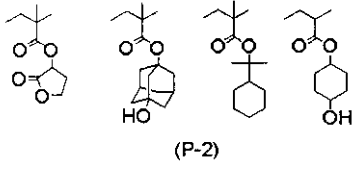
各繰り返し単位に対応するモノマーを、所望の組成比(モル比)となるように使用した以外は、上記合成例1と同様にして、樹脂(P-2)~(P-14)及び疎水性樹脂(1b)~(5b)を合成した。

【0505】

以下、樹脂(P-2)~(P-14)及び疎水性樹脂(1b)~(6b)の構造を示す。また、樹脂(P-1)~(P-14)及び疎水性樹脂(1b)~(6b)の組成比(モル比)、重量平均分子量、分散度を、表2に示す。

30

【化 8 0】



【 0 5 0 6】

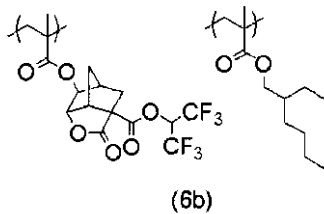
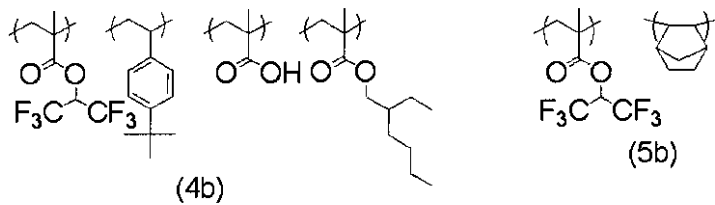
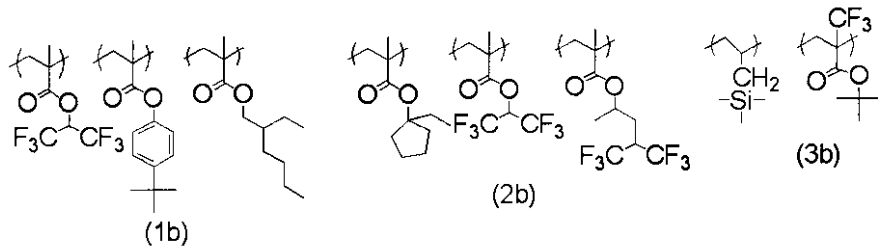
10

20

30

40

【化 8 1】



【 0 5 0 7 】

【表 2】

表2

樹脂	組成 (モル比)	Mw	Mw/Mn
(P-1)	40/10/40/10	10000	1.6
(P-2)	40/10/40/10	8000	1.3
(P-3)	40/10/40/10	6000	1.5
(P-4)	35/15/35/15	15000	1.5
(P-5)	30/40/30	7000	1.5
(P-6)	30/40/30	10000	1.6
(P-7)	30/40/30	8500	1.4
(P-8)	40/10/40/10	6500	1.4
(P-9)	30/40/30	9000	1.5
(P-10)	30/40/30	13000	1.6
(P-11)	40/10/40/10	6500	1.5
(P-12)	40/10/40/10	8500	1.6
(P-13)	30/40/30	9000	1.5
(P-14)	50/50	9500	1.6
(1b)	40/50/10	5000	1.3
(2b)	40/50/10	5000	1.4
(3b)	50/50	6000	1.6
(4b)	39/57/2/2	4000	1.3
(5b)	50/50	6000	1.6
(6b)	90/10	12000	1.5

【 0 5 0 8 】

<レジスト及びトップコート組成物の調製>

下記表 3 に示す成分を同表に示す溶剤に溶解させ全固形分濃度 3 . 5 質量%とし、それ

10

20

30

40

50

それを $0.05 \mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物 Ar - 1 ~ Ar - 26 及びトップコート組成物 t - 1 (濃度: 3.5 質量%) を調製した。

