

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5806800号
(P5806800)

(45) 発行日 平成27年11月10日(2015.11.10)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F 7/004 (2006.01)		G03F	7/004	501	
G03F 7/039 (2006.01)		G03F	7/004	504	
		G03F	7/039	601	

請求項の数 13 (全 84 頁)

(21) 出願番号	特願2009-71006 (P2009-71006)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成21年3月23日 (2009.3.23)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2010-230697 (P2010-230697A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成22年10月14日 (2010.10.14)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成23年8月3日 (2011.8.3)		弁理士 高松 猛
審判番号	不服2014-7913 (P2014-7913/J1)	(74) 代理人	100151194
審判請求日	平成26年4月28日 (2014.4.28)		弁理士 尾澤 俊之
(31) 優先権主張番号	特願2008-88776 (P2008-88776)	(72) 発明者	山本 慶
(32) 優先日	平成20年3月28日 (2008.3.28)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-49662 (P2009-49662)	(72) 発明者	渋谷 明規
(32) 優先日	平成21年3月3日 (2009.3.3)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		士フイルム株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂(ただし、下記(RA-9)、(RA-10)、(RA-13)、(RA-18)、(P-1)、(P-2)、(A-1)、(A-2)、(A-4)、(A-11)~(A-14)、(A-16)、(A-20)、(A-21)、(A-24)及び(a-1)で表される樹脂を除く)、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記(a)群から選択される少なくとも1種の溶剤と、下記(c)群及び(d)群から選択される少なくとも1種の溶剤とを含む混合溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物であって、更に、疎水性樹脂(HR)(ただし、フッ素原子及び珪素原子の内の少なくともいずれか一方と、-CONHSO₂-基とを有する樹脂、及び、下記(x)~(z)の群から選ばれる基を少なくとも1つ含有する含フッ素樹脂を除く)を含有し、液浸露光用であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

(a) 群: アルキレングリコールモノアルキルエーテル

(c) 群: 直鎖状ケトン、分岐鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、アルキレンカーボネート

(d) 群: 乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル

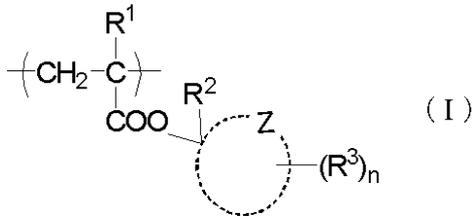
(x) 群: アルカリ可溶性基

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

る基

(z) 群：酸の作用により分解する基

【化100】



10

一般式 (I) において

R¹ は水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R² はアルキル基を表す。

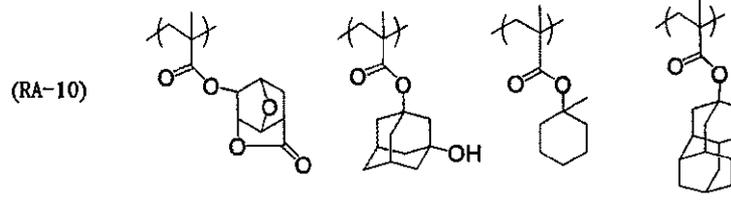
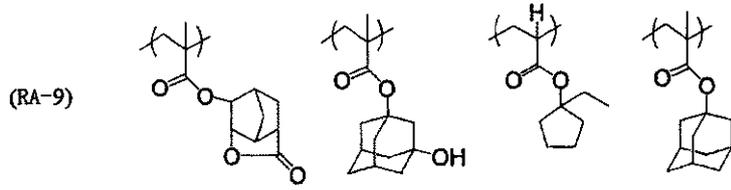
R³ は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基または水酸基を表す。

。R³ は複数ある場合は互いに同じでも異なってもよい。

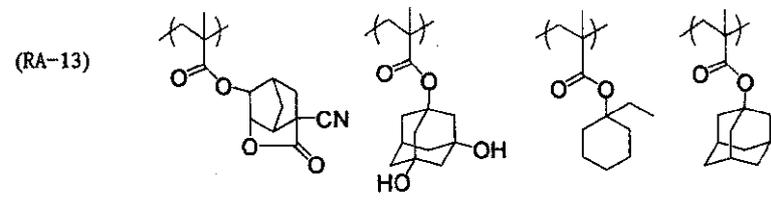
n は 0 または正の整数を表す。

Z は炭素数 3 ~ 8 の環状アルキル基を表す。

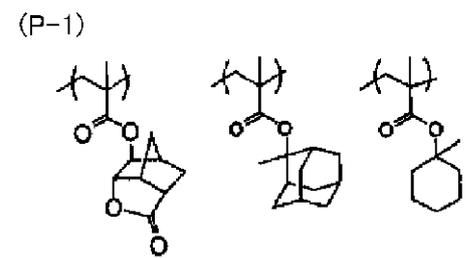
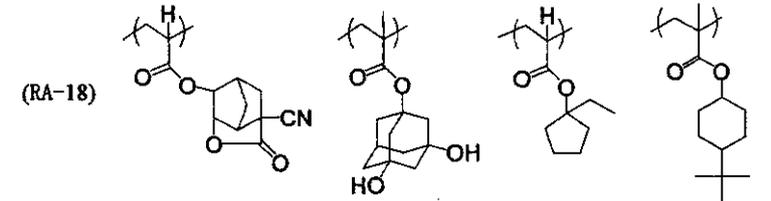
【化 1 0 1】



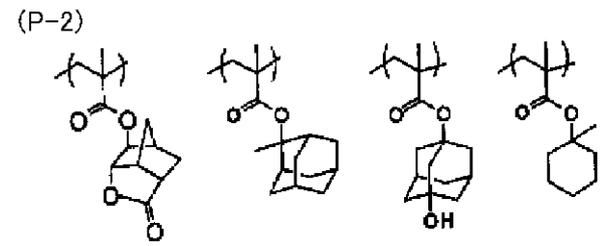
10



20

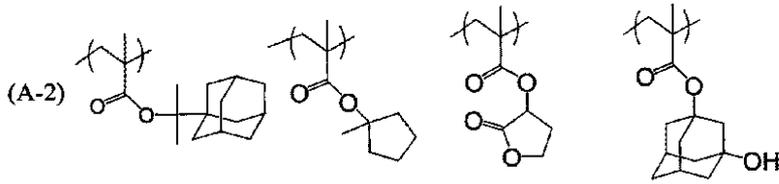
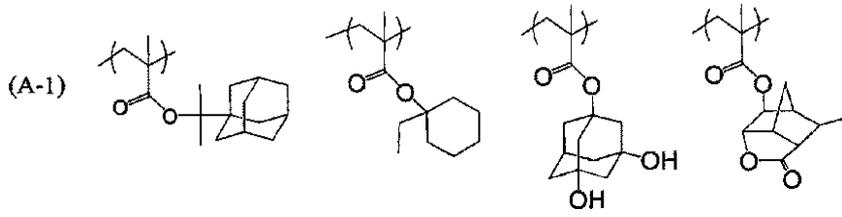


30

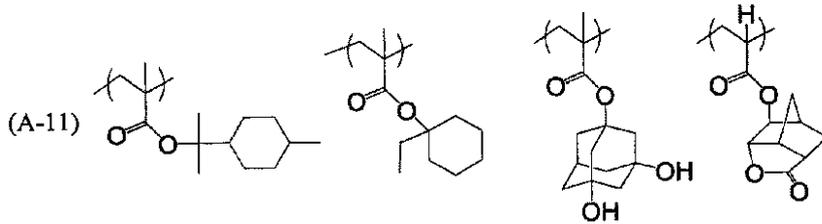
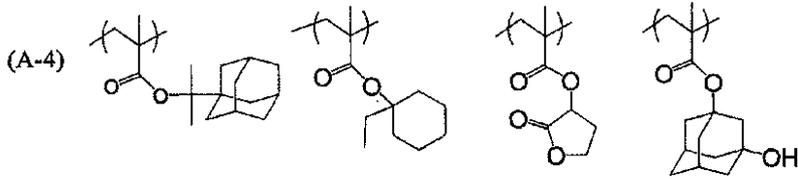


40

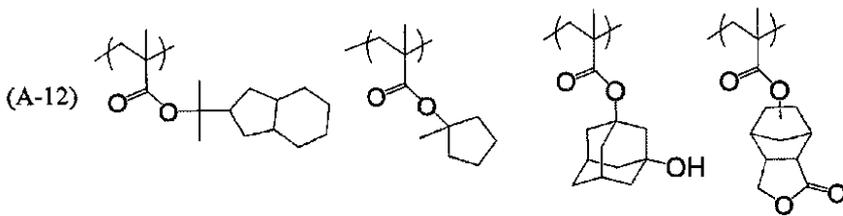
【化 1 0 2】



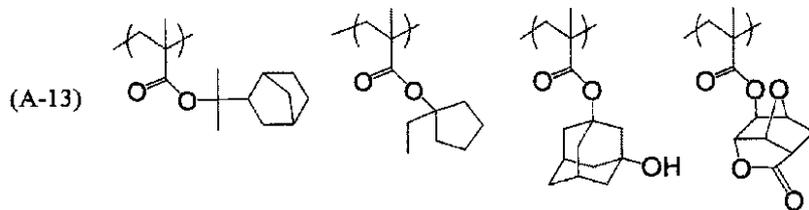
10



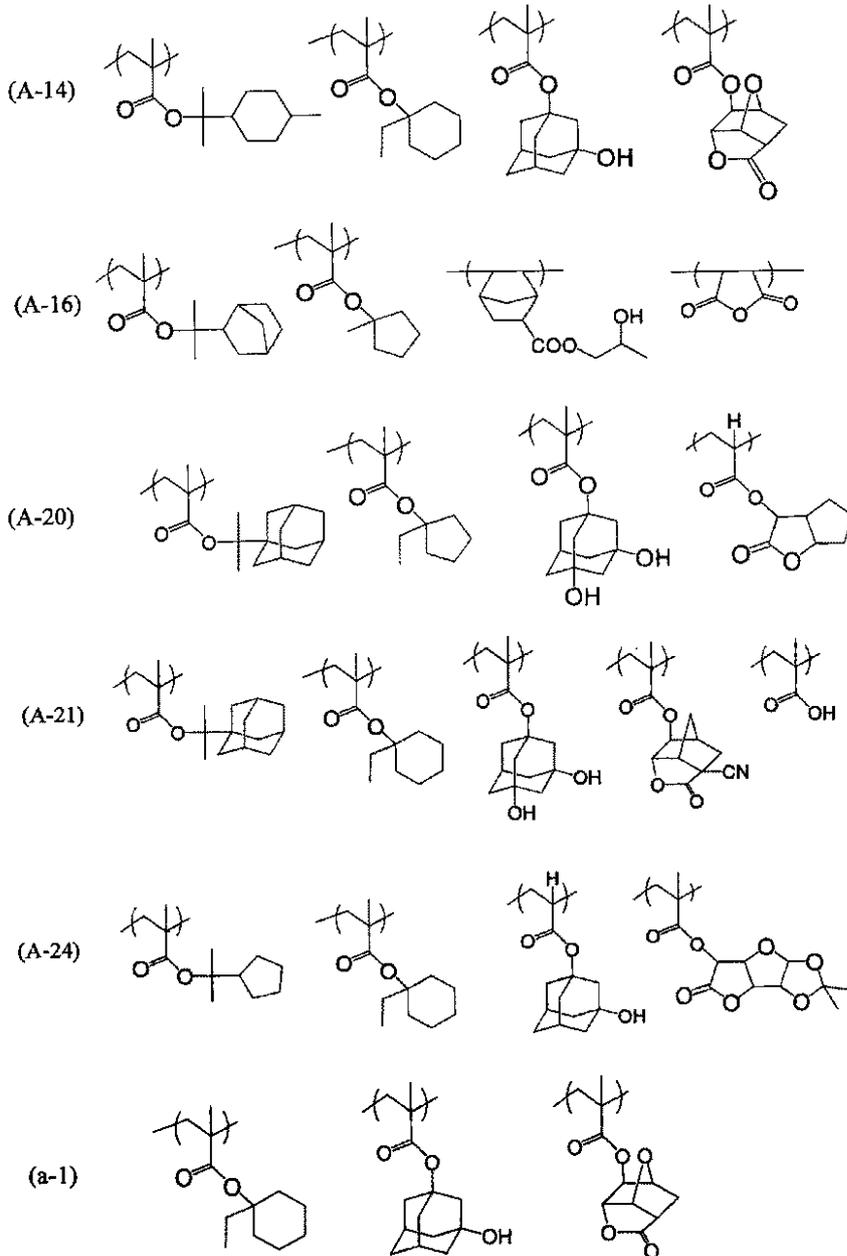
20



30



【化 1 0 3】



10

20

30

【請求項 2】

前記疎水性樹脂（HR）の含有量が、前記ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1質量%～10質量%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

上記（c）群から選択される1種以上の溶剤を含有し、該溶剤が、環状ケトンであることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 4】

一般式（I）におけるZの環状アルキル基が5員環であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

（A）成分の樹脂が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

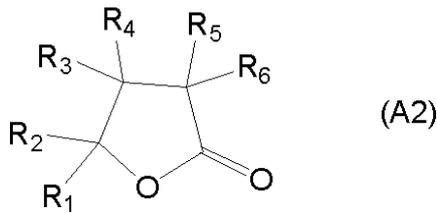
【請求項 6】

ラクトン構造が、下記一般式（A2）で表されることを特徴とする請求項5に記載のポ

50

ジ型レジスト組成物。

【化104】



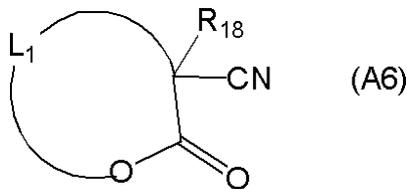
一般式(A2)中、

$R_1 \sim R_6$ は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子、又は置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは、シアノ基又はシアノ基を有する置換基を表し、また $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも二つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【請求項7】

ラクトン構造が、下記一般式(A6)で表されることを特徴とする請求項5に記載のポジ型レジスト組成物。

【化105】



一般式(A6)中、

R_{18} は、樹脂主鎖との連結基、水素原子、又は置換基を表す。

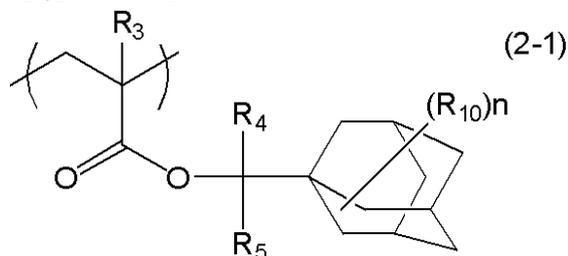
L_1 は、ラクトン環の2位の炭素原子と、ラクトン環の酸素原子とを連結してラクトン環構造を形成する連結基を表す。 L_1 に樹脂主鎖との連結基が置換していてもよい。

R_{18} 及び L_1 は、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R_{18} または L_1 の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。

【請求項8】

(A)成分の樹脂が、更に、以下の一般式(2-1)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【化106】



式(2-1)中、

R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R_4 、 R_5 は各々独立してアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{10} は極性基を含む置換基を表す。

n は0~15の整数を表す。

【請求項9】

式(2-1)における R_{10} が、 $-C(R_4')(R_5')-OH$ で表される部分構造を表すことを特徴とする請求項8に記載のポジ型レジスト組成物。 R_4' 、 R_5' は各々

10

20

30

40

50

独立してアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【請求項 10】

さらにレジスト組成物が
(D)界面活性剤、又は、
(E)塩基性化合物
を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物により形成されたレジスト膜。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のレジスト膜を、露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の露光方法が、液浸露光であることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化するポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法及び該ポジ型レジスト組成物に用いられる化合物に関する。さらに詳しくはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用されるポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法及び該ポジ型レジスト組成物に用いられる化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、基板上に成膜した直後は現像液に対して難溶性又は不溶性であるが、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部の現像液に対する溶解性を向上させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。また、化学増幅系ネガ型レジスト組成物は、基板上に成膜した直後は現像液に対して易溶性であるが、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部の現像液に対する溶解性を低下させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

一般にKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、EUV(極端紫外光)、EB(電子線)等を光源(放射線源)に用いる化学増幅型のレジスト組成物は、例えば、樹脂成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、これらの成分を溶解可能な有機溶剤とを含むものである。そして、このような化学増幅型のレジスト組成物には、高解像性、高感度、および良好な形状のレジストパターンなどが要求される。

【0004】

短波長の光源としてArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示す。このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するArFエキシマレーザー用レジストが開発されてきている(例えば特許文献1)。

上記脂環炭化水素構造を有する樹脂にラクトン構造を有する繰り返し単位を含有させることで性能が向上することが見出されている。たとえば特許文献2~6に、ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含有するレジスト組成物が記載されている。

一方、特許文献7では、複数の溶媒を用いることで画像性能を向上させる試みがなされている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見い出すことが極めて困難であるのが実情であり、更に線幅 100 nm 以下のような微細なパターンを形成する際には、解像性能が優れていても、形成したラインパターンの線幅均一性が悪いと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになるため、線幅均一性の向上が求められていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 9 - 7 3 1 7 3 号公報

10

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 9 7 5 3 3 号公報

【 特許文献 3 】 米国特許第 6 3 8 8 1 0 1 号明細書

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 0 - 1 5 9 7 5 8 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 1 - 1 0 9 1 5 4 号公報

【 特許文献 6 】 米国特許出願公開第 2 0 0 1 - 2 6 9 0 1 号明細書

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 5 - 2 3 4 3 3 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、優れたろ過性が得られ、また線幅均一性に優れたレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を有する樹脂と、特定の溶剤を混合して用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出し本発明に至った。すなわち、上記目的は下記構成によって達成される。

< 1 > (A) 下記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂 (ただし、下記 (R A - 9)、(R A - 1 0)、(R A - 1 3)、(R A - 1 8)、(P - 1)、(P - 2)、(A - 1)、(A - 2)、(A - 4)、(A - 1 1) ~ (A - 1 4)、(A - 1 6)、(A - 2 0)、(A - 2 1)、(A - 2 4) 及び (a - 1) で表される樹脂を除く)、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記 (a) 群から選択される少なくとも 1 種の溶剤と、下記 (c) 群及び (d) 群から選択される少なくとも 1 種の溶剤とを含む混合溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物であって、更に、疎水性樹脂 (H R) (ただし、フッ素原子及び珪素原子の内の少なくともいずれか一方と、- C O N H S O ₂ - 基とを有する樹脂、及び、下記 (x) ~ (z) の群から選ばれる基を少なくとも 1 つ含有する含フッ素樹脂を除く) を含有し、液浸露光用であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

30

(a) 群 : アルキレングリコールモノアルキルエーテル

40

(c) 群 : 直鎖状ケトン、分岐鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、アルキレンカーボネート

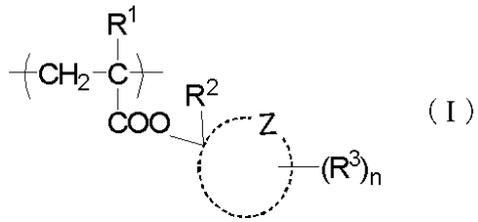
(d) 群 : 乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル

(x) 群 : アルカリ可溶性基

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

(z) 群 : 酸の作用により分解する基

【化 1 0 7】



一般式 (I) において

R¹ は水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R² はアルキル基を表す。

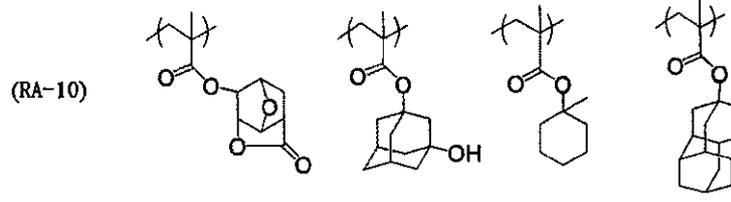
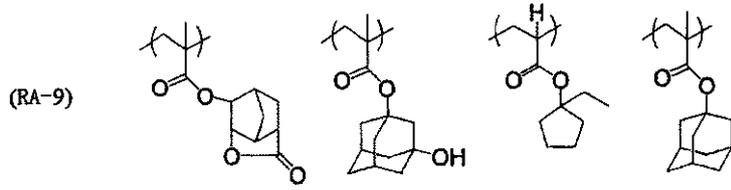
R³ は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基または水酸基を表す

。R³ は複数ある場合は互いに同じでも異なってもよい。

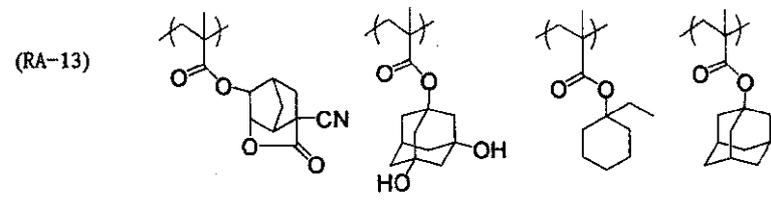
n は 0 または正の整数を表す。

Z は炭素数 3 ~ 8 の環状アルキル基を表す。

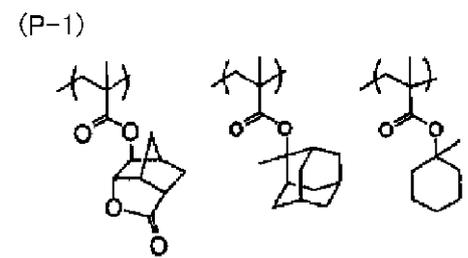
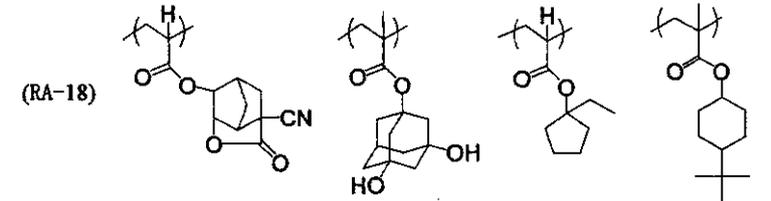
【化 1 0 8】