【表 3】

表3

レジスト	樹脂(A)	質量/g	酸発生剤	質量/g	化合物(H)	架橋剤(C)	界面活性剤(F)	疎水性樹脂(HR)	質量/g	溶剤	質量比
Ar-1	(P-1)	10	(PAG-1)	0.8	(B-1)	-	W-1	(1b)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-2	(P-2)	10	(PAG-2)	0.8	(B-2)	(CL-1)	W-2	(2b)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
Ar-3	(P-3)	10	(PAG-3)	0.8	(B-3)	-	-	(3b)	0.06	A1/B1	60/40
Ar-4	(P-4)	10	(PAG-4)/(PAG-1)	1.2/0.3	(B-4)	-	W-3	-	-	A1/B2	80/20
Ar-5	(P-5)	10	(PAG-5)/(PAG-6)	0.4/0.4	(B-5)	-	W-4	(1b)	0.06	A2/B3	70/30
Ar-6	(P-6)	10	(PAG-6)/(PAG-7)	0.3/0.5	(B-6)	-	W-1	(2b)	0.06	A3/B4	80/20
Ar-7	(P-7)	10	(PAG-7)	0.8	(B-7)	-	W-2	(3b)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-8	(P-8)	10	(PAG-8)	0.8	(B-1)	-	W-3	(4b)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
Ar-9	(P-9)/(P-10)	5/5	(PAG-9)	0.8	(B-2)	-	W-4	(5b)	0.06	A1/B1	60/40
Ar-10	(P-10)	10	(PAG-10)/(PAG-1)	0.5/0.3	(B-3)	-	W-1	-	-	A1/B2	80/20
Ar-11	(P-11)	10	(PAG-11)/(PAG-6)	0.4/0.4	(B-4)	(X-1)	W-2	(1b)	0.06	A2/B3	70/30
Ar-12	(P-12)	10	(PAG-12)/(PAG-13)	0.3/0.5	(B-5)	(X-2)	W-3	(2b)	0.06	A3/B4	80/20
Ar-13	(P-13)	10	(PAG-1)	0.8	(B-6)	(X-3)	W-4	(3b)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-14	(P-14)	10	(PAG-2)	0.8	(B-7)	-	W-1	(4b)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
Ar-15	(P-1)	10	(PAG-3)	0.8	(B-1)	(X-4)	W-2	(5b)	0.06	A1/B1	60/40
Ar-16	(P-2)	10	(PAG-4)/(PAG-1)	1.2/0.3	(B-2)	-	W-3	(6b)	0.06	A1/B2	80/20
Ar-17	(P-3)	10	(PAG-5)/(PAG-6)	0.4/0.4	(B-3)	-	W-4	(1b)	0.06	A2/B3	70/30
Ar-18	(P-4)	10	(PAG-6)	0.8	(B-4)	-	W-1	(2b)	0.06	A3/B4	80/20
Ar-19	(P-5)	10	(PAG-7)	0.8	(B-5)	-	W-2	(3b)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-20	(P-6)	10	(PAG-8)	0.8	(B-6)	-	W-3	(4b)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
Ar-21	(P-7)	10	(PAG-9)/(PAG-1)	0.5/0.3	(B-7)	-	W-4	(5b)	0.06	A1/B1	60/40
Ar-22	(P-8)	10	(PAG-10)/(PAG-1)	0.5/0.3	(B-1)	-	W-1	(6b)	0.06	A1/B2	80/20
Ar-23	(P-9)	10	(PAG-11)/(PAG-6)	0.4/0.4	(B-2)	-	W-2	(1b)	0.06	A2/B3	70/30
Ar-24	(P-10)	10	(PAG-12)/(PAG-13)	0.3/0.5	(B-3)	(X-5)	W-3	(2b)	0.06	A3/B4	80/20
Ar-25	(P-11)	10	(PAG-1)	0.8	(B-4)	(X-6)	W-4	(3b)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-26	(P-12)	10	(PAG-2)	0.8	(B-5)	(X-7)	W-1	(4b)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
t-1	-	-	-	-	-	-	-	(2b)	10	C1	100