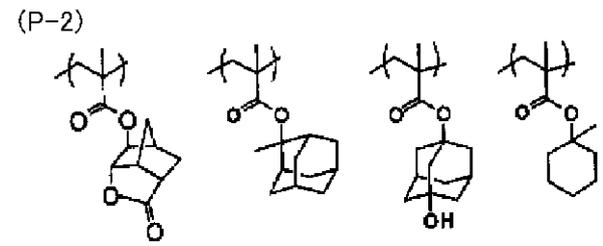
10



20

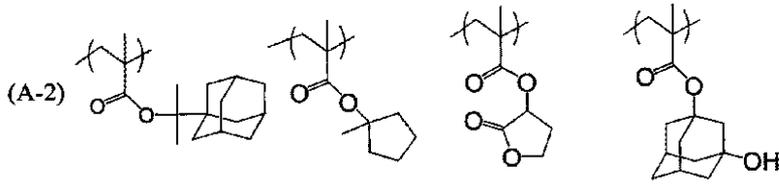
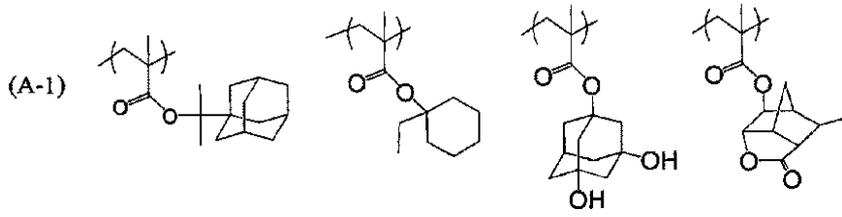


30

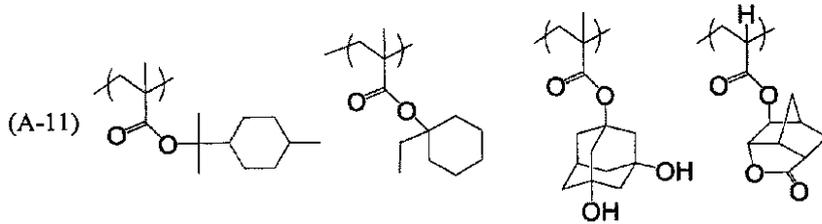
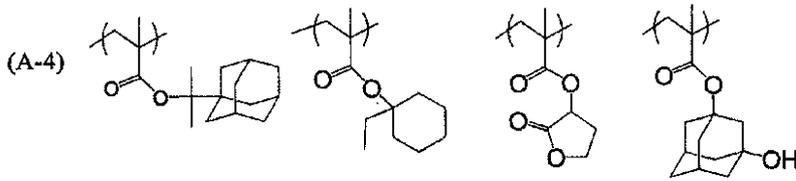


40

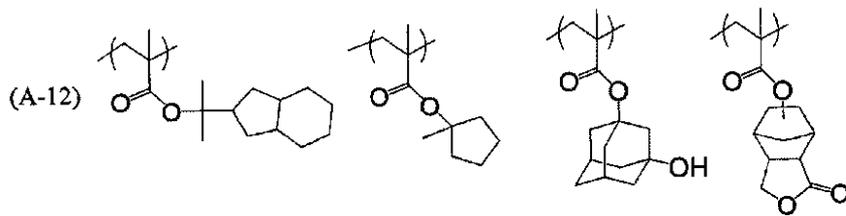
【化 1 0 9】



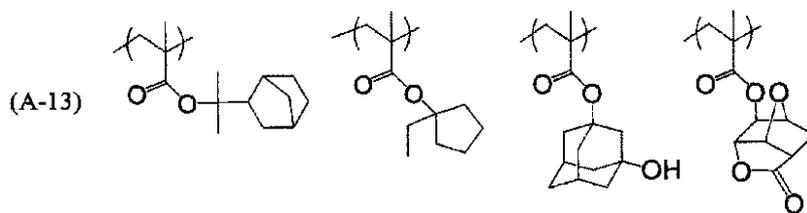
10



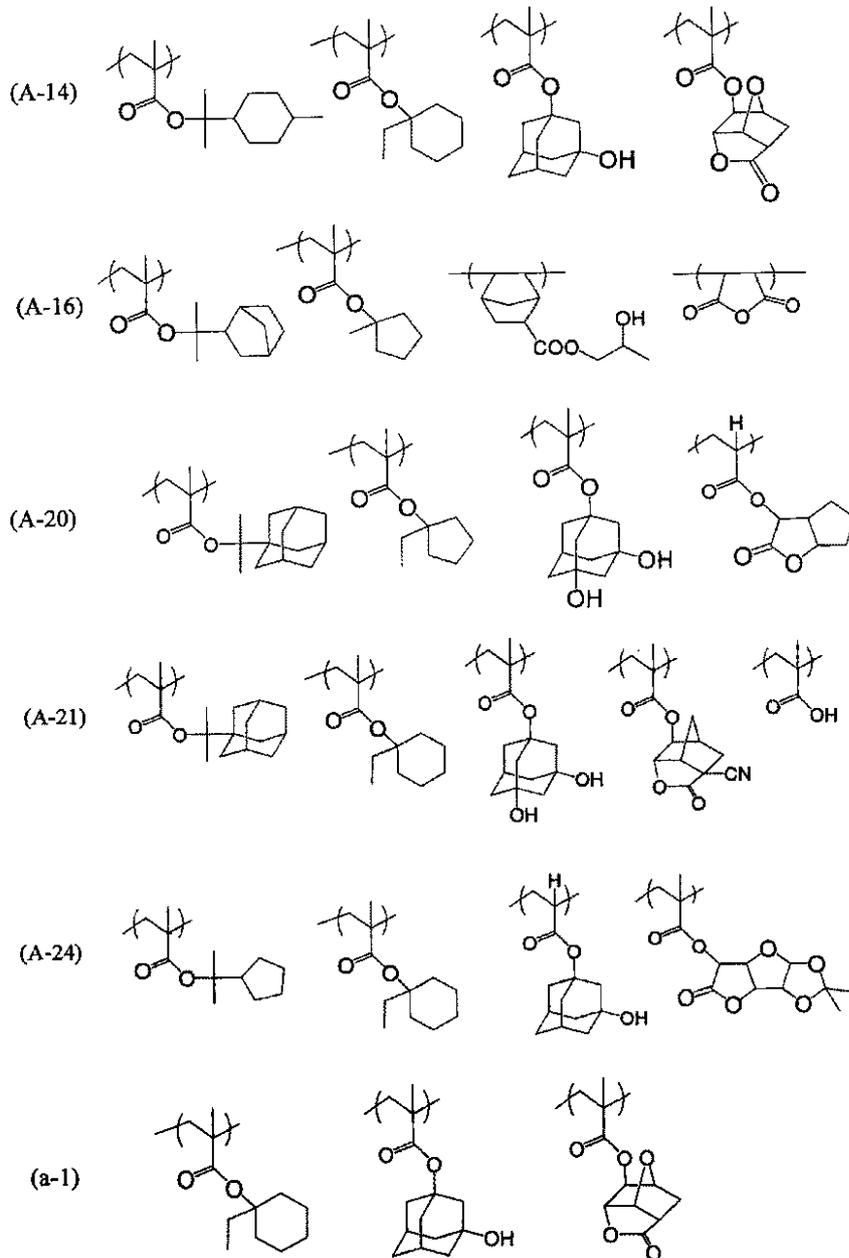
20



30



【化 1 1 0】



10

20

30

< 2 > 前記疎水性樹脂（HR）の含有量が、前記ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1質量%～10質量%であることを特徴とする上記< 1 >に記載のポジ型レジスト組成物。

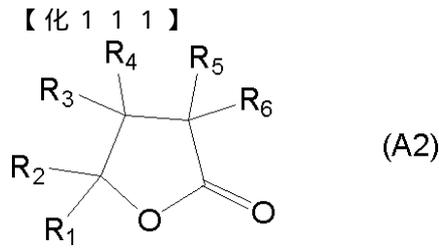
< 3 > 上記（c）群から選択される1種以上の溶剤を含有し、該溶剤が、環状ケトンである、上記< 1 >又は< 2 >に記載のポジ型レジスト組成物。

40

< 4 > 一般式（I）におけるZの環状アルキル基が5員環であることを特徴とする上記< 1 >～< 3 >のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

< 5 > （A）成分の樹脂が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする上記< 1 >～< 4 >のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

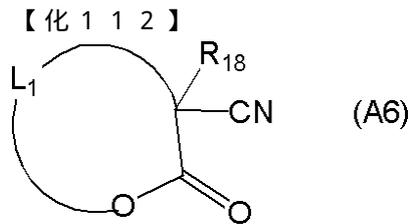
< 6 > ラクトン構造が、下記一般式（A2）で表されることを特徴とする上記< 5 >に記載のポジ型レジスト組成物。



一般式 (A 2) 中、

$R_1 \sim R_6$ は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子、又は置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは、シアノ基又はシアノ基を有する置換基を表し、また $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも二つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

< 7 > ラクトン構造が、下記一般式 (A 6) で表されることを特徴とする上記 < 5 > に記載のポジ型レジスト組成物。



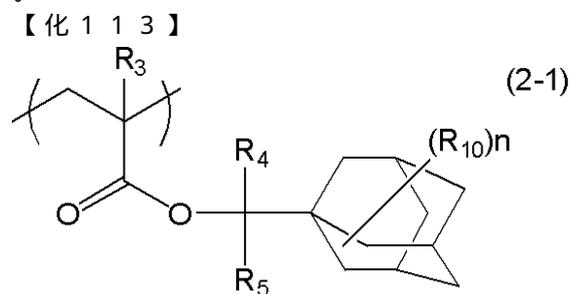
一般式 (A 6) 中、

R_{18} は、樹脂主鎖との連結基、水素原子、又は置換基を表す。

L_1 は、ラクトン環の 2 位の炭素原子と、ラクトン環の酸素原子とを連結してラクトン環構造を形成する連結基を表す。 L_1 に樹脂主鎖との連結基が置換していてもよい。

R_{18} 及び L_1 は、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R_{18} または L_1 の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。

< 8 > (A) 成分の樹脂が、更に、以下の一般式 (2 - 1) で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。



式 (2 - 1) 中、

R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R_4 、 R_5 は各々独立してアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{10} は極性基を含む置換基を表す。

n は 0 ~ 15 の整数を表す。

< 9 > 式 (2 - 1) における R_{10} が、 $-C(R_4')(R_5')-OH$ で表される部分構造を表すことを特徴とする上記 < 8 > に記載のポジ型レジスト組成物。 R_4' 、 R_5' は各々独立してアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

< 10 > さらにレジスト組成物が

(D) 界面活性剤、又は、

10

20

30

40

50

(E) 塩基性化合物

を含有することを特徴とする上記<1>~<9>のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

<11> 上記<1>~<10>のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物により形成されたレジスト膜。

<12> 上記<11>に記載のレジスト膜を、露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

<13> 上記<12>に記載の露光方法が、液浸露光であることを特徴とするパターン形成方法。

本発明は、上記<1>~<13>に記載の発明であるが、以下、他の事項も含めて記載している。

【0009】

1.

(A) 下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を含有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記(a)群から選択される少なくとも1種の溶剤と、下記(b)群~(d)群から選択される少なくとも1種の溶剤とを含む混合溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

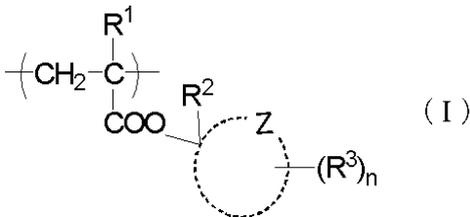
(a) 群：アルキレングリコールモノアルキルエーテル

(b) 群：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

(c) 群：直鎖状ケトン、分岐鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、アルキレンカーボネート

(d) 群：乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル

【化1】



一般式(I)において

R¹は水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R²はアルキル基を表す。

R³は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基または水酸基を表す。R³は複数ある場合は互いに同じでも異なってもよい。

nは0または正の整数を表す。

Zは炭素数3~8の環状アルキル基を表す。

【0010】

2.

さらにレジスト組成物が

(D) 界面活性剤、

(E) 塩基性化合物

を含有することを特徴とする上記1に記載のポジ型レジスト組成物。

【0011】

3.

さらに疎水性樹脂(HR)を含有し、液浸露光用であることを特徴とする上記1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

4.

10

20

30

40

50

一般式 (I) における Z の環状アルキル基が 5 員環であることを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 3 】

5 .

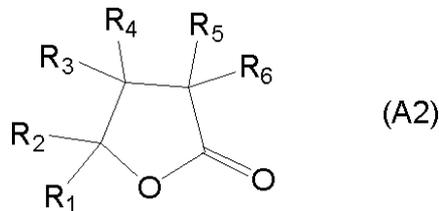
(A) 成分の樹脂が、更に、ラクトン構造を有する繰り返し単位を有することを特徴とする上記 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 4 】

6 .

ラクトン構造が、下記一般式 (A 2) で表されることを特徴とする上記 5 に記載のポジ型レジスト組成物。

【 化 2 】



一般式 (A 2) 中、

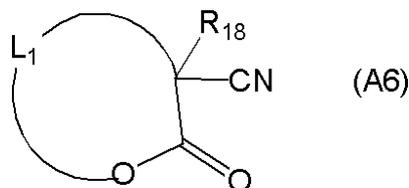
$R_1 \sim R_6$ は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子、又は置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは、シアノ基又はシアノ基を有する置換基を表し、また $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも二つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【 0 0 1 5 】

7 .

ラクトン構造が、下記一般式 (A 6) で表されることを特徴とする上記 5 に記載のポジ型レジスト組成物。

【 化 3 】



一般式 (A 6) 中、

R_{18} は、樹脂主鎖との連結基、水素原子、又は置換基を表す。

L_1 は、ラクトン環の 2 位の炭素原子と、ラクトン環の酸素原子とを連結してラクトン環構造を形成する連結基を表す。 L_1 に樹脂主鎖との連結基が置換していてもよい。

R_{18} 及び L_1 は、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R_{18} または L_1 の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。

【 0 0 1 6 】

8 .

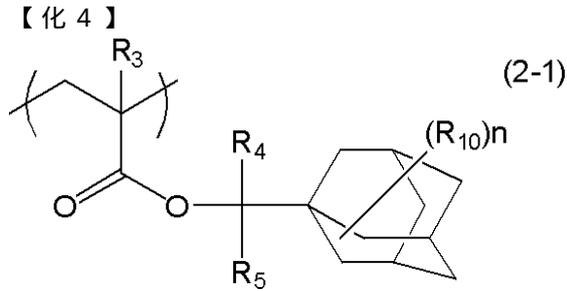
(A) 成分の樹脂が、更に、以下の一般式 (2 - 1) で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする上記 1 ~ 7 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

10

20

30

40



式 (2 - 1) 中、

R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基す。

R_4 、 R_5 は各々独立してアルキル基又はシクロアルキル基す。

R_{10} は極性基を含む置換基を表す。

n は 0 ~ 15 の整数を表す。

【 0 0 1 7 】

9 .

式 (2 - 1) における R_{10} が、 $-C(R_4')(R_5')-OH$ で表される部分構造を表すことを特徴とする上記 8 に記載のポジ型レジスト組成物。 R_4' 、 R_5' は各々独立してアルキル基又はシクロアルキル基す。

1 0 .

上記 1 ~ 9 のいずれかに記載のレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、該レジスト膜を、露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

1 1 .

上記 1 0 に記載の露光方法が、液浸露光であることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明により、優れた感光性が得られ、また線幅均一性に優れたレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明に使用する成分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。

【 0 0 2 0 】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂 (A) を含有する。樹脂 (A) は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基 (以下、「酸分解性基」ともいう) を有する樹脂である。

アルカリ可溶性基としては、アルカリ現像液中で解離してイオンになる基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

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

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

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

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

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

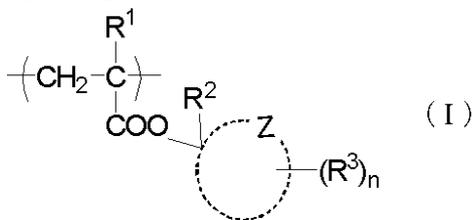
10

【0021】

樹脂(A)は、式(I)で表される繰り返し単位を少なくとも1種を含む。

【0022】

【化5】



20

【0023】

一般式(I)において

R^1 は水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

R^2 はアルキル基を表す。

R^3 は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基または水酸基を表す。 R^3 は複数ある場合は互いに同じでも異なってもよい。

n は0または正の整数を表す。

Z は炭素数3~8の環状アルキル基を表す。

【0024】

30

R^1 のアルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましく、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などがあげられる。また水酸基、ハロゲン原子(より好ましくはフッ素原子)、シアノ基などを有していても良い。 R^1 は水素原子またはメチル基が好ましい。

R^2 のアルキル基は、直鎖または分岐型であり、炭素数1~3のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などがあげられる。

【0025】

Z は好ましくは炭素数3~6のシクロアルキル基であり、さらに好ましくは5員環、即ちシクロペンタン構造である。

【0026】

40

R^3 のハロゲン原子としては、好ましくはフッ素原子である。

R^3 のアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などがあげられる。 R^3 の置換基は、環のいずれの位置にも有することができる。

R^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く、特に好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

n は0または正の整数を表す。即ち、 Z で表されるシクロアルキル基は、置換基 R^3 を置換しうる範囲の数で有していてもよい。 n は好ましくは0または1である。

これら R^2 、 R^3 におけるアルキル基、シクロアルキル基は、更に置換基を有していても

50

よく、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、置換カルボニル基、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 ~ 10）、置換アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20）、置換アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 10）、置換アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20）、置換アミノアシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 10）などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造の置換基については、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を挙げることができる。置換カルボニル基、置換アシル基、置換アシルオキシ基、置換アルコキシカルボニル基における置換基については、1 または 2 のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を挙げることができる。置換アミノアシル基における置換基については、1 個または 2 個のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）を挙げることができる。

10

【0027】

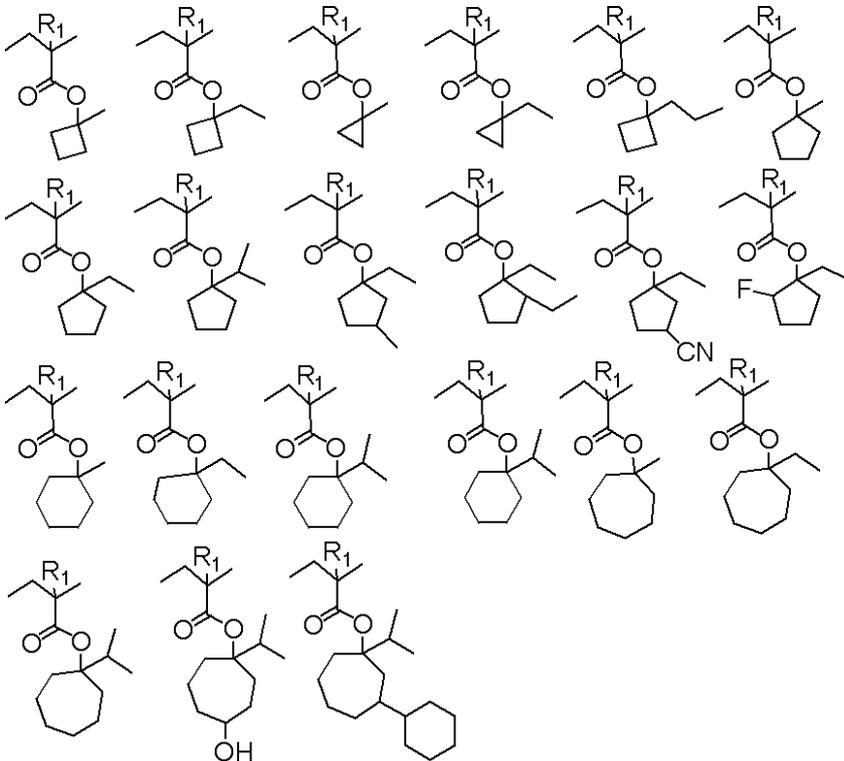
式 (I) で表される繰り返し単位は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、20 ~ 70 mol % が好ましく、より好ましくは 30 ~ 60 mol % である。

【0028】

下に式 (I) で示される繰り返し単位の実例を示すが、特に限定されるものではない。式中、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

【0029】

【化6】



20

30

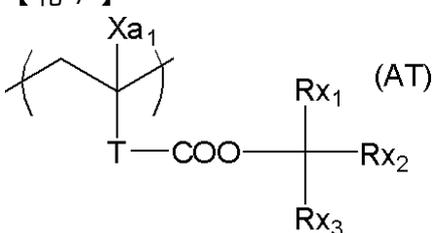
【0030】

本発明の樹脂 (A) は、酸分解性基としてさらに下記一般式 (AT) で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

40

【0031】

【化7】



50

【 0 0 3 2 】

一般式 (A T) に於いて、

$X a_1$ は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$R x_1 \sim R x_3$ 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。

$R x_1 \sim R x_3$ の少なくとも 2 つが結合して、シクロアルキル基 (単環若しくは多環) を形成してもよい。

【 0 0 3 3 】

$X a_1$ におけるアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えばハロゲン原子、水酸基、ハロゲン化アルキル基で更に置換されていてもよい。 $X a_1$ は好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基であり、より好ましくは水素原子またはメチル基である。

10

【 0 0 3 4 】

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

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

【 0 0 3 5 】

$R x_1 \sim R x_3$ 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。

20

$R x_1 \sim R x_3$ 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。

$R x_1 \sim R x_3$ の少なくとも 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

【 0 0 3 6 】

これら連結基 T におけるアルキレン基、シクロアルキレン基、 $R x_1 \sim R x_3$ におけるアルキル基、シクロアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、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、置換カルボニル基、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 ~ 10)、置換アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20)、置換アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 10)、置換アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20)、置換アミノアシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 10) などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造の置換基については、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10) を挙げることができる。置換カルボニル基、置換アシル基、置換アシルオキシ基、置換アルコキシカルボニル基における置換基については、1 または 2 のアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10) を挙げることができる。置換アミノアシル基における置換基については、1 個または 2 個のアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10) を挙げることができる。

30

40

【 0 0 3 7 】

$R x_1 \sim R x_3$ の組み合わせとして、以下の態様がより好ましい。

$R x_1$ がメチル基またはエチル基 (より好ましくはエチル基) であり、 $R x_2$ と $R x_3$ とが結合して上述の多環のシクロアルキル基 (より好ましくはアダマンチル基) を形成している状態。

$R x_1$ と $R x_2$ とが各々メチル基またはエチル基 (より好ましくは共にメチル基) であり、 $R x_3$ が上述の多環のシクロアルキル基 (より好ましくはアダマンチル基) を形成して

50

いる様態。

R x₁とR x₂とが各々メチル基またはエチル基（より好ましくは共にメチル基）であり、R x₃が単環のシクロアルキル基（より好ましくはシクロヘキシル基）である様態。

R x₁ ~ R x₃の各々がメチル基またはエチル基（より好ましくはメチル基）である様態。

【 0 0 3 8 】

式 (A T) で表される繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、2 0 ~ 5 0 m o l % が好ましく、より好ましくは 2 5 ~ 4 5 m o l % である。

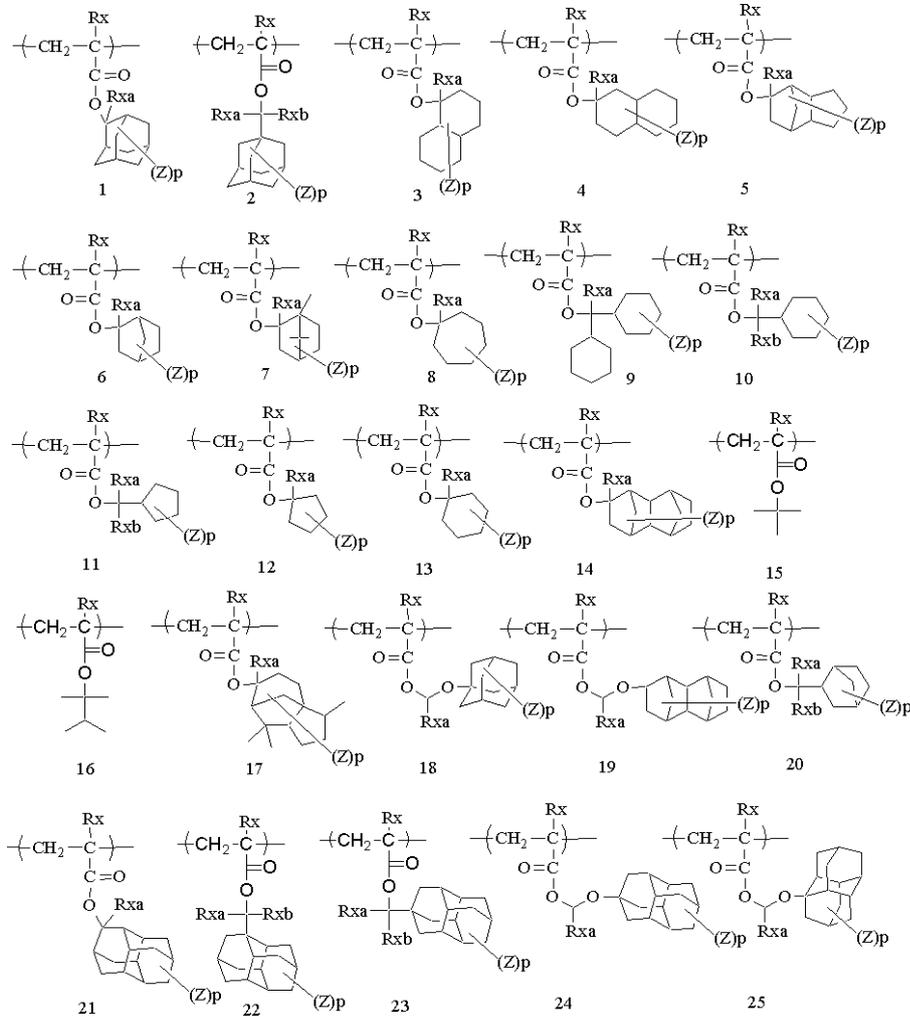
【 0 0 3 9 】

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

具体例中、R x、X a₁は、水素原子、C H₃、C F₃、又はC H₂ O Hを表す。R x a、R x bはそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。Zは、複数存在する場合は各々独立に、極性基を含む置換基を表し、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、若しくは、スルホンアミド基、又はこれらのいずれかを有する、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。より好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。pは0または正の整数を表す。

【 0 0 4 0 】

【 化 8 】



【 0 0 4 1 】

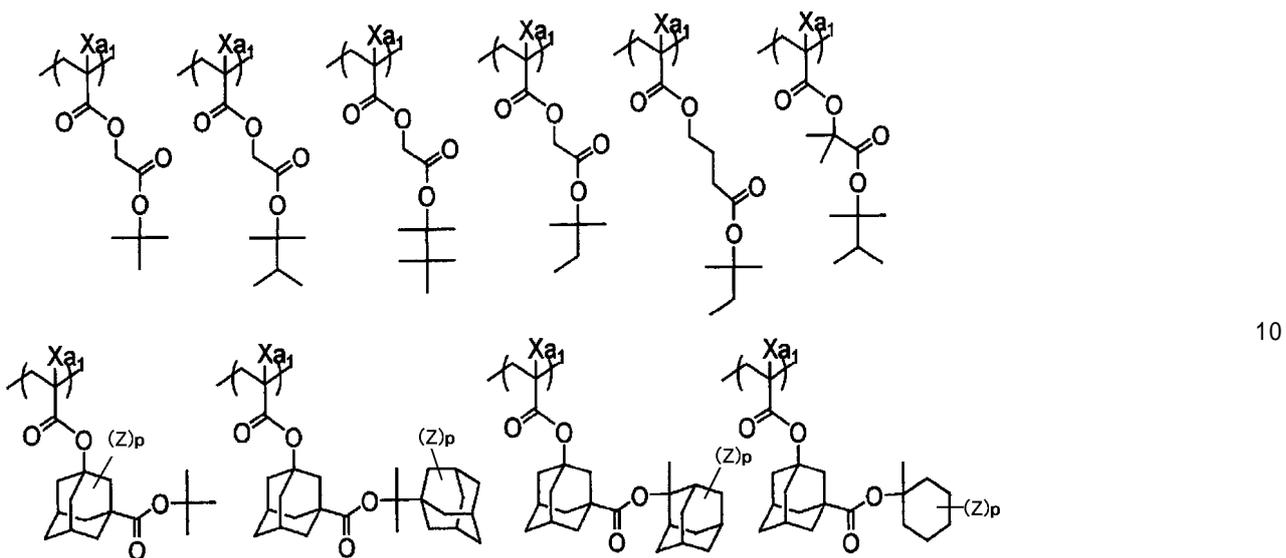
10

20

30

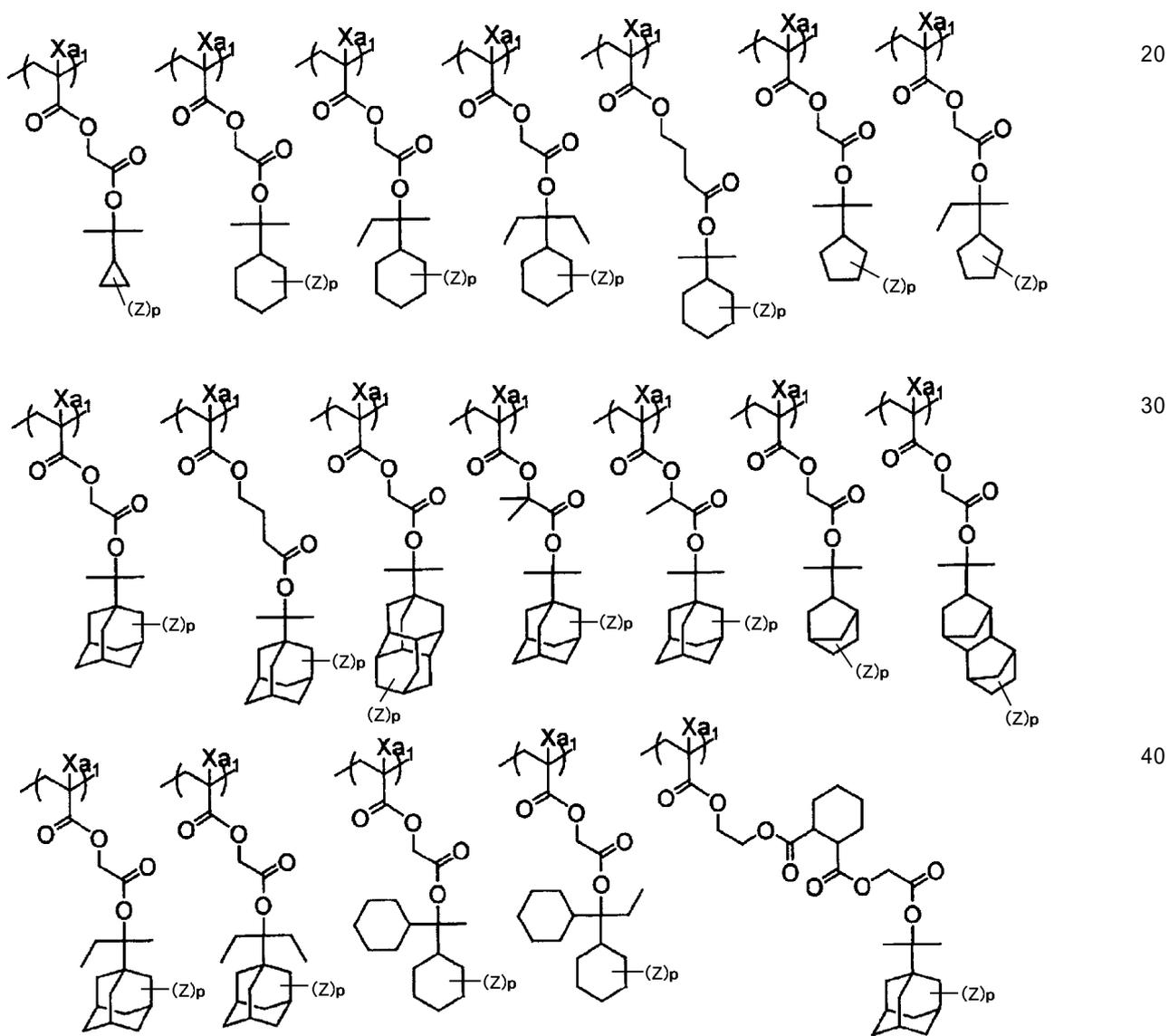
40

【化 9】



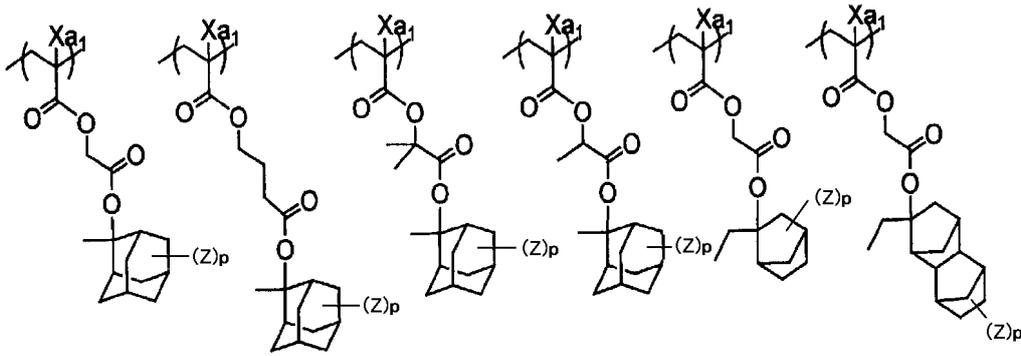
【 0 0 4 2】

【化 1 0】

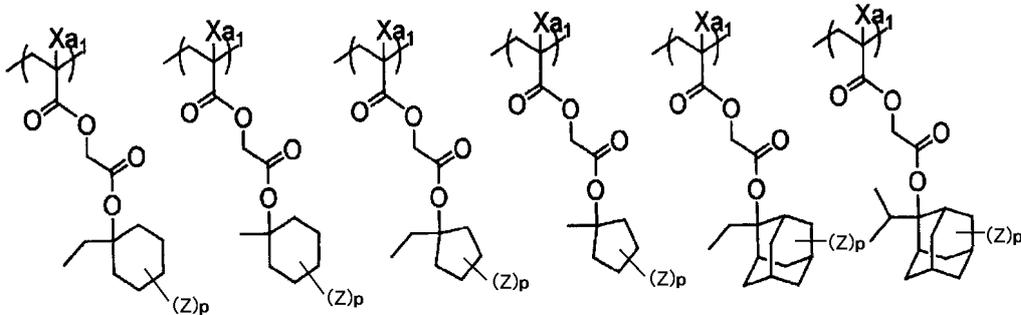


【 0 0 4 3】

【化 1 1】



10



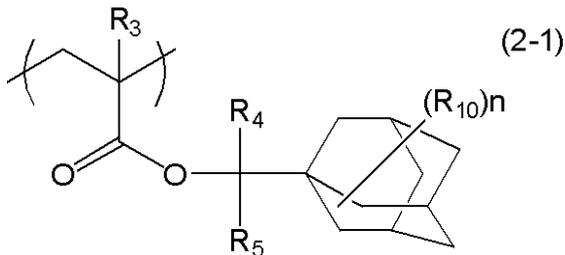
20

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

【化 1 2】



30

【 0 0 4 6 】

式 (2 - 1) 中、

R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基し、具体的には一般式 (A T) における X_{a1} と同様のものが挙げられる。

R_4 、 R_5 は各々独立してアルキル基又はシクロアルキル基し、具体的には一般式 (A T) における R_{x1} 、 R_{x2} と同様のものが挙げられる。

R_{10} は極性基を含む置換基を表す。 R_{10} が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、若しくは、スルホンアミド基、又はこれらのいずれかを有する、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、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、また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、シクロアルキル基であり、より好ましくは水酸基を有するアルキル基であり、更に好ましくは水酸基を有する分岐状アルキル基である。 R_{10} はより好ましくは $-C(R_4')(R_5')-OH$ で表される部分構造を表す。 R_4' 、 R_5' は式 (2 - 1) における R_4 、 R_5 と同義であり、好ましくは R_4' 、 R_5' は共にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 3) であり、より好ましくは R_4' 、 R_5' は共にメチル基である。

40

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

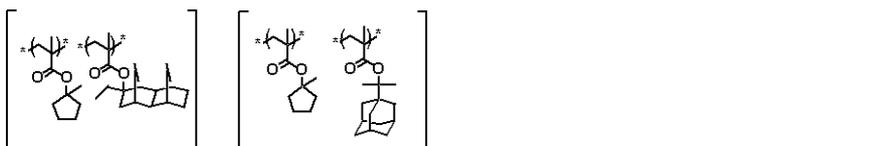
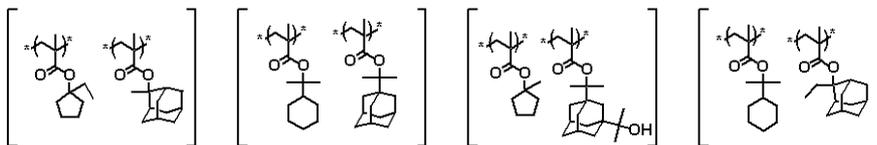
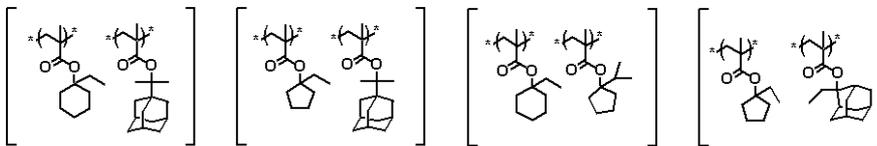
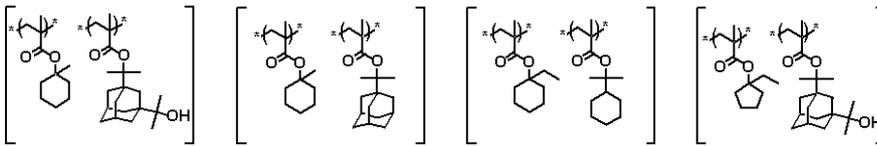
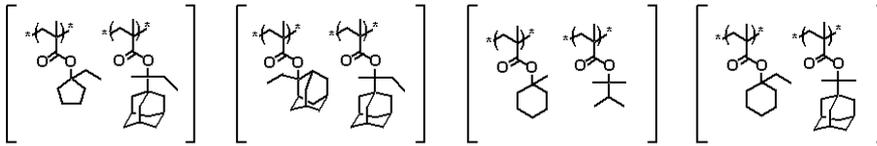
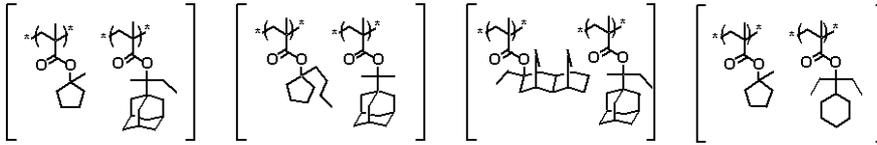
50

【 0 0 4 7 】

樹脂（A T）が酸分解繰り返し単位を併用する場合の、好ましい組合せとしては、以下に挙げるものが好ましい。

【 0 0 4 8 】

【化 1 3】



10

20

30

【 0 0 4 9 】

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

【 0 0 5 0 】

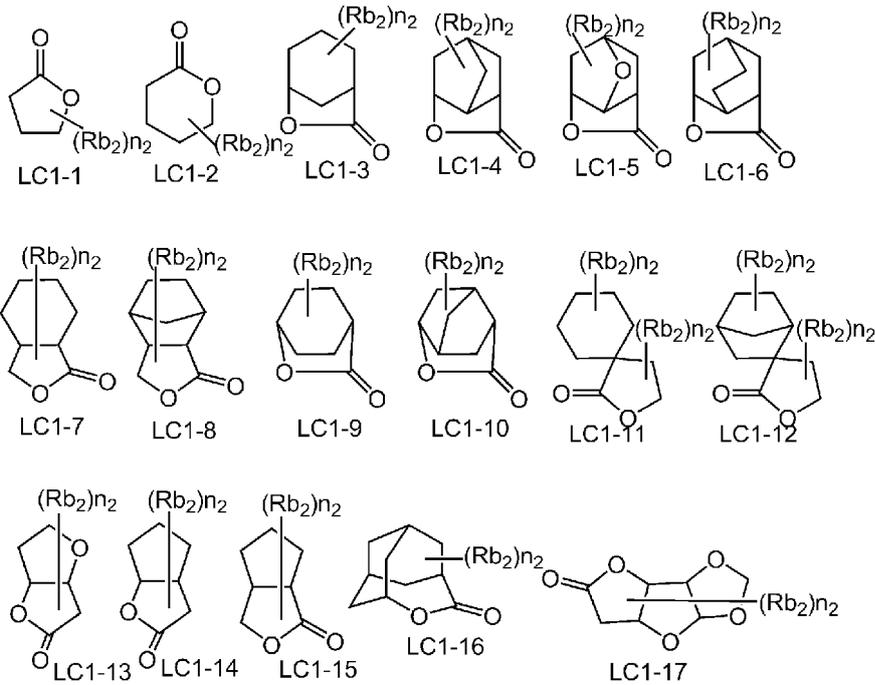
樹脂（A）は、ラクトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

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

40

【 0 0 5 1 】

【化14】



10

【0052】

20

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、同一でも異なっていてもよく、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。

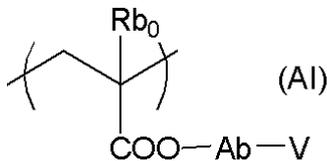
【0053】

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としては、下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

30

【0054】

【化15】



【0055】

一般式 (AI) 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 Rb_0 は、水素原子又はメチル基が好ましい。