【 0 5 0 9 】

表3における略号は、次の通りである。

10

20

30

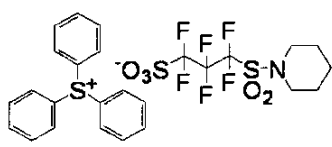
40

50

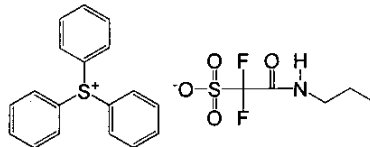
〔酸発生剤〕

(PAG-1) ~ (PAG-13) : 各々下記化合物を示す。

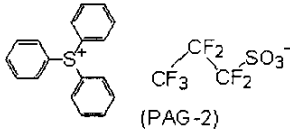
【化82】



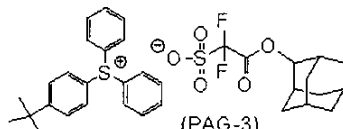
(PAG-1)



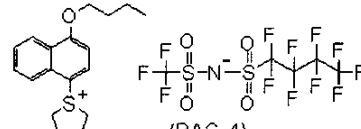
(PAG-13)



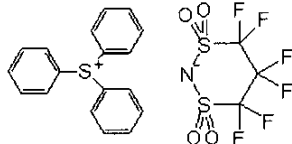
(PAG-2)



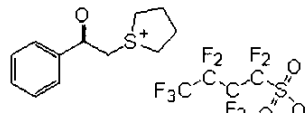
(PAG-3)



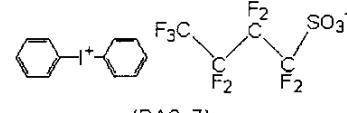
(PAG-4)



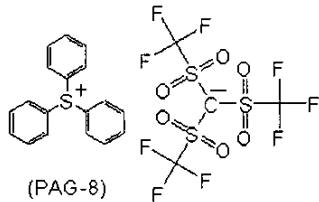
(PAG-5)



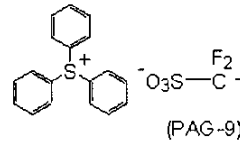
(PAG-6)



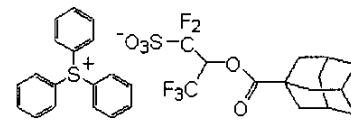
(PAG-7)



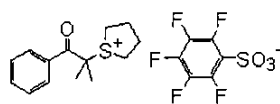
(PAG-8)



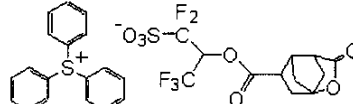
(PAG-9)



(PAG-10)



(PAG-11)



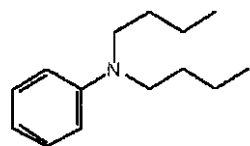
(PAG-12)

【0510】

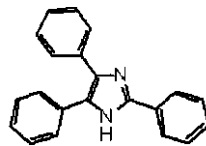
〔化合物(H)〕

B-1 ~ B-7 : 各々下記化合物を示す。

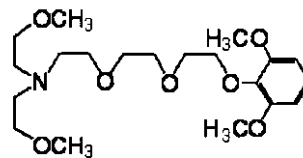
【化83】



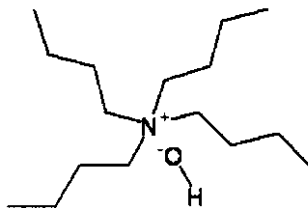
(B-1)



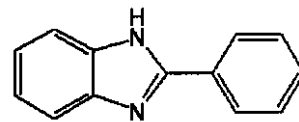
(B-2)



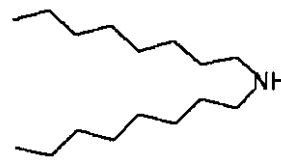
(B-3)