40

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

Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

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

50

る基を表す。

【 0 0 5 6 】

ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(e e)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。

【 0 0 5 7 】

ラクトン基を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、10～70mol%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。

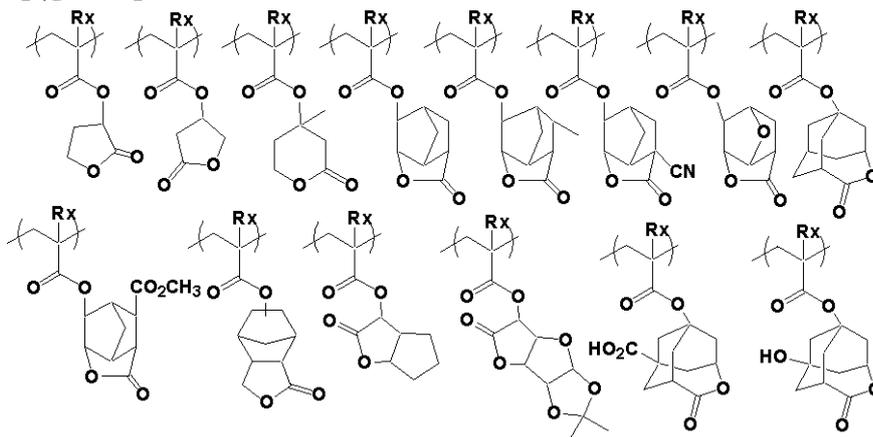
10

【 0 0 5 8 】

ラクトン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。具体例中、RxはH, CH₃, CH₂OH, またはCF₃を表す。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 6 】

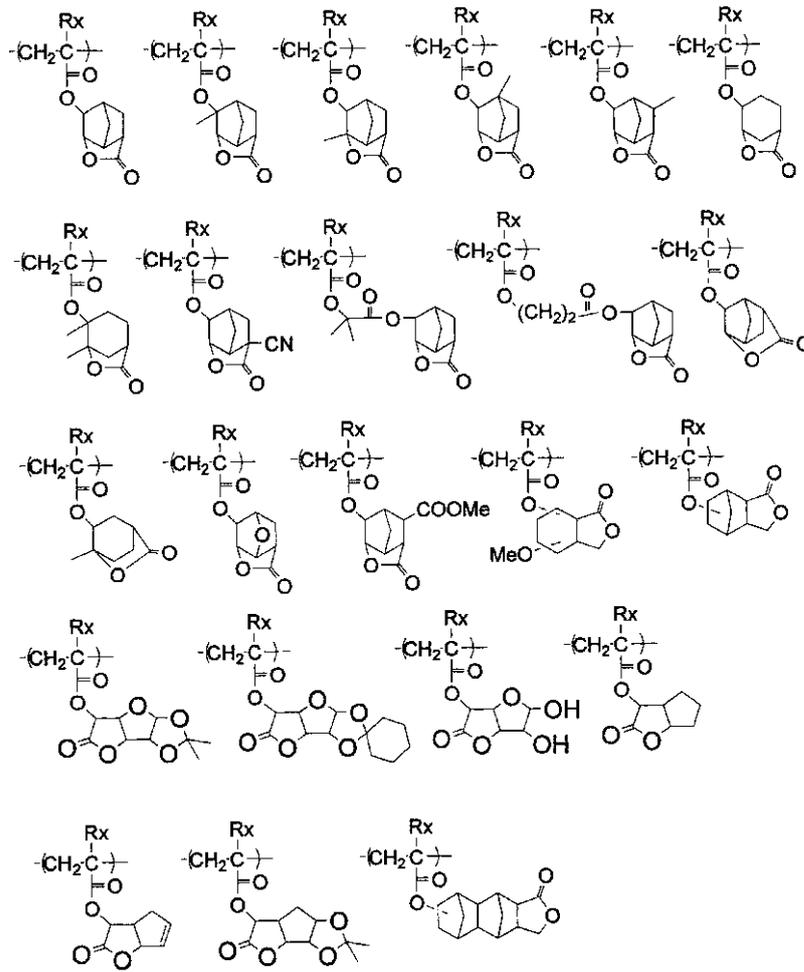


20

【 0 0 6 0 】

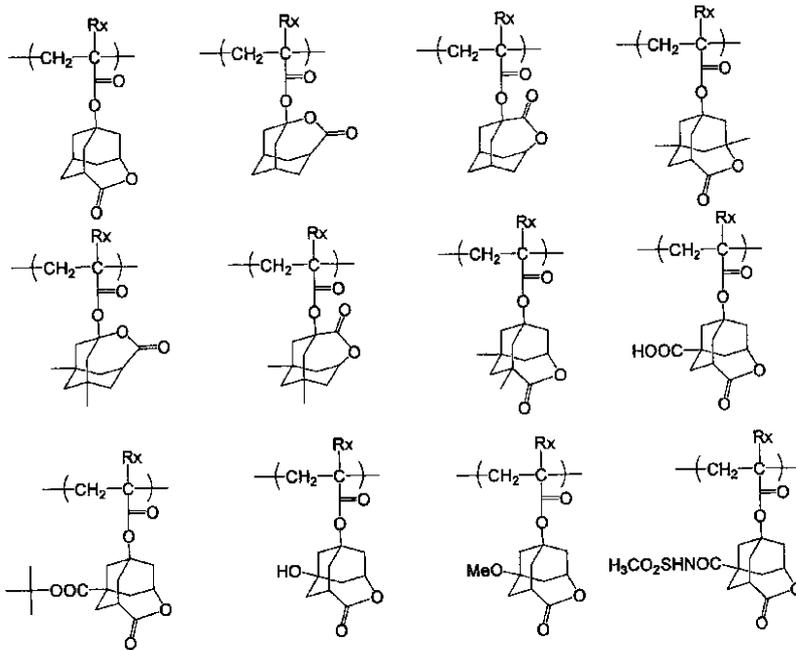
【化 1 7】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



【 0 0 6 1】

【化18】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

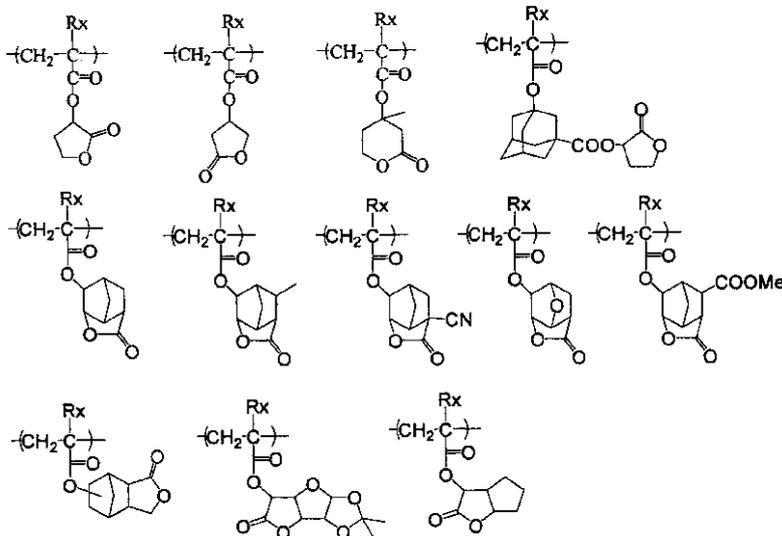
20

【0062】

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

【0063】

【化19】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

30

40

【0064】

樹脂(A)は、ラクトン構造を有し、且つ同一繰り返し単位上のいずれかの部位にシアノ基を有する繰り返し単位(A1)を有することも好ましい。

【0065】

繰り返し単位(A1)に於ける、ラクトン構造としては、例えば、4~15員環ラクトン構造を挙げることができ、極性と安定性の観点で、4~8員環ラクトンであることが好

50

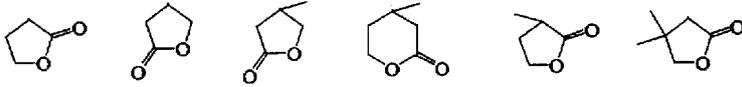
ましく、5～6員環ラクトンであることがより好ましく、5員環ラクトンであることが特に好ましい。

【0066】

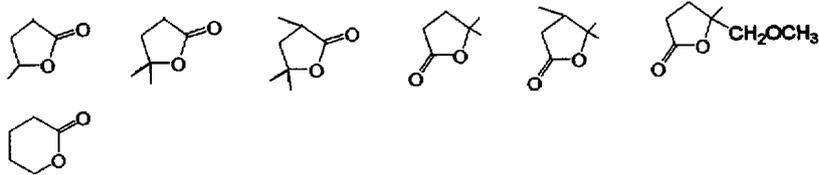
以下、ラクトン構造の具体例を示すが、本発明は、これに限定されない。

【0067】

【化20】

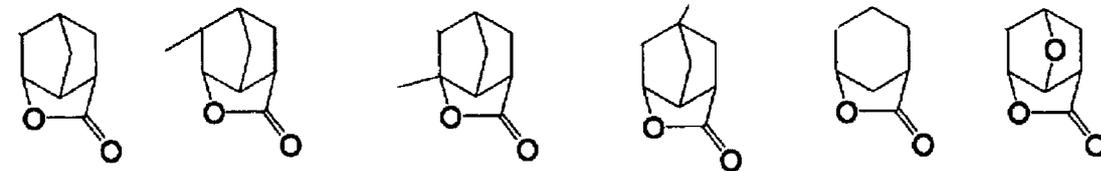


10

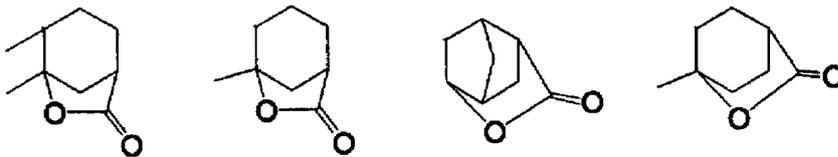


【0068】

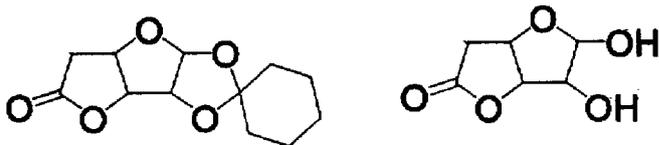
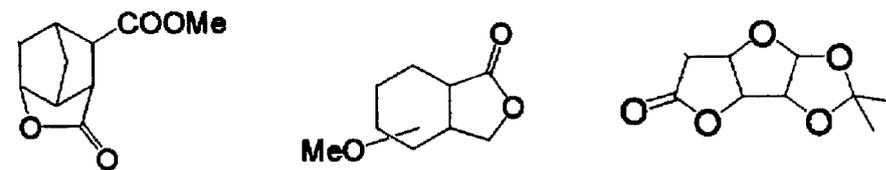
【化21】



20



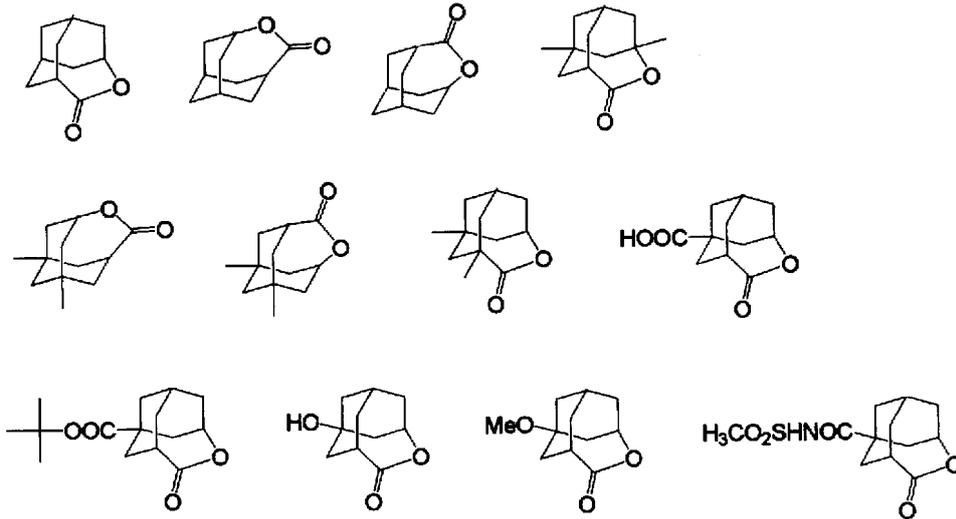
30



40

【0069】

【化22】



10

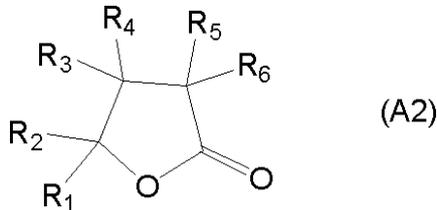
【0070】

繰り返し単位(A1)の好適な形態として、下記一般式(A2)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

20

【0071】

【化23】



【0072】

一般式(A2)中、

30

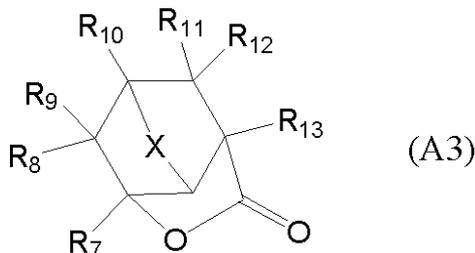
$R_1 \sim R_6$ は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子又は置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも一つは、シアノ基又はシアノ基を有する置換基を表し、また $R_1 \sim R_6$ の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。 $R_1 \sim R_6$ の内の少なくとも二つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0073】

繰り返し単位(A1)の好適な別の形態として、下記一般式(A3)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0074】

【化24】



40

【0075】

一般式(A3)中、

$R_7 \sim R_{13}$ は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子又は置換基を表す。 $R_7 \sim R_{13}$ は、の内の少なくとも二つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

50

Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^N)_2-$ 又は $-(CH_2)_n-$ を表す。式中、 R^N は、水素原子又は置換基を表す。nは、1又は2を表す。

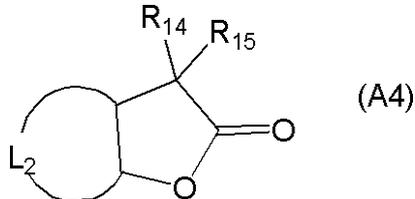
但し、 $R_7 \sim R_{13}$ 及びXの内の少なくとも一つは、シアノ基又はシアノ基を有する置換基を表し、また $R_7 \sim R_{13}$ 及びXの少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。

【0076】

繰り返し単位(A2)の好適な形態として、下記一般式(A4)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0077】

【化25】



10

【0078】

一般式(A4)中、

R_{14} 及び R_{15} は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子又は置換基を表す。

L_2 は、環構造を形成する連結基を表す。 L_2 に樹脂主鎖との連結基が置換していてもよい。

20

R_{14} 、 R_{15} 及び L_2 の内の少なくとも2つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

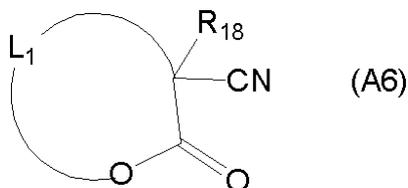
但し、 R_{14} 、 R_{15} 及び L_2 の内の少なくとも一つは、シアノ基又はシアノ基を有する置換基を表す。

【0079】

繰り返し単位(A1)の好適な別の形態として、下記一般式(A6)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0080】

【化26】



30

【0081】

一般式(A6)中、

R_{18} は、樹脂主鎖との連結基、水素原子又は置換基を表す。

L_1 は、ラクトン環の2位の炭素原子と、ラクトン環の酸素原子とを連結してラクトン環構造を形成する連結基を表す。 L_1 に樹脂主鎖との連結基が置換していてもよい。

R_{18} 及び L_1 は、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R_{18} または L_1 の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。

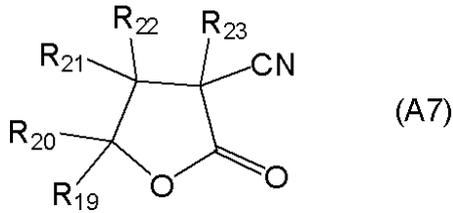
40

【0082】

一般式(A6)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位の好適な形態として、下記一般式(A7)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0083】

【化27】



【0084】

一般式(A7)中、

$R_{19} \sim R_{23}$ は、各々独立に、樹脂主鎖との連結基、水素原子又は置換基を表す。 $R_{19} \sim R_{23}$ の内少なくとも2つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。 $R_{19} \sim R_{23}$ の少なくとも一つは樹脂主鎖との連結基を表す。

10

【0085】

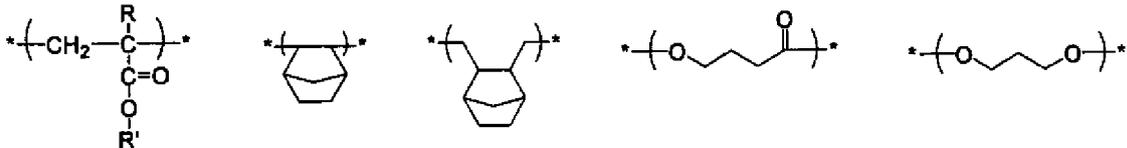
一般式(A2)～(A4)、(A6)、(A7)に於ける樹脂主鎖との連結基としては、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基(-CO₂-)、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を挙げることが出来る。好ましくはエステル基(-CO₂-)または-CO₂-Ab₁-CO₂-で表される2価の連結基である。Ab₁は直鎖または分岐のアルキレン基もしくは単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

20

一般式(A2)～(A4)、(A6)、(A7)に於ける、樹脂主鎖との連結基が結合する樹脂主鎖の構造としては、一般例として、下式のような構造が挙げられる。図の*印は、繰り返し単位を形成するための結合点である。RおよびR'は任意の置換基を表す。樹脂主鎖の構造の任意の水素原子は、一般式(A2)～(A4)、(A6)および(A7)中に存在する、樹脂主鎖と連結するための連結基によって置換される。

【0086】

【化28】



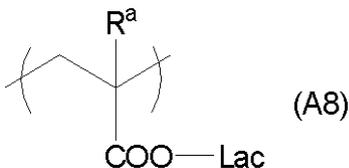
30

【0087】

樹脂(A)中の繰り返し単位を形成するための結合点として、好ましくは、エチレン性2重結合に由来する繰り返し単位の結合点を挙げることができる。さらに好ましくは、アクリル酸誘導体に由来する繰り返し単位の結合点を挙げることができ、一般式(A2)～(A4)、(A6)、(A7)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位の更に好適な形態として、下記一般式(A8)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0088】

【化29】



40

【0089】

一般式(A8)中、

R^aは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子1～4のアルキル基を表す。

Lacは、一般式(A2)～(A4)、(A6)、(A7)のいずれかで表されるラクトン構造を表す。

50

【0090】

一般式(A2)~(A4)、(A6)、(A7)に於ける、置換基としては、シアノ基の他に、例えば、上記一般式(A8)からLac基を除いた残基及び該残基とアルキレン基、シクロアルキレン基、カルボニル基、オキシ基等を結合した基を挙げることができる。置換基は、更にシアノ基等の置換基を有していてもよい。

一般式(A2)~(A4)、(A6)、(A7)に於ける、少なくとも2つの置換基が互いに結合して形成する環構造としては、例えば、5~6員環を挙げることができる。環構造は、シアノ基等の置換基を有していてもよい。

一般式(A4)に於けるL₂が形成する環構造としては、例えば、ノルボルナン構造を挙げることができる。環構造は、シアノ基等の置換基を有していてもよいし、結合点を有していてもよい。

10

【0091】

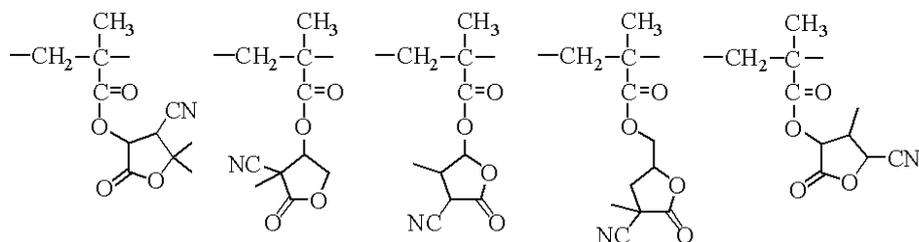
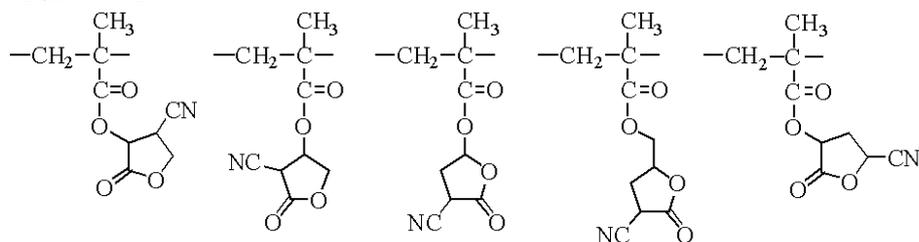
シアノラクトン基を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、10~70mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%である。

【0092】

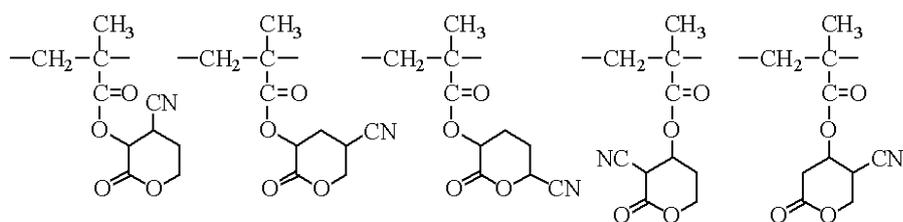
以下、繰り返し単位(A1)の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。尚、具体例中のメチル基は、水素原子であってもよい

【0093】

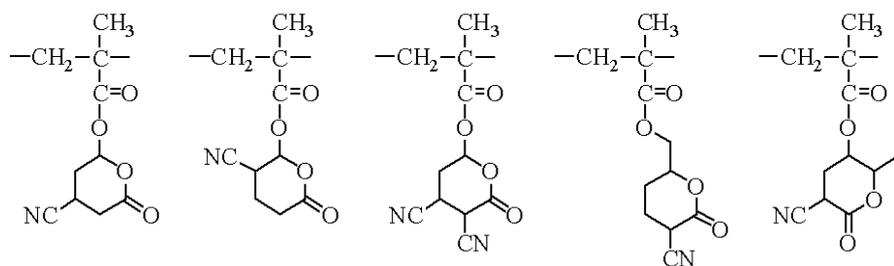
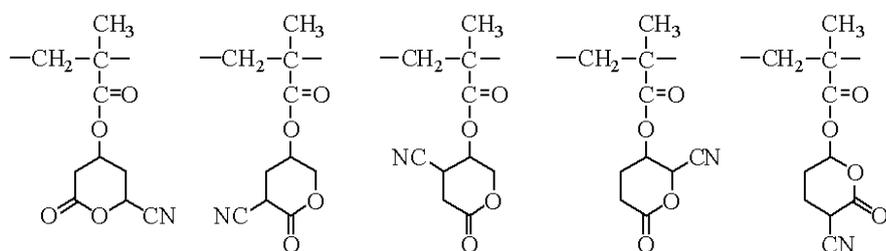
【化 3 0】



10



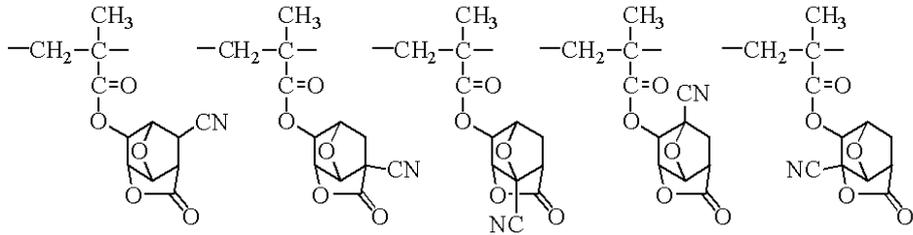
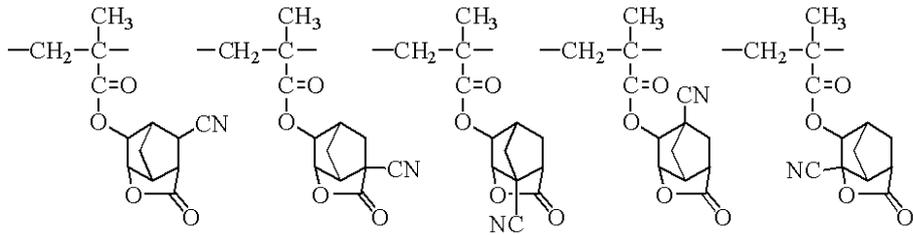
20



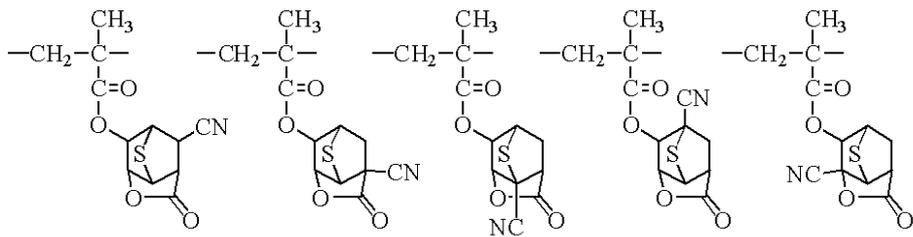
30

【 0 0 9 4 】

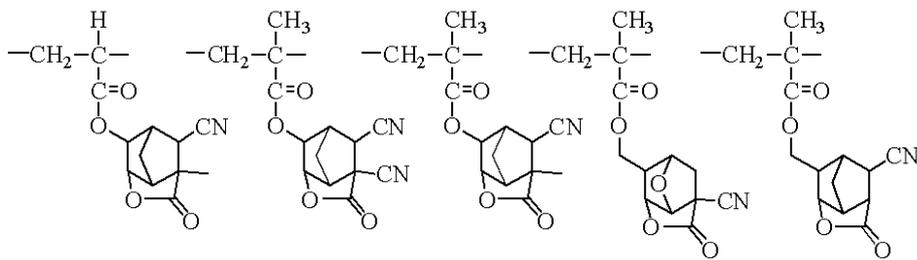
【化 3 1】



10



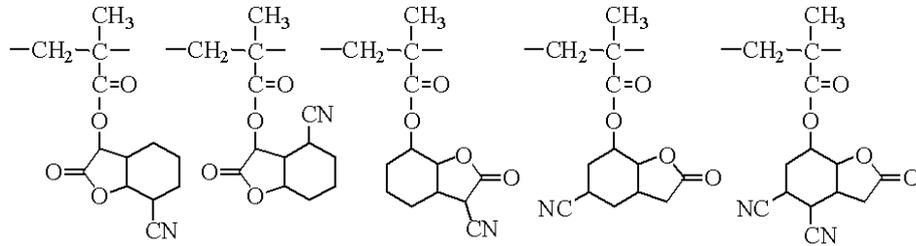
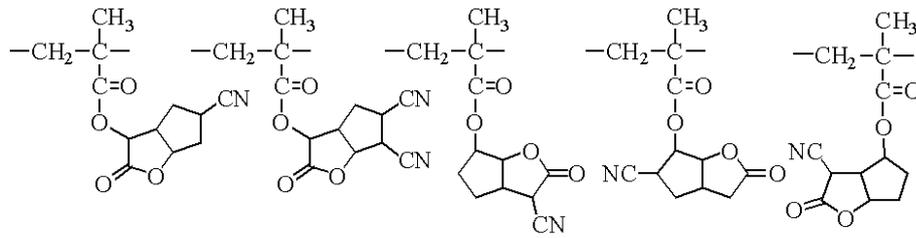
20



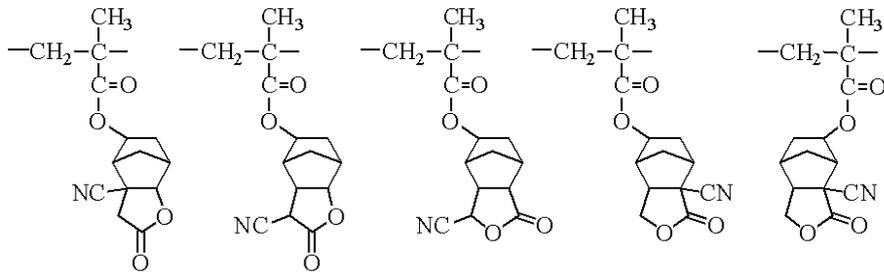
30

【 0 0 9 5 】

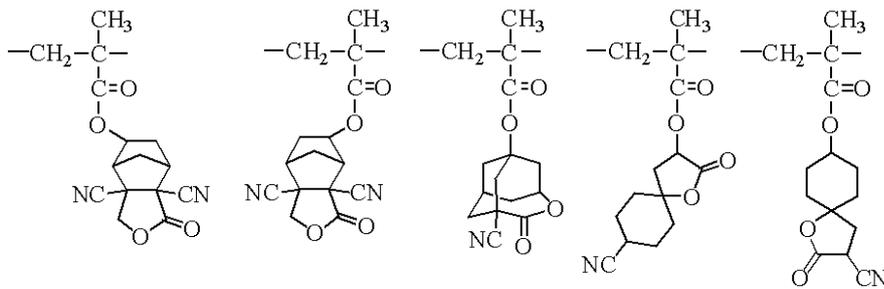
【化 3 2】



10



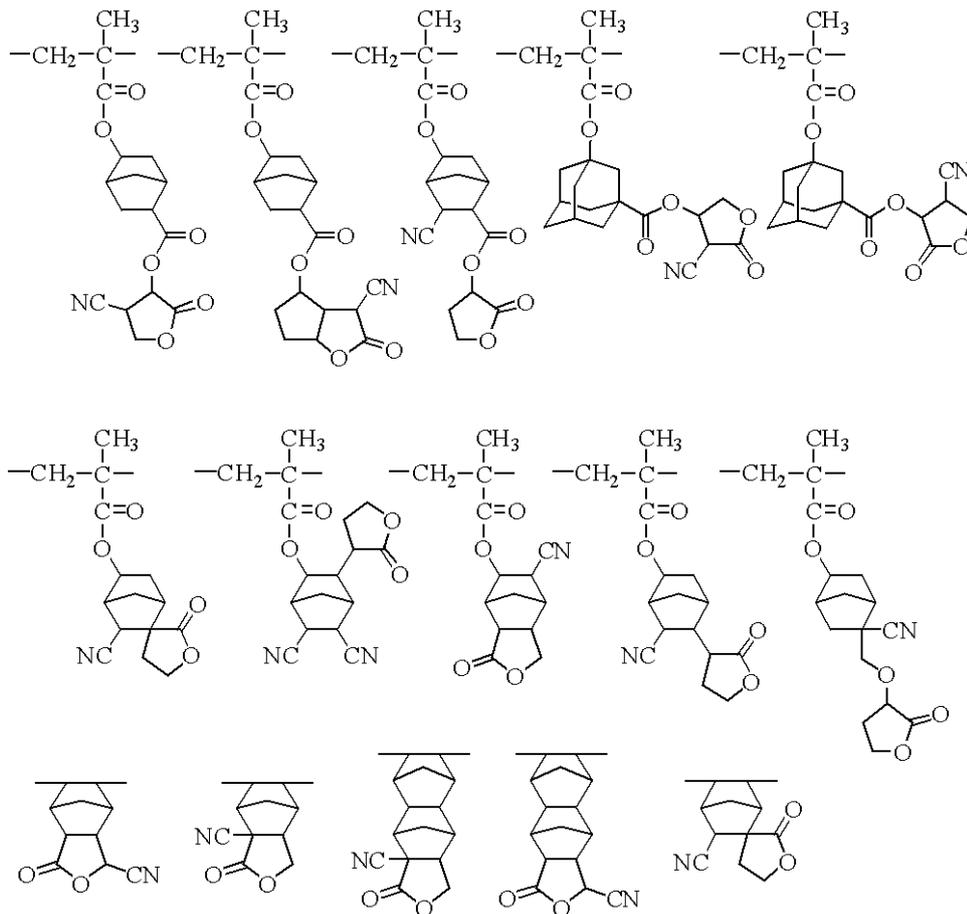
20



30

【 0 0 9 6 】

【化 3 3】



10

20

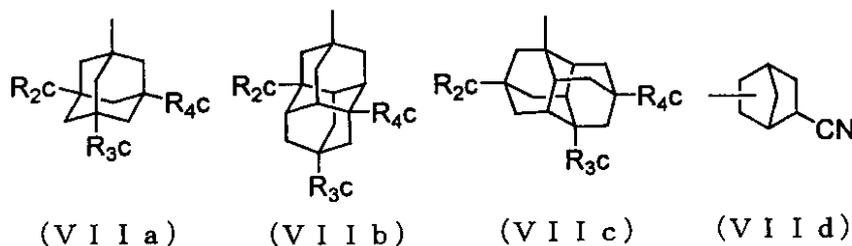
【0097】

樹脂(A)は、上記酸分解性基を有する繰返し単位、ラクトン構造を有する繰返し単位とは別に、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を更に有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位であることが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VII a)~(VII d)で表される部分構造が好ましい。

30

【0098】

【化 3 4】



40

【0099】

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

50

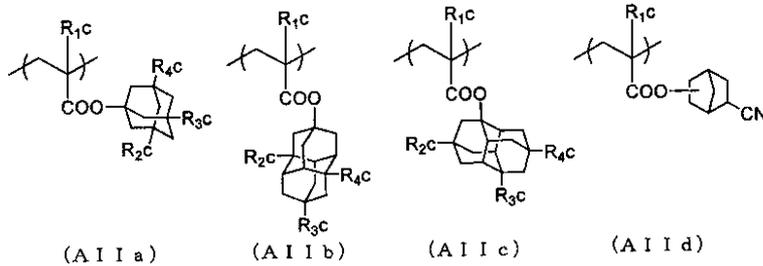
好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

【0100】

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

【0101】

【化35】



10

【0102】

一般式(AII a)~(AII d)に於いて、

R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

$R_2c \sim R_4c$ は、一般式(VII a)~(VII c)に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

20

【0103】

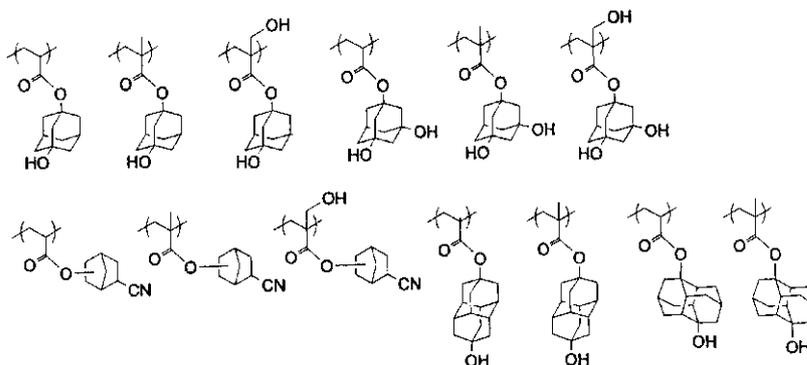
水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、5~40mol%が好ましく、より好ましくは5~30mol%、更に好ましくは10~25mol%である。

【0104】

水酸基又はシアノ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。

【0105】

【化36】



30

40

【0106】

樹脂(A)は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビスルホニルイミド基、位が電子吸引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフロロイソプロパノール基)が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、

50

アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

【0107】

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

10

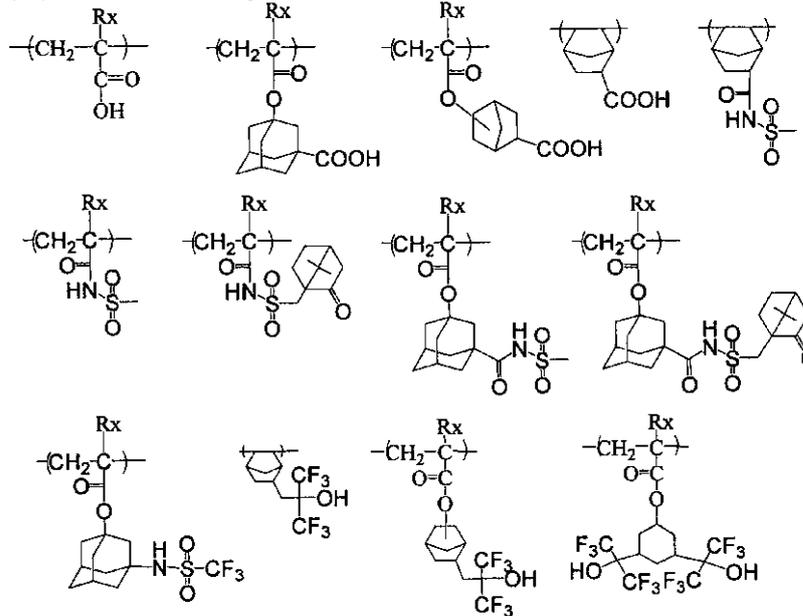
【0108】

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

【0109】

【化37】

(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OH)



20

30

【0110】

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

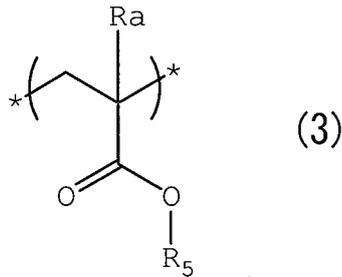
40

【0111】

本発明の樹脂(A)は、更に極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することが好ましい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位としては、下記一般式(3)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0112】

【化 3 8】



【 0 1 1 3 】

一般式(3)中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【 0 1 1 4 】

R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、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が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3から7の単環式炭化水素基である。

【 0 1 1 5 】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれる。架橋環式炭化水素環として、2環式炭化水素環、3環式炭化水素環、4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環(例えば、5~8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環)も含まれる。好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【 0 1 1 6 】

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

【 0 1 1 7 】

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

【 0 1 1 8 】

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0~40モル%が好ましく、より好ましくは0~20モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2

10

20

30

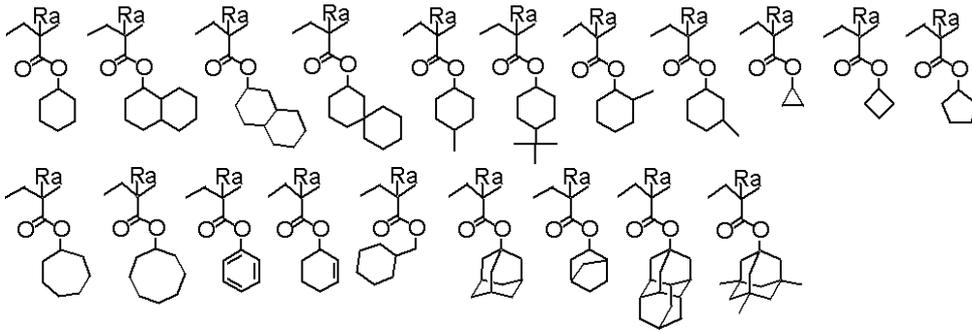
40

50

OH、又はCF₃を表す。

【0119】

【化39】



10

【0120】

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

【0121】

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

【0122】

これにより、樹脂(A)に要求される性能、特に、

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

20

【0123】

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

30

【0124】

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

【0125】

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

【0126】

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

40

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

【0127】

樹脂(A)として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。より好ましくは、一般式(A

50

T)で表される、酸分解性基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50モル%、ラクトン基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位5~30モル%、更にその他の(メタ)アクリレート系繰り返し単位を0~20モル%含む共重合ポリマーである。

【0128】

本発明のポジ型レジスト組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線(EUVなど)を照射する場合には、樹脂(A)は、一般式(AT)で表される繰り返し単位の他に、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

10

【0129】

好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

【0130】

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

20

30

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

反応温度は、通常100~150であり、好ましくは300~1200、さらに好ましくは600~1000である。

40

【0131】

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、更により好ましくは3,000~15,000、特に好ましくは3,000~10,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

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

50

、ラフネス性に優れる。

【0132】

本発明のポジ型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50~99質量%が好ましく、より好ましくは60~95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。

【0133】

(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

本発明のポジ型感光性組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有する。

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。

【0134】

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。

【0135】

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

【0136】

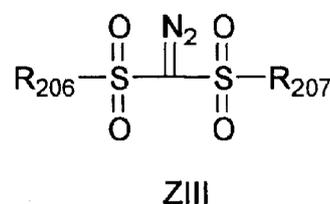
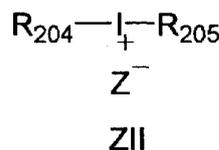
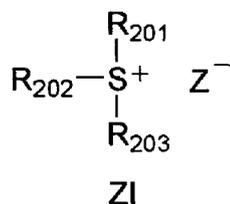
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0137】

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

【0138】

【化40】



【0139】

上記一般式(ZI)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1~30、好ましくは1~20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。

10

20

30

40

50

【0140】

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

【0141】

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。

【0142】

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。

10

【0143】

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。

【0144】

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

20

【0145】

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。

【0146】

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

30

40

【0147】

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

【0148】

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おけると同様のアリール基を挙げることができる。

【0149】

50

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

【0150】

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

10

【0151】

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。

【0152】

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

20

【0153】

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。

【0154】

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

30

【0155】

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

【0156】

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

40

【0157】

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

【0158】

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

50

る化合物である。

【0159】

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。

【0160】

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。

【0161】

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

【0162】

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。

【0163】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0164】

次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

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

【0165】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0166】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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

10

20

30

40

50

アルキル基である。

【0167】

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

【0168】

2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

2-オキソシクロアルキル基は、好ましくは、上記のシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0169】

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

【0170】

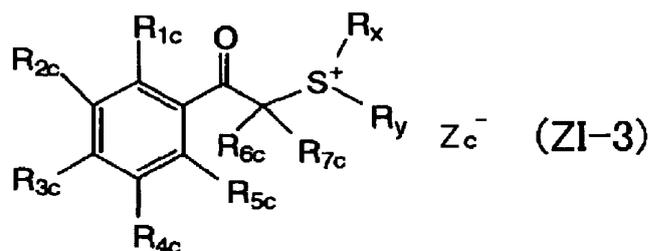
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0171】

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

【0172】

【化41】



【0173】

一般式(ZI-3)に於いて、

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

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

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

【0174】

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

【0175】

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

【0176】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素

10

20

30

40

50

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。

【0177】

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

10

【0178】

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

【0179】

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

20

【0180】

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

【0181】

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

【0182】

R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数 4 個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは 6 個以上、更に好ましくは 8 個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