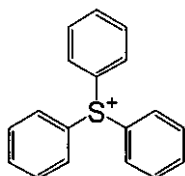
(B-4)



(B-5)



(B-6)



(B-7)

10

20

30

40

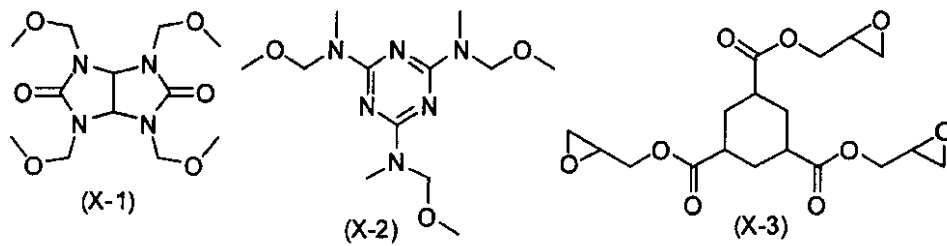
50

【 0 5 1 1 】

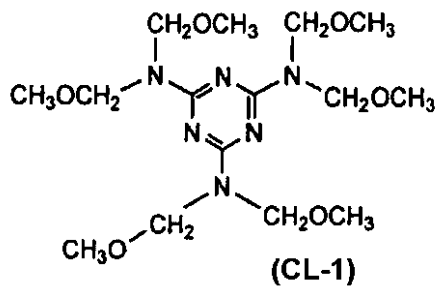
〔 架 橋 剤 〕

X - 1 ~ X - 7、C L - 1 : 各々下記化合物を示す。

【 化 8 4 】



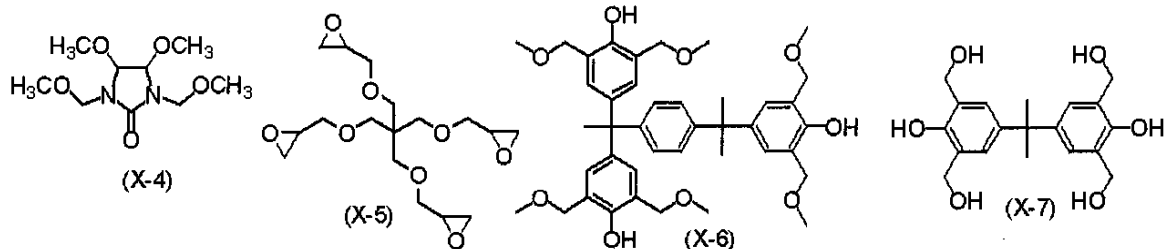
10



20

【 0 5 1 2 】

【 化 8 5 】



30

【 0 5 1 3 】

〔 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 : P F - 6 3 2 0 (O M N O V A 社製) (フッ素系)

〔 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 (P G M E A)

A 2 : - ブチロラクトン

A 3 : シクロヘキサノン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

B 2 : 乳酸エチル

B 3 : 2 - ヘプタノン

B 4 : プロピレンカーボネート

C 1 : ジイソペンチルエーテル

調製したレジスト組成物を用い、下記の方法でレジストパターンを形成した。

【 0 5 1 4 】

例 1 (ドライ露光 ベーク 現像 リンス : 略号 E - B - D - R)

8 インチ口径のシリコンウエハ上に有機反射防止膜 A R C 2 9 A (日産化学社製) を塗

50

布し、205 で、60秒間ベークを行い、膜厚84nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-1を塗布し、100 で60秒間ベークを行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザーキャナー(ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、アウターシグマ0.89、インナーシグマ0.65)を用い、露光マスク(6%HTPSM、ライン/スペース=75nm/75nm)を使用して、ラインパターンの線幅が75nmとなる露光量でパターン露光を行った。その後105 で60秒間加熱した後、表4に記載の現像液を30秒間パドルして現像し、表4に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした後、2000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させ、90 で60秒間ベークを行なうことにより、75nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