30

【0183】

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。

【0184】

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

40

【0185】

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

【0186】

50

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

【0187】

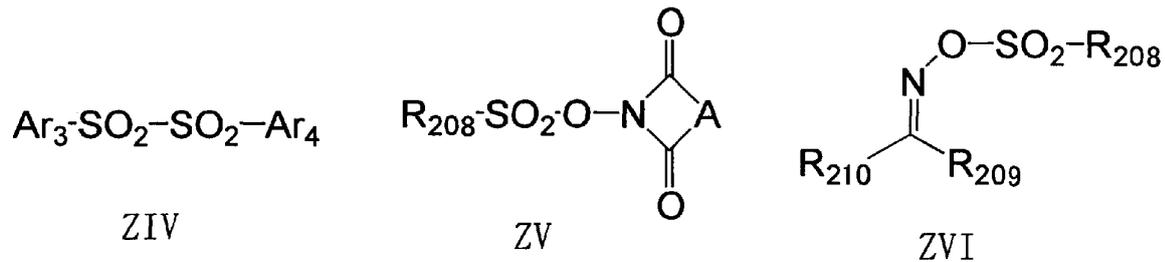
Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0188】

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。

【0189】

【化42】



【0190】

一般式(ZIV)～(ZVI)中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0191】

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

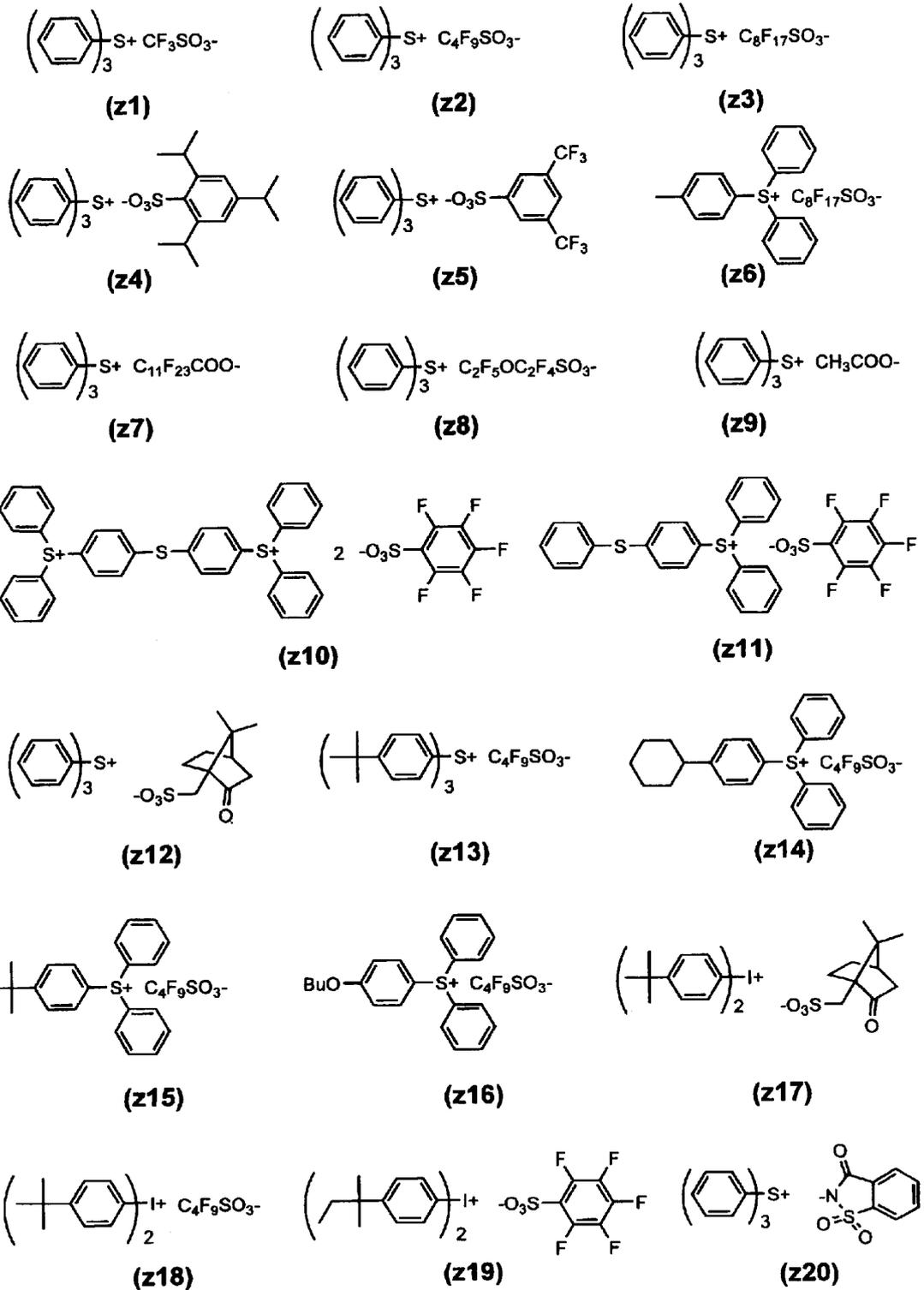
また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のサルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のpKaがpKa = -1以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベン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

【0192】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0193】

【化 4 3】



10

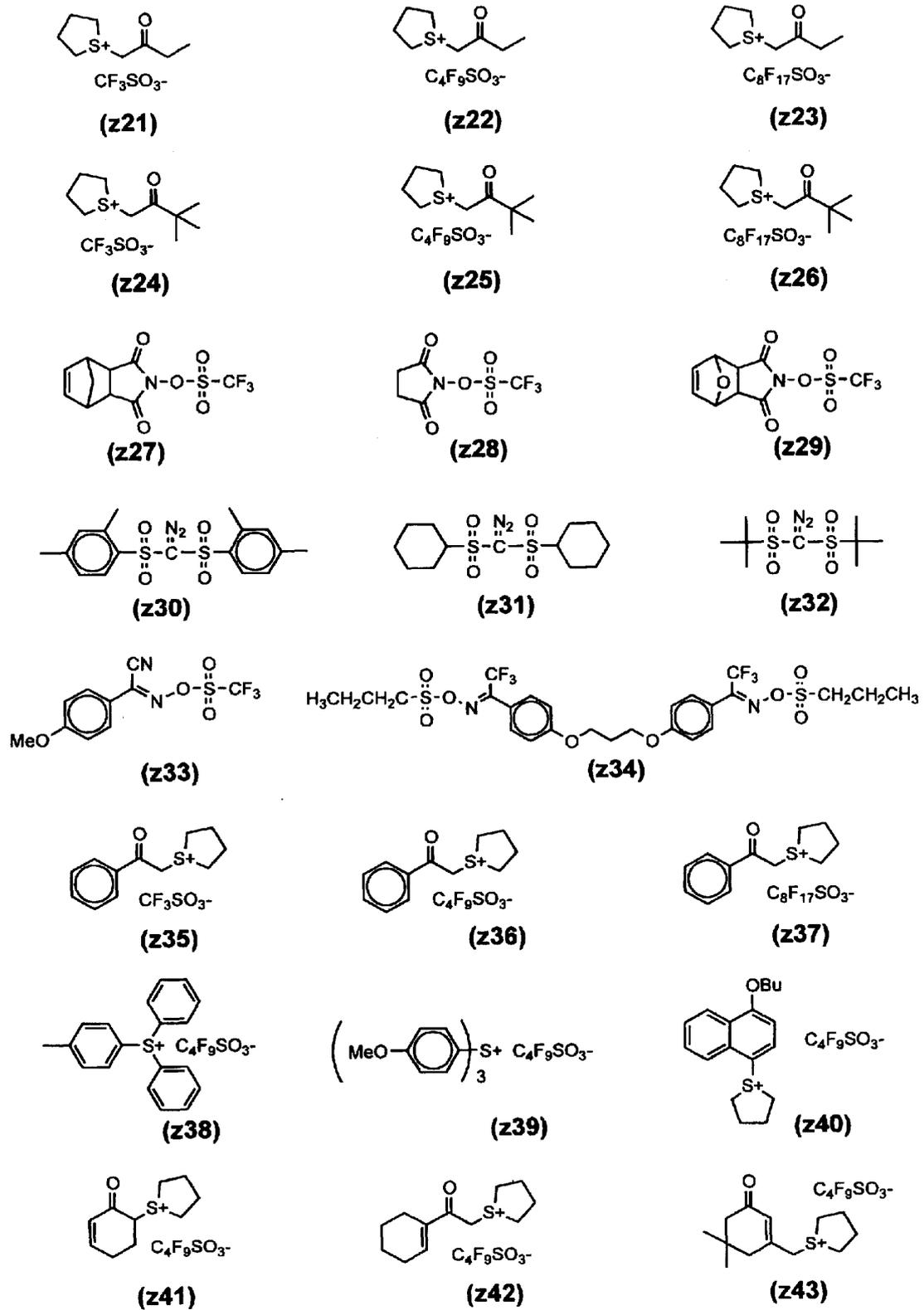
20

30

40

【 0 1 9 4 】

【化 4 4】



10

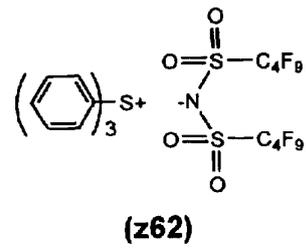
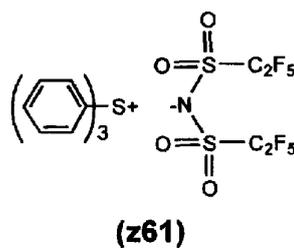
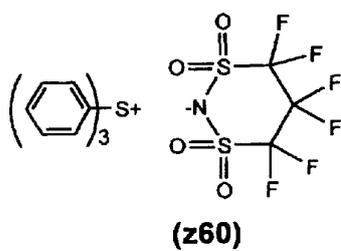
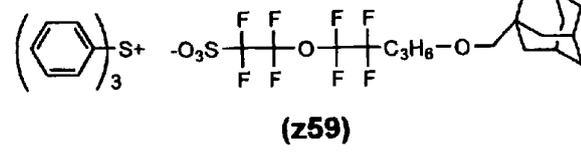
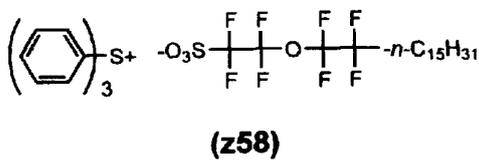
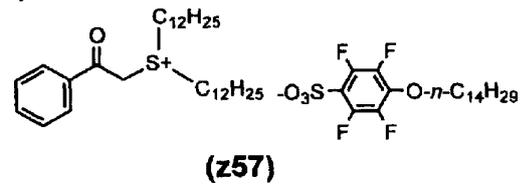
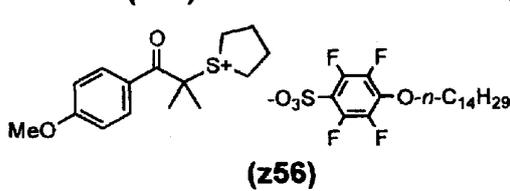
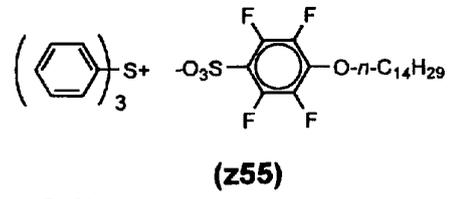
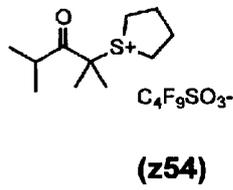
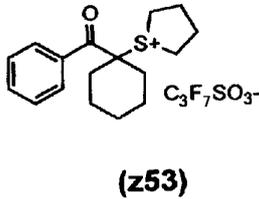
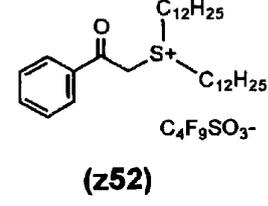
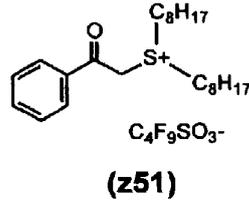
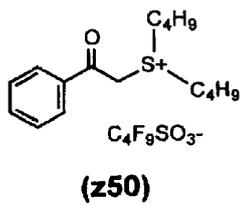
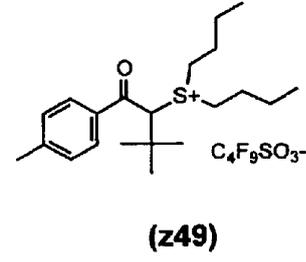
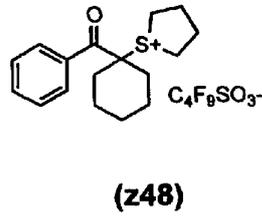
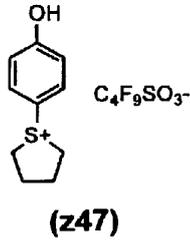
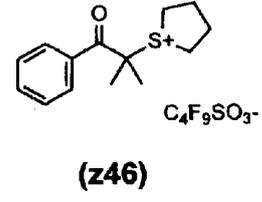
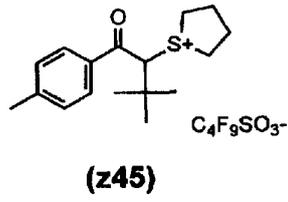
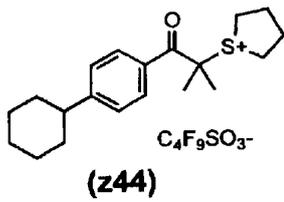
20

30

40

【 0 1 9 5 】

【化45】



10

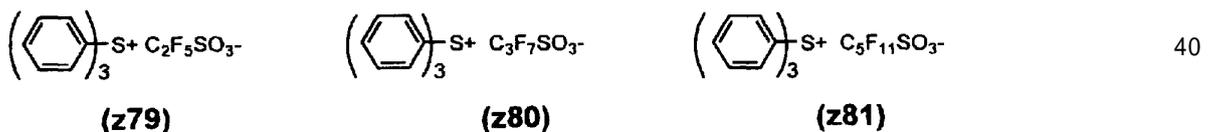
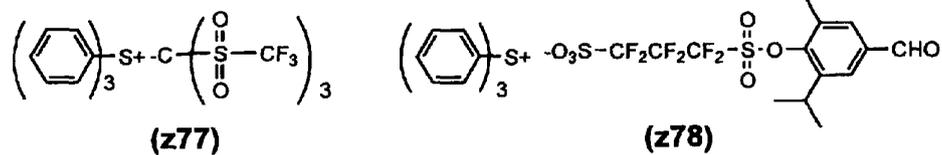
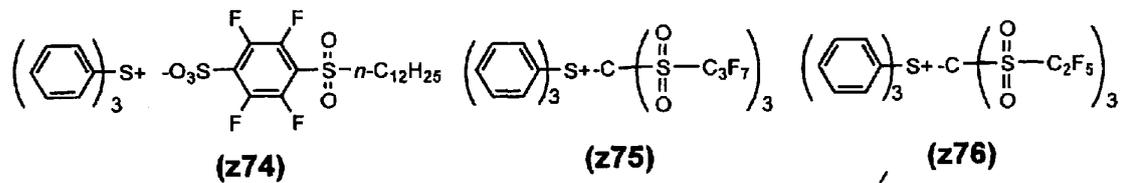
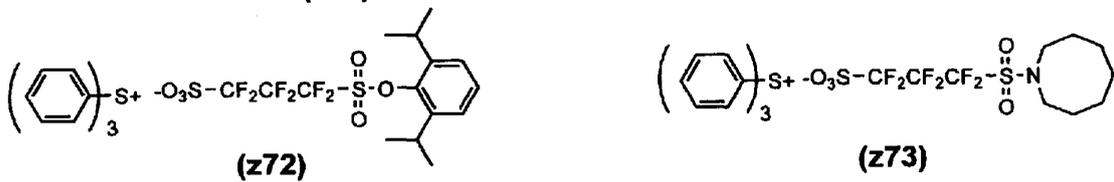
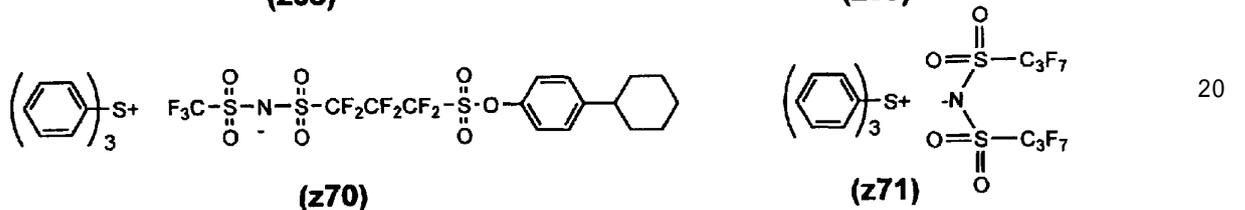
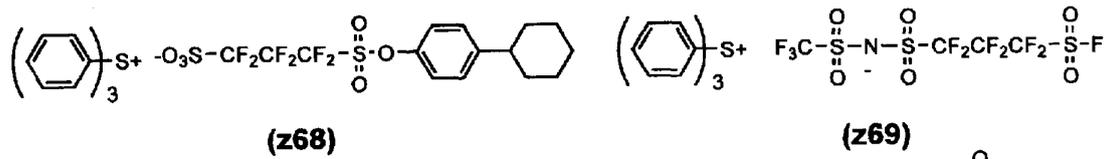
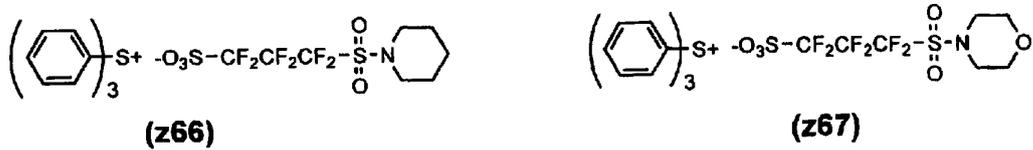
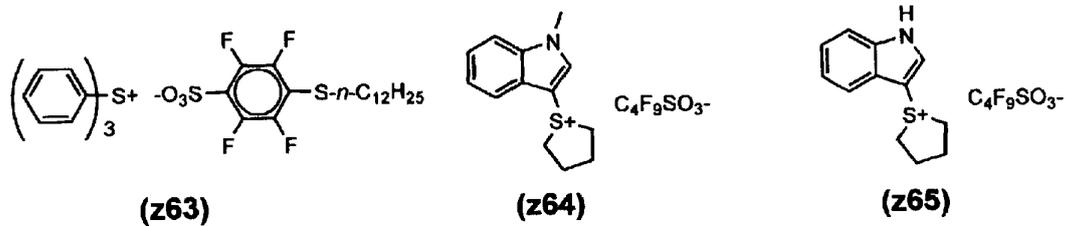
20

30

40

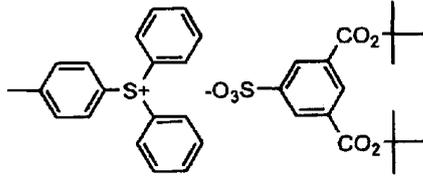
【0196】

【化 4 6】

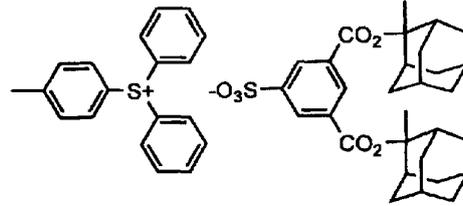


【 0 1 9 7 】

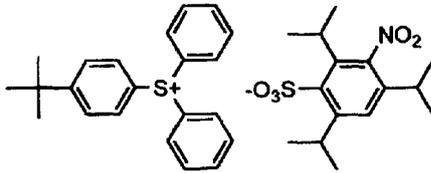
【化47】



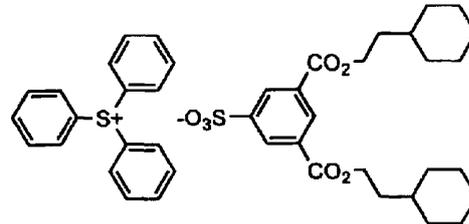
(z82)



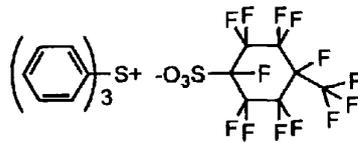
(z83)



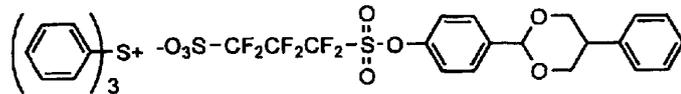
(z84)



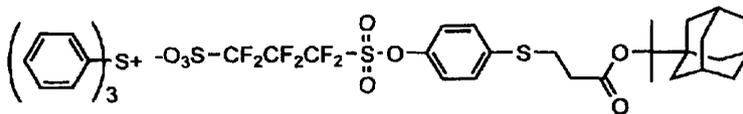
(z85)



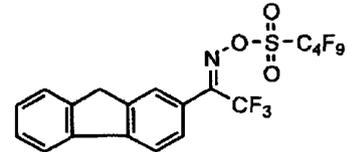
(z86)



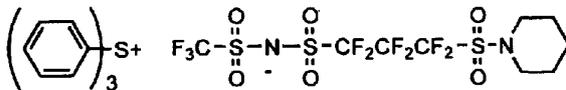
(z87)



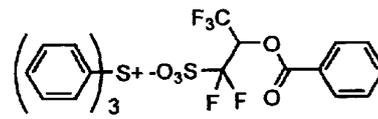
(z88)



(z89)



(z90)



(z91)

【0198】

酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

酸発生剤のポジ型レジスト組成物中の含量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1~2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5~1.0質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

【0199】

(C) 混合溶剤

本発明においては、下記(a)群から選択される少なくとも1種の溶剤と、下記(b)群~(d)群から選択される少なくとも1種の溶剤とを含む混合溶剤(C)を含有する。

(a) 群：アルキレングリコールモノアルキルエーテル

(b) 群：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

(c) 群：直鎖状ケトン、分岐鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、アルキレンカーボネート

(d) 群：乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル

【0200】

(a) 群のアルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレン

10

20

30

40

50

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）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

【0201】

（b）群のアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

10

【0202】

（c）群の直鎖状ケトン、分岐鎖状ケトン、環状ケトンとしては、例えば、2-ブタノン（メチルエチルケトン）、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、2,4,4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2,2-ジメチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、2,2,6-トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン、3-メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

20

【0203】

（c）群のラクトンとしては例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン、 γ -メチル- δ -ブチロラクトン、 δ -メチル- ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -オクタノイックラクトン、 ϵ -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

30

【0204】

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

【0205】

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

40

（d）群のアルコキシプロピオン酸エステルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルを好ましく挙げられる。

（d）群の酢酸エステルとしては、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキルなどが挙げられ、アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、酢酸-3-メトキシ-3-メチルブチル、酢酸-1-メトキシ-2-プロピルが好ましく挙げられる。

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

50

上記のほかにも適宜溶剤を混合しうる。

【0206】

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点130以上の溶剤が挙げられる。

本発明の混合溶剤は、全溶剤に対して溶剤(a)が質量比で1~99%、更に好ましくは10~80%、最も好ましくは20~60%含まれる。

【0207】

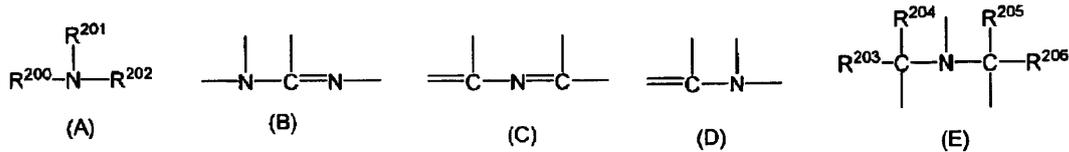
(E)塩基性化合物

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

塩基性化合物としては、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。

【0208】

【化48】



【0209】

一般式(A)~(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。

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、または炭素数1~20のシアノアルキル基が好ましい。

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。

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

【0210】

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

【0211】

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。ジアザピシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1、5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデカー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

10

20

30

40

50

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。

10

【0212】

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

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1 ~ 20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3 ~ 20)又はアリール基(好ましくは炭素数6 ~ 12)が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、さらに好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくは-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

20

【0213】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基(好ましくは炭素数1 ~ 20)が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3 ~ 20)又はアリール基(好ましくは炭素数6 ~ 12)が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3 ~ 9個、さらに好ましくは4 ~ 6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくは-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

30

アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1 ~ 20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1 ~ 20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタ

40

50

レン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的にはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

【0214】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2 ~ 6 位のいずれであってもよい。置換基の数は、1 ~ 5 の範囲で何れであってもよい。

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

【0215】

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

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

【0216】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上一緒に用いられる。

【0217】

塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常、0.01 ~ 10 質量%、好ましくは 0.01 ~ 5 質量%である。

【0218】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤 / 塩基性化合物 (モル比) = 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太りによる解像度の低下抑制の点から 300 以下が好ましい。酸発生剤 / 塩基性化合物 (モル比) は、より好ましくは 5.0 ~ 200、更に好ましくは 7.0 ~ 150 である。

【0219】

(D) 界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤 (フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ

10

20

30

40

50

素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0220】

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

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

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

【0221】

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

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

【0222】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることが

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

【0223】

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

【0224】

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。

【0225】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0226】

カルボン酸オニウム塩

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

【0227】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、2,2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

【0228】

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

【0229】

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

【0230】

10

20

30

40

50

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

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

【0231】

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

10

【0232】

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

【0233】

溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、好ましくは 3~50 質量%であり、より好ましくは 5~40 質量%である。

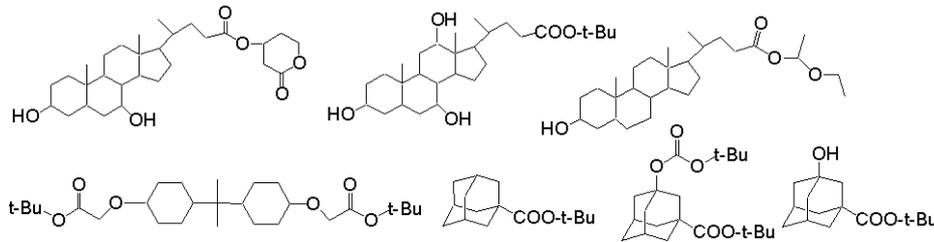
【0234】

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

20

【0235】

【化49】



30

【0236】

その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量 1000 以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

【0237】

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

40

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

【0238】

パターン形成方法

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

50

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

【0239】

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

【0240】

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

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

【0241】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13nm）、電子ビームが好ましい。

【0242】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

【0243】

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

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

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

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

【0244】

本発明のポジ型レジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成した後、活性光線又は放射

10

20

30

40

50

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

【0245】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

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

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

【0246】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点
20
が得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0247】

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

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。

【0248】

本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じてさらに疎水性樹脂（HR）を添加することができる。これにより、レジスト膜表層に疎水性樹脂（HR）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、レジスト膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。疎水性樹脂（HR）としては、表面の後退接触角が添加することにより向上する樹脂であれば何でもよいが、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることが好ましい。レジスト膜の後退接触角は60°～90°が好ましく、更に好ましくは70°以上である。添加量は、レジスト膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～10
40
質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。疎水性樹脂（HR）は前述のように界面に遍在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

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

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形

10

20

30

40

50

成していく動きに追隨して、液浸液がウェハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追隨する性能がレジストには求められる。

【0249】

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

【0250】

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

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

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

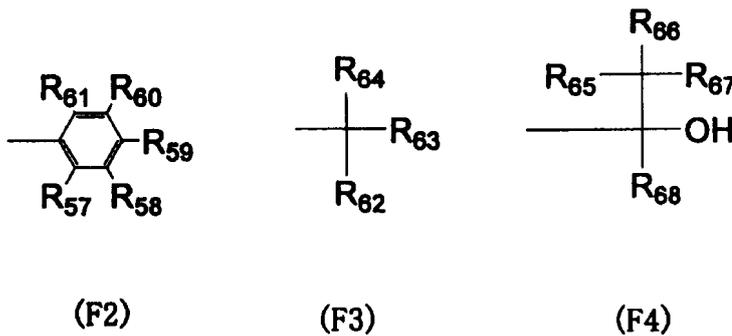
フッ素原子を有するアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリアル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、さらに他の置換基を有していてもよい。

【0251】

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

【0252】

【化50】



【0253】

一般式(F2)~(F4)中、

R₅₇~R₆₈は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₇~R₆₁、R₆₂~R₆₄およびR₆₅~R₆₈の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~4)を表す。R₅₇~R₆₁及びR₆₅~R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~4)が好ましく、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

【0254】

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

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

10

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

【0255】

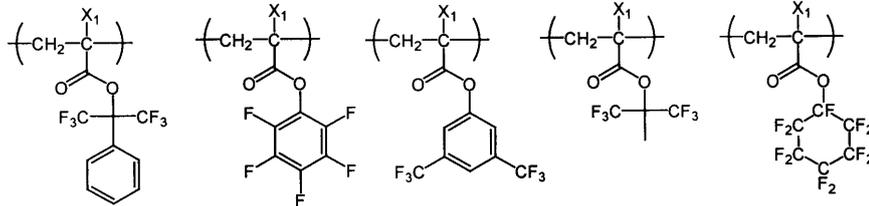
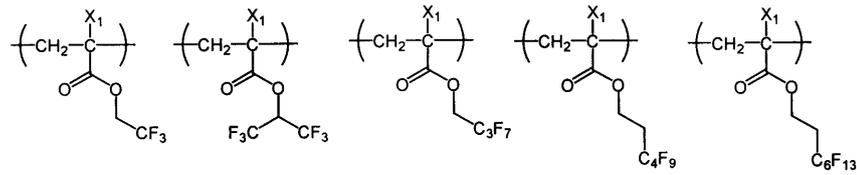
以下、フッ素原子を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

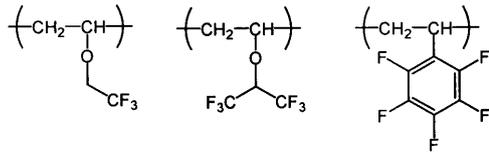
X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【0256】

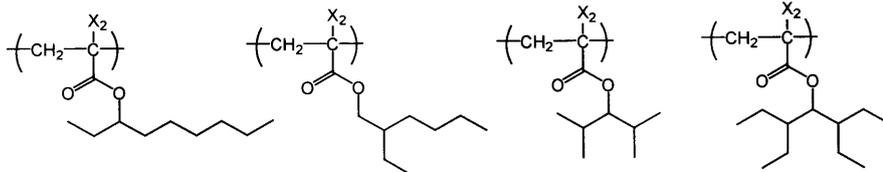
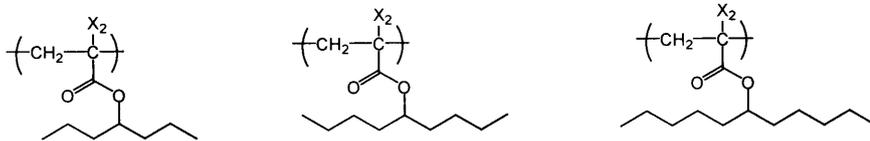
【化 5 1】



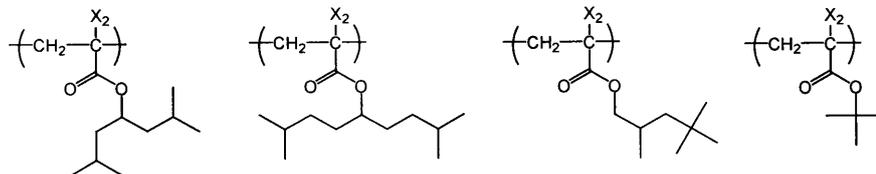
10



20



30



【 0 2 5 7 】

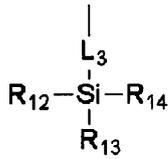
疎水性樹脂（HR）は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

40

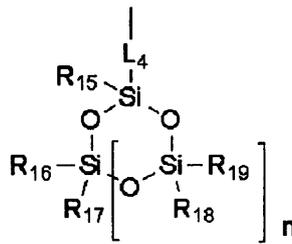
アルキルシリル構造、または環状シロキサン構造としては、具体的には、下記一般式（CS-1）～（CS-3）で表される基などが挙げられる。

【 0 2 5 8 】

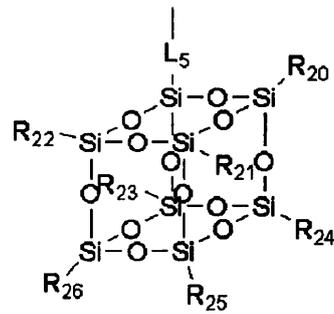
【化52】



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

10

【0259】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

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

L₃~L₅は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレイレン基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

20

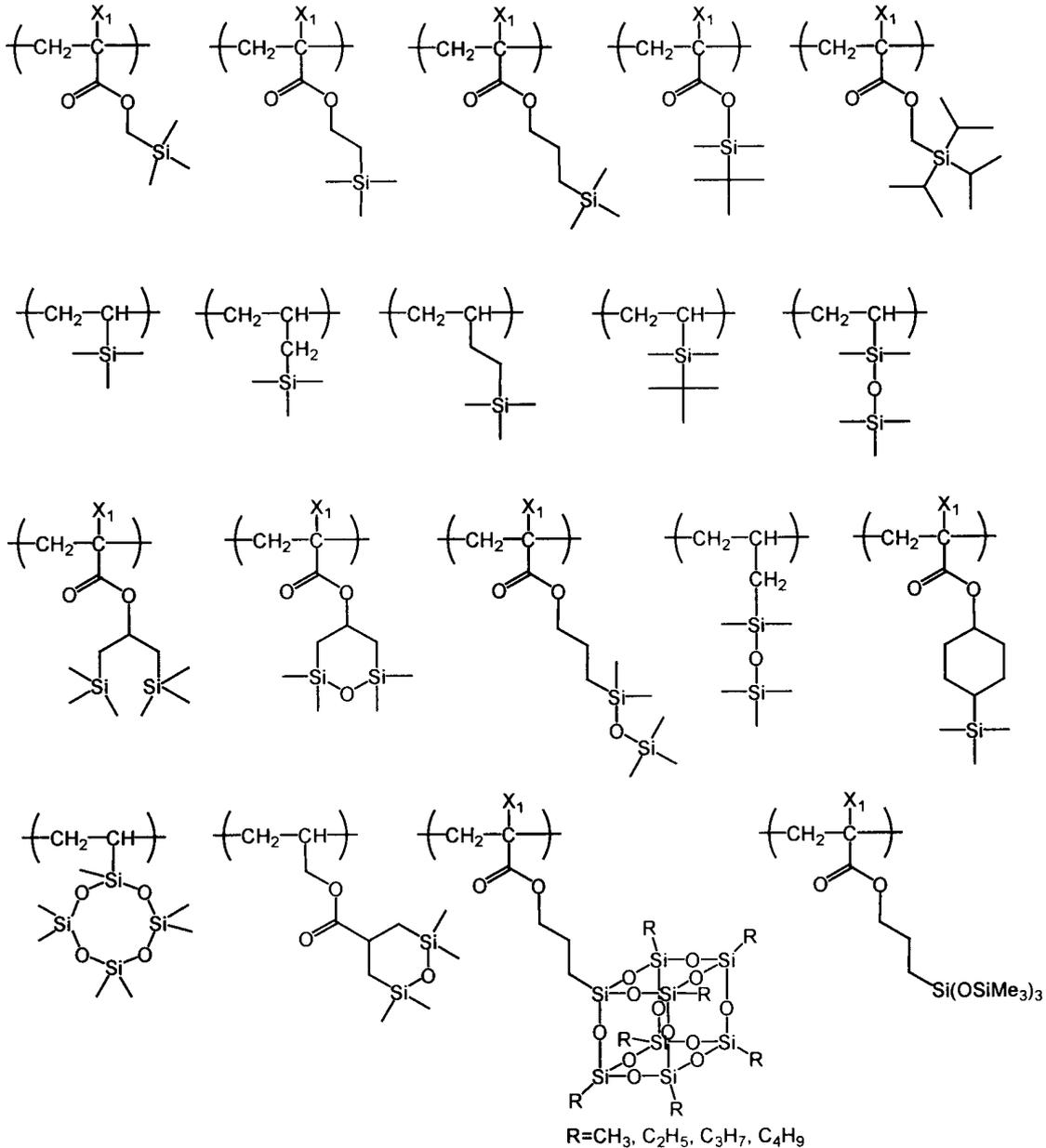
nは、1~5の整数を表す。

【0260】

以下、一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X₁は、水素原子、-CH₃、-F又は-CF₃を表す。