10

【0515】

例2、7~10、15、19~21

表4に記載のレジスト及び条件を採用した以外は、例1の方法と同様にして、75nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

【0516】

例3(液浸露光 ベーク 現像 リンス:略号iE-B-D-R)

12インチ口径のシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29SR(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-3を塗布し、100 で、60秒間ベークを行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向)を用い、露光マスク(6%HTPSM、ライン/スペース=65nm/65nm)を介して、ラインパターンの線幅が65nmとなる露光量でパターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後105 で、60秒間加熱した後、表4に記載の現像液を30秒間パドルして現像し、表4に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした後、2000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させ、90 で60秒間ベークを行なうことにより、65nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

20

【0517】

実施例5、6、11~14、17、18、23~26

表4に記載のレジスト及び条件を採用した以外は、例3の方法と同様にして、65nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

30

【0518】

例4(液浸露光 ベーク 現像 リンス:略号tiE-B-D-R)

12インチ口径のシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29SR(日産化学社製)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-4を塗布し、100 で、60秒間ベークを行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。更にその上にトップコート組成物t-1を塗布し100 で、60秒間ベークを行い、レジスト膜上層に膜厚100nmのトップコート膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向)を用い、露光マスク(6%HTPSM、ライン/スペース=65nm/65nm)を介して、ラインパターンの線幅が65nmとなる露光量でパターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後105 で、60秒間加熱した後、表4に記載の現像液を30秒間パドルして現像し、表4に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした後、2000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させ、90 で60秒間ベークを行なうことにより、65nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

40

【0519】

例16(露光 ベーク 現像 回転リンス:略号E-B-D-R2)

50

8インチ口径のシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚84nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-16を塗布し、100℃で60秒間ベークを行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザースキャナー(ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、アウターシグマ0.89、インナーシグマ0.65)を用い、露光マスク(6%HTPSM、ライン/スペース=75nm/75nm)を使用して、ラインパターンの線幅が75nmとなる露光量でパターン露光を行った。その後105℃で60秒間加熱した後、表4に記載の現像液を30秒間パドルして現像し、500rpmの回転数でウエハを回転させながら表4に記載のリンス液をウエハ上に流して30秒間リンスした後、2000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させ、90℃で60秒間ベークを行なうことにより、75nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

10

【0520】

例22(露光 ベーク 回転現像 リンス:略号E-B-D2-R)

8インチ口径のシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚84nmの反射防止膜を形成した。その上にレジスト組成物Ar-22を塗布し、100℃で60秒間ベークを行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザースキャナー(ASML社製PAS5500/1100、NA0.75、Dipole、アウターシグマ0.89、インナーシグマ0.65)を用い、露光マスク(6%HTPSM、ライン/スペース=75nm/75nm)を使用して、ラインパターンの線幅が75nmとなる露光量でパターン露光を行った。その後105℃で60秒間加熱した後、500rpmの回転数でウエハを回転させながら表4に記載の現像液をウエハ上に流して30秒間現像し、表4に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした後、2000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させ、90℃で60秒間ベークを行なうことにより、75nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

20

【0521】

例27(無機反射防止膜基板 露光 ベーク 現像 リンス:略号I-E-B-D-R)

無機反射防止膜を有する基板としてSiON基板を使用した以外は、例2の方法と同様にして、75nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

30

【表 4】

表4

レジスト	PB	トップコート	トップコートベーク	PEB	現像液/比重	リンス液/比重	プロセス略号
例1	Ar-1 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	1-ヘキサノール/0.81	E-B-D-R
例2	Ar-2 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	E-B-D-R
例3	Ar-3 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	ジソアミルエーテル/0.89	iE-B-D-R
例4	Ar-4 100°C60s	t-1	100°C60s	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	アニソール/1.00	tE-B-D-R
例5	Ar-5 100°C60s	なし	なし	105°C60s	2-ヘプタノン/0.81	2-ヘキサノール/0.81	iE-B-D-R
例6	Ar-6 100°C60s	なし	なし	105°C60s	2-ヘプタノン/0.81	PGMEA/0.97	iE-B-D-R
例7	Ar-7 100°C60s	なし	なし	105°C60s	2-ヘプタノン/0.81	ジソアミルエーテル/0.89	E-B-D-R
例8	Ar-8 100°C60s	なし	なし	105°C60s	2-ヘプタノン/0.81	エトキシベンゼン/1.00	E-B-D-R
例9	Ar-9 100°C60s	なし	なし	105°C60s	EEP/0.95	デカン/0.70	E-B-D-R
例10	Ar-10 100°C60s	なし	なし	105°C60s	EEP/0.95	PGMEA/0.97	E-B-D-R
例11	Ar-11 100°C60s	なし	なし	105°C60s	EEP/0.95	ジソアミルエーテル/0.89	iE-B-D-R
例12	Ar-12 100°C60s	なし	なし	105°C60s	EEP/0.95	PGMEA: アニソール= 50mass%: 50mass%/1.02	iE-B-D-R
例13	Ar-13 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸イソアミル/0.88	4-メチル-2-ペンタノール/0.82	iE-B-D-R
例14	Ar-14 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸イソアミル/0.88	PGMEA/0.97	iE-B-D-R
例15	Ar-15 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸イソアミル/0.88	ジソアミルエーテル/0.89	E-B-D-R
例16	Ar-16 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸イソアミル/0.88	エトキシベンゼン/1.00	E-B-D-R2
例17	Ar-17 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル: EEP=50mass%: 50mass%/0.93	2-ヘキサノール/0.81	iE-B-D-R
例18	Ar-18 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル: EEP=50mass%: 50mass%/0.93	PGMEA/0.97	iE-B-D-R
例19	Ar-19 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル: EEP=50mass%: 50mass%/0.93	ジソアミルエーテル/0.89	E-B-D-R
例20	Ar-20 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル: EEP=50mass%: 50mass%/0.93	アニソール/1.00	E-B-D-R
例21	Ar-21 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	デカン/0.70	E-B-D-R
例22	Ar-22 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	E-B-D2-R
例23	Ar-23 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	ジソアミルエーテル/0.89	iE-B-D-R
例24	Ar-24 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	エトキシベンゼン/1.00	iE-B-D-R
例25	Ar-25 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	1-ヘキサノール/0.81	iE-B-D-R
例26	Ar-26 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	iE-B-D-R
例27	Ar-2 100°C60s	なし	なし	105°C60s	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	I-E-B-D-R

10

20

30

40

表4において、PBは露光前の加熱を、PEBは露光後の加熱を意味する。また、PB、PEB及びトップコートベークの欄において、例えば“100 60s”は、100、60秒間の加熱を意味する。また、現像液、リンス液の欄に記載の比重は、室温にて各薬液をメスフラスコで定容積(100mL)量りとした際の質量から算出した。EEP、PGMEAはそれぞれエチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを表す。

【0523】

<評価方法>

〔ブリッジ欠陥(パターン形状)〕

ケー・エル・イー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360(商品名)を用いて欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異を抽出して、各実施例のウエハ中のパターン形成領域における欠陥を検出した。検出された欠陥をS9380II(HITACHI社製)で観察し、ブリッジ欠陥の単位面積あたりの個数を評価した。結果を表5に示す。

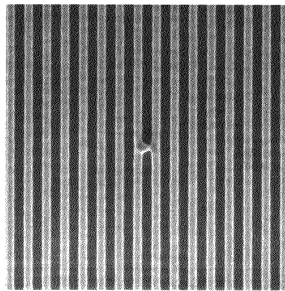
【表5】

表5	現像液/比重	リンス液/比重	リンス液比重÷現像液比重	ブリッジ欠陥密度[個/cm ²]
例1	酢酸ブチル/0.88	1-ヘキサンオール/0.81	0.92	1.23
例2	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	1.10	0.11
例3	酢酸ブチル/0.88	ジソシアミルエーテル/0.89	1.01	0.18
例4	酢酸ブチル/0.88	アニソール/1.00	1.14	0.01
例5	2-ヘプタノン/0.81	2-ヘキサンオール/0.81	1.00	0.85
例6	2-ヘプタノン/0.81	PGMEA/0.97	1.20	0.10
例7	2-ヘプタノン/0.81	ジソシアミルエーテル/0.89	1.10	0.16
例8	2-ヘプタノン/0.81	エトキシベンゼン/1.00	1.23	0.00
例9	EEP/0.95	デカン/0.70	0.74	0.92
例10	EEP/0.95	PGMEA/0.97	1.02	0.22
例11	EEP/0.95	ジソシアミルエーテル/0.89	0.94	0.86
例12	EEP/0.95	PGMEA:アニソール=50mass%:50mass%/1.02	1.05	0.01
例13	酢酸イソアミル/0.88	4-メチル-2-ペンタノール/0.82	0.93	0.90
例14	酢酸イソアミル/0.88	PGMEA/0.97	1.10	0.03
例15	酢酸イソアミル/0.88	ジソシアミルエーテル/0.89	1.01	0.16
例16	酢酸イソアミル/0.88	エトキシベンゼン/1.00	1.14	0.00
例17	酢酸ブチル:EEP=50mass%:50mass%/0.93	2-ヘキサンオール/0.81	0.87	0.95
例18	酢酸ブチル:EEP=50mass%:50mass%/0.93	PGMEA/0.97	1.04	0.20
例19	酢酸ブチル:EEP=50mass%:50mass%/0.93	ジソシアミルエーテル/0.89	0.96	0.89
例20	酢酸ブチル:EEP=50mass%:50mass%/0.93	アニソール/1.00	1.08	0.02
例21	酢酸ブチル/0.88	デカン/0.70	0.80	1.91
例22	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	1.10	0.09
例23	酢酸ブチル/0.88	ジソシアミルエーテル/0.89	1.01	0.21
例24	酢酸ブチル/0.88	エトキシベンゼン/1.00	1.14	0.00
例25	酢酸ブチル/0.88	1-ヘキサンオール/0.81	0.92	0.89
例26	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	1.10	0.06
例27	酢酸ブチル/0.88	PGMEA/0.97	1.10	0.10

表5から、本発明のリンス液組成物を用いたパターン形成方法により、ブリッジ欠陥が低減されたパターンを安定的に形成できることは明らかである。

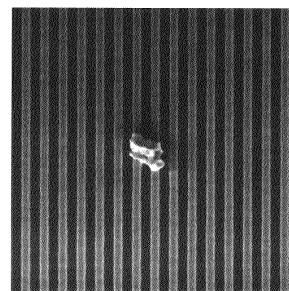
【図1】

図1



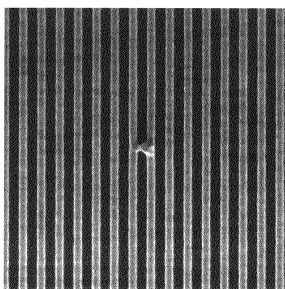
【図3】

図3



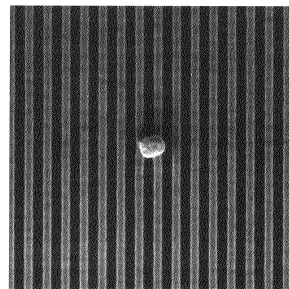
【図2】

図2



【図4】

図4



フロントページの続き

- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (72)発明者 榎本 雄一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 樽谷 晋司
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 上村 聡
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 加藤 啓太
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 藤井 佳奈
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2010-152353(JP,A)
特開2008-292975(JP,A)
特開2000-199953(JP,A)
特開2011-170316(JP,A)
特開2012-032780(JP,A)
特開2012-032807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42