【0261】

【化53】



【0262】

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

（x）アルカリ可溶性基、

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

、
（z）酸の作用により分解する基。

【0263】

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

40

30

50

が挙げられる。

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

【0264】

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

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

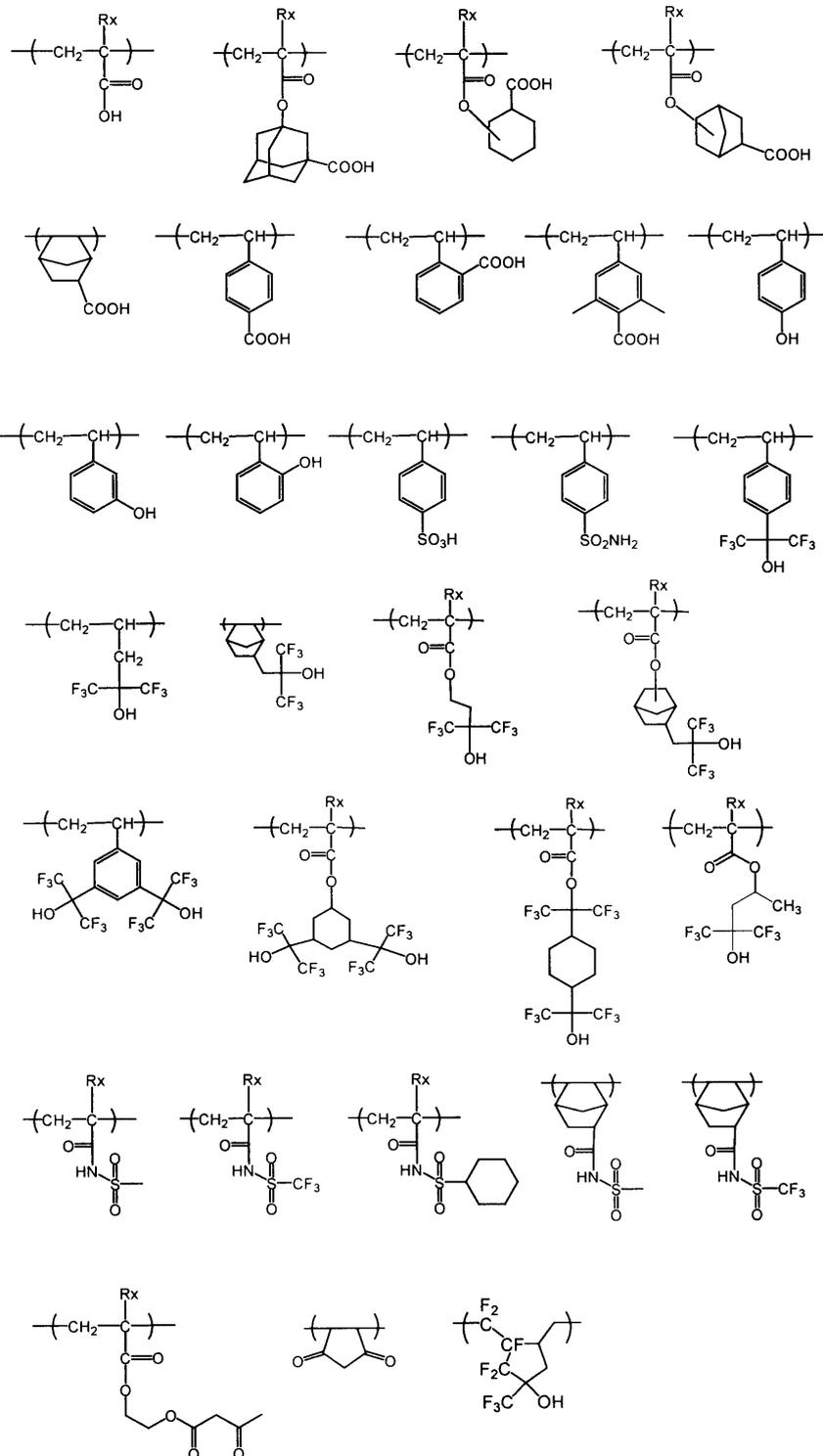
【0265】

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

【0266】

【化54】

式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを表す。



10

20

30

40

【0267】

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

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

50

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

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

【0268】

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

10

【0269】

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

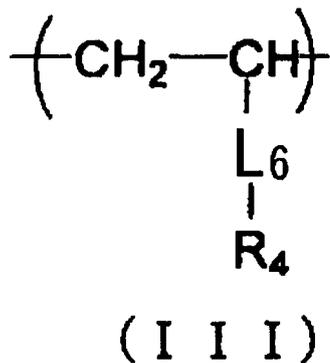
【0270】

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

20

【0271】

【化55】



30

【0272】

一般式（III）に於いて、

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

40

L_6 は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0273】

一般式（III）に於ける、 R_4 のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

50

【0274】

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

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

10

【0275】

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

【0276】

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

20

【0277】

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

30

【0278】

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

40

【0279】

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

50

の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0280】

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

【0281】

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

【0282】

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

【0283】

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

【0284】

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

【0285】

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

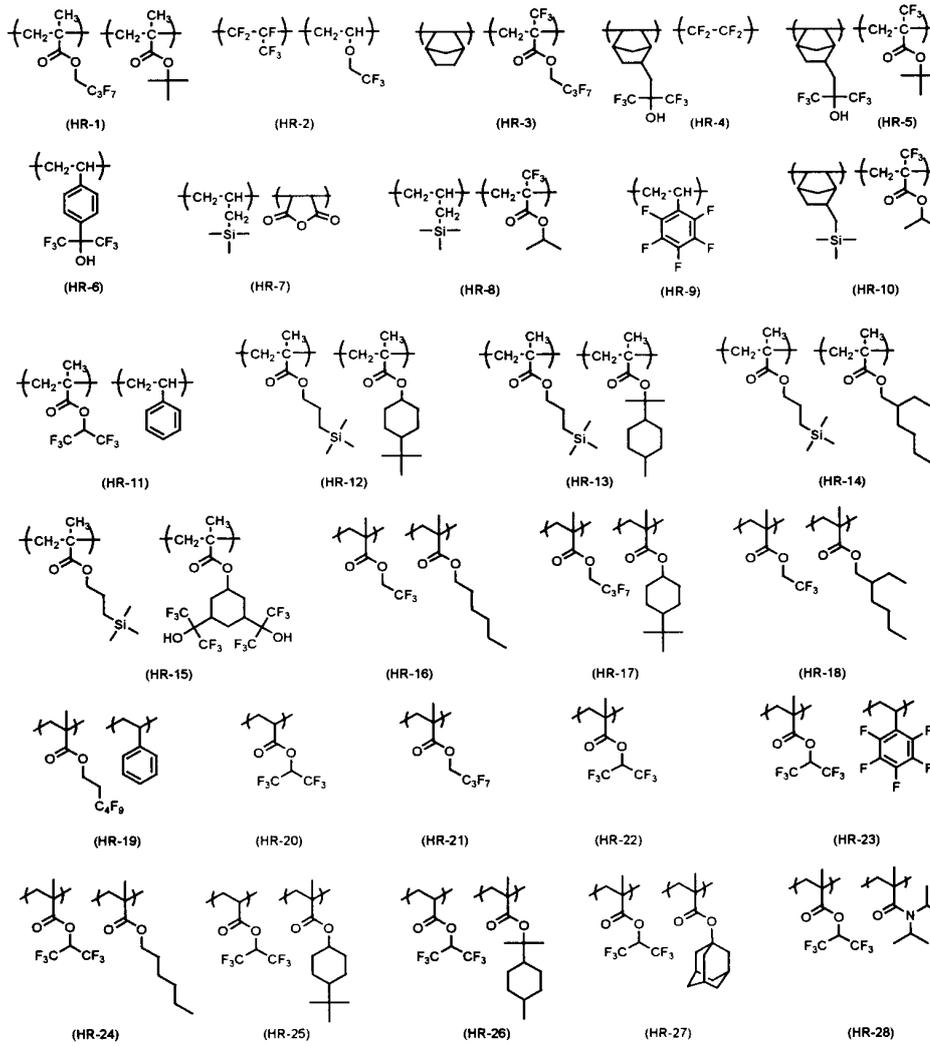
【0286】

10

20

30

【化 5 6】



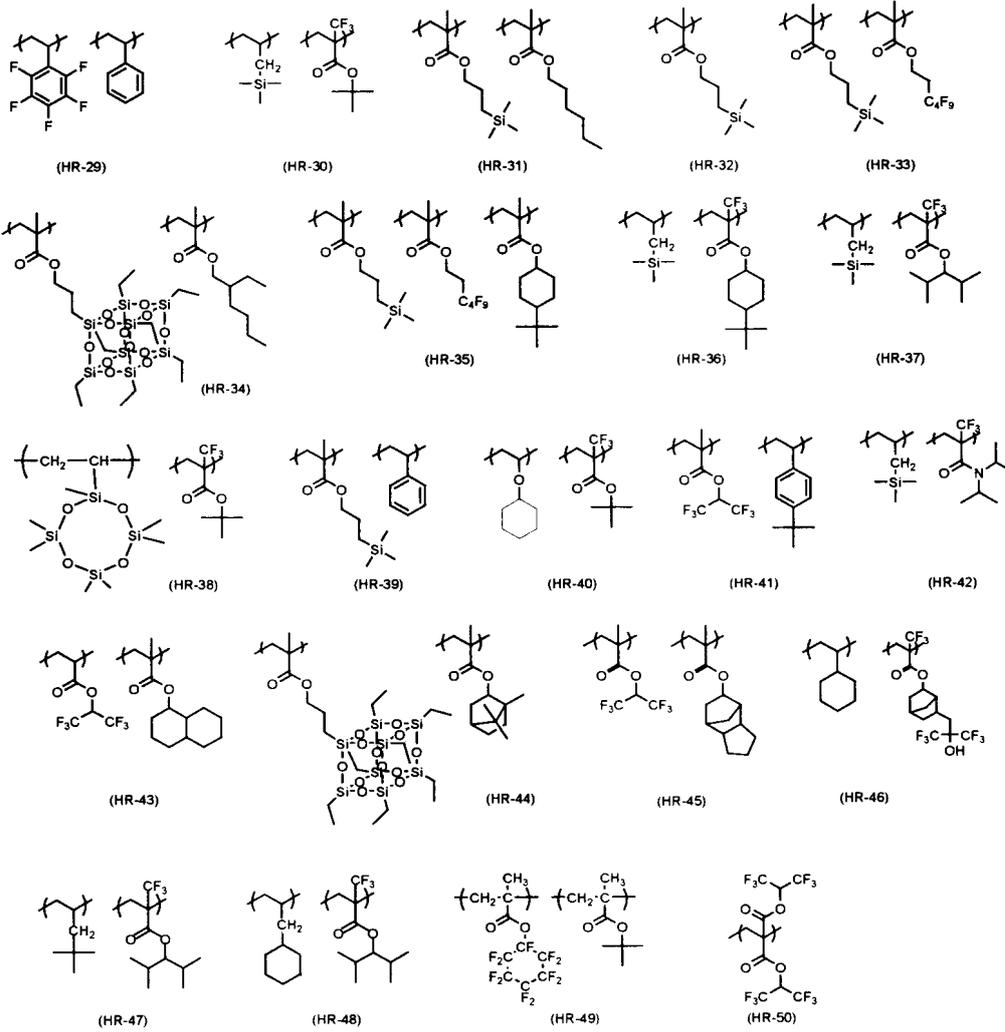
10

20

30

【 0 2 8 7 】

【化57】



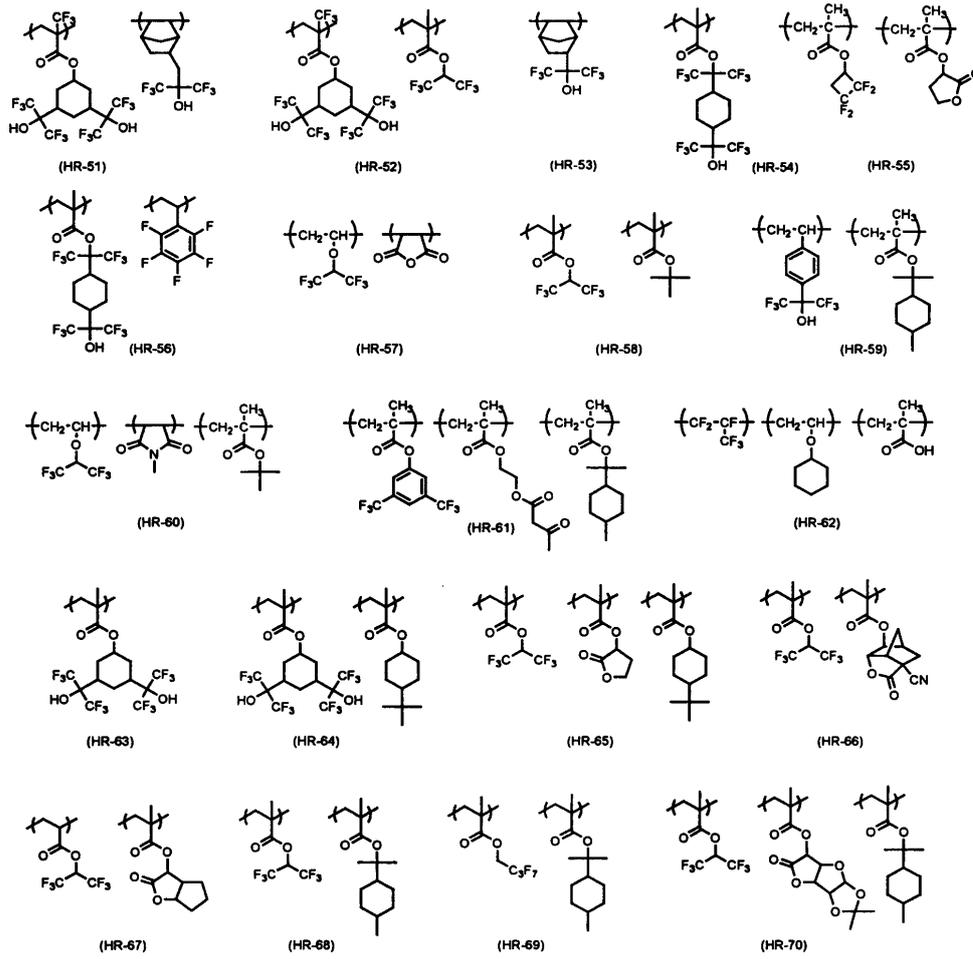
10

20

【0288】

30

【化58】



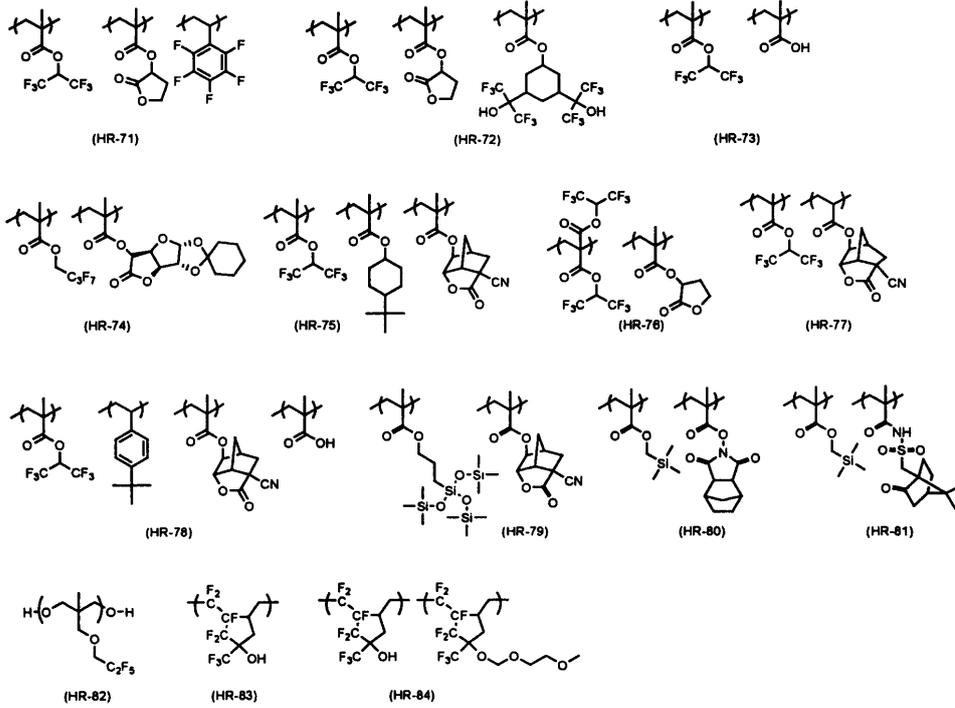
10

20

30

【0289】

【化 5 9】



【 0 2 9 0 】

【表 1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	8800	2.1	HR-51	60/40	8800	1.5
HR-2	50/50	5200	1.8	HR-52	68/32	11000	1.7
HR-3	50/50	4800	1.9	HR-53	100	8000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.9	HR-54	100	8500	1.4
HR-5	50/50	6200	1.9	HR-55	80/20	13000	2.1
HR-6	100	12000	2.0	HR-56	70/30	18000	2.3
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-57	50/50	5200	1.9
HR-8	50/50	6300	1.9	HR-58	50/50	10200	2.2
HR-9	100	5500	2.0	HR-59	60/40	7200	2.2
HR-10	50/50	7500	1.9	HR-60	32/32/36	5600	2.0
HR-11	70/30	10200	2.2	HR-61	30/30/40	9600	1.6
HR-12	40/60	15000	2.2	HR-62	40/40/20	12000	2.0
HR-13	40/60	13000	2.2	HR-63	100	6800	1.6
HR-14	80/20	11000	2.2	HR-64	50/50	7900	1.9
HR-15	60/40	9800	2.2	HR-65	40/30/30	5600	2.1
HR-16	50/50	8000	2.2	HR-66	50/50	6800	1.7
HR-17	50/50	7600	2.0	HR-67	50/50	5900	1.6
HR-18	50/50	12000	2.0	HR-68	49/51	6200	1.8
HR-19	20/80	6500	1.8	HR-69	50/50	8000	1.9
HR-20	100	6500	1.2	HR-70	30/40/30	9600	2.3
HR-21	100	6000	1.6	HR-71	30/40/30	9200	2.0
HR-22	100	2000	1.6	HR-72	40/29/31	3200	2.1
HR-23	50/50	6000	1.7	HR-73	90/10	6500	2.2
HR-24	50/50	8800	1.9	HR-74	50/50	7900	1.9
HR-25	50/50	7800	2.0	HR-75	20/30/50	10800	1.6
HR-26	50/50	8000	2.0	HR-76	50/50	2200	1.9
HR-27	80/20	8000	1.8	HR-77	50/50	5900	2.1
HR-28	30/70	7000	1.7	HR-78	40/20/30/10	14000	2.2
HR-29	50/50	6500	1.6	HR-79	50/50	5500	1.8
HR-30	50/50	6500	1.6	HR-80	50/50	10600	1.9
HR-31	50/50	9000	1.8	HR-81	50/50	8600	2.3
HR-32	100	10000	1.6	HR-82	100	15000	2.1
HR-33	70/30	8000	2.0	HR-83	100	6900	2.5
HR-34	10/90	8000	1.8	HR-84	50/50	9900	2.3
HR-35	30/30/40	9000	2.0				
HR-36	50/50	6000	1.4				
HR-37	50/50	5500	1.5				
HR-38	50/50	4800	1.8				
HR-39	60/40	5200	1.8				
HR-40	50/50	8000	1.5				
HR-41	20/80	7500	1.8				
HR-42	50/50	6200	1.6				
HR-43	60/40	16000	1.8				
HR-44	80/20	10200	1.8				
HR-45	50/50	12000	2.6				
HR-46	50/50	10900	1.9				
HR-47	50/50	6000	1.4				
HR-48	50/50	4500	1.4				
HR-49	50/50	6900	1.9				
HR-50	100	2300	2.6				

【0291】

本発明のポジ型レジスト組成物によるレジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適正、放

10

20

30

40

50

射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

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

【0292】

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

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

【0293】

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

【実施例】

【0294】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ただし、実施例1~5及び9~14は参考例である。

【0295】

合成例 樹脂A(2)の合成

成分1~成分4に対応するモノマーを40/10/40/10の割合(モル比)で仕込み、シクロヘキサノンに溶解し、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-60を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて、100℃に加熱したシクロヘキサノン50g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(2)を回収した。

得られたポリマーの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7500、分散度1.80であった。

他のポリマーも同様の手法で合成した。

【0296】

使用したポリマーの構造を示す。なお、モノマー単位を、ポリマーの構造式における繰り返し単位の左側より順に、成分1、成分2、成分3、成分4と定義し、組成比を表に示す。

【0297】

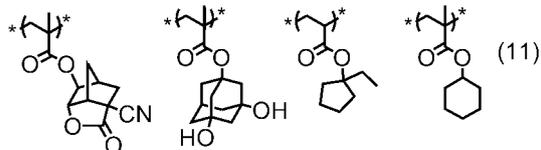
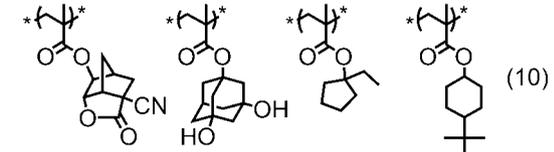
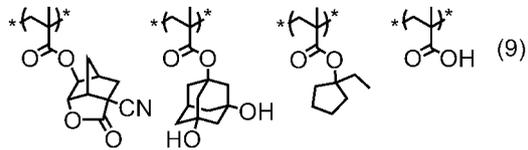
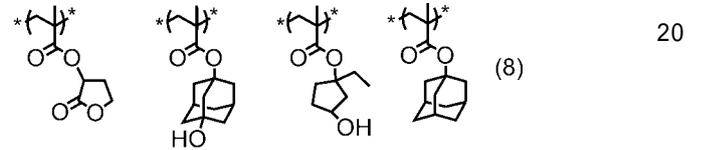
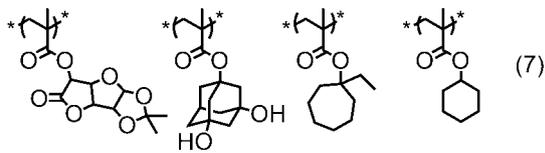
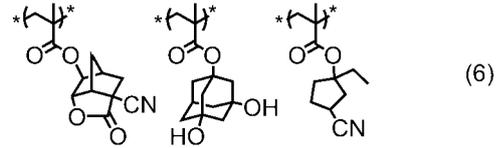
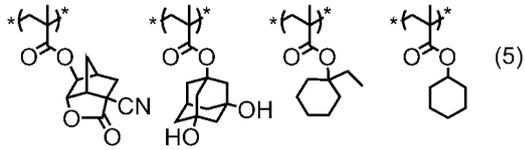
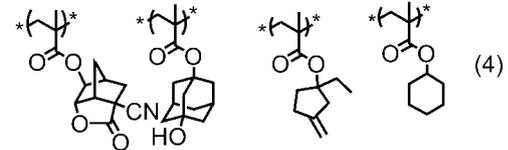
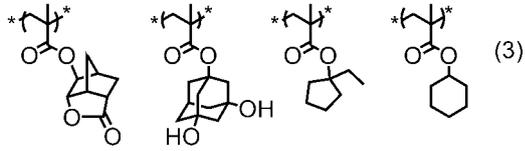
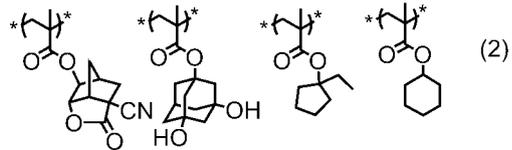
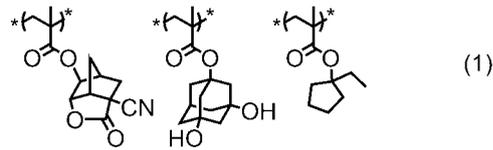
10

20

30

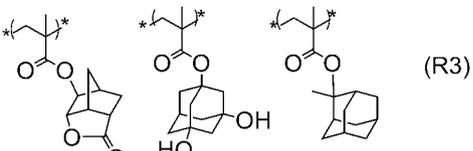
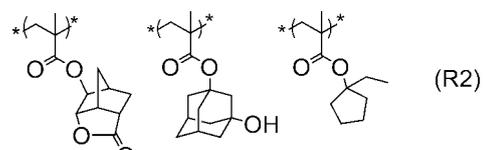
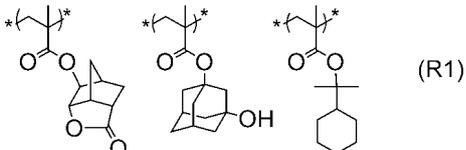
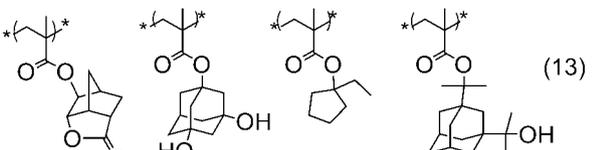
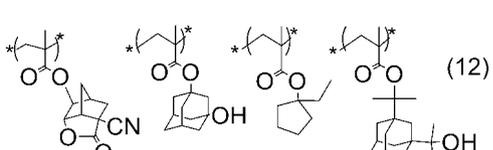
40

【化60】



【0298】

【化61】



10

20

30

40

50

【 0 2 9 9 】

【表 2】

	成分 1	成分 2	成分 3	成分 4	重量平均 分子量	分散度
(1)	40	10	50	-	8300	1.75
(2)	40	10	40	10	7500	1.80
(3)	45	20	30	5	10200	1.78
(4)	40	10	40	10	8800	1.83
(5)	40	10	40	10	7000	1.85
(6)	50	10	40	-	8300	1.79
(7)	40	10	40	10	8200	1.79
(8)	50	10	35	5	9000	1.72
(9)	40	10	40	10	7700	1.69
(10)	40	20	30	10	8100	1.71
(11)	40	10	40	10	8400	1.68

10

20

【 0 3 0 0 】

【表 3】

表 3

	成分 1	成分 2	成分 3	成分 4	重量平均分子量	分散度
(12)	40	10	30	20	8800	1.70
(13)	45	15	10	30	9100	1.65
(R1)	40	10	50	-	9000	1.71
(R2)	40	10	50	-	10300	1.89
(R3)	40	10	50	-	10400	1.74

30

【 0 3 0 1 】

<レジスト調整>

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 6 質量%の溶液を調整し、47mm UPE Membrane Disks 0.02 μ mのポアサイズを有する(日本インテグリス株式会社製)フィルターで温度が23、ろ過圧力が0.4MPaで濾過することによりポジ型レジスト溶液を調整した。その際、ろ過速度を測定してろ過性の評価を実施した。また、調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。

40

尚、表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

【 0 3 0 2 】

<ろ過性の評価>

ろ過に費やした総時間をレジスト液の全量で割った値をろ過時間とした(min/L)。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【 0 3 0 3 】

<レジストパターン形成方法>

50

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、膜厚78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、130で、60秒間ベークを行い、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーをArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製PAS5500/1250i、NA0.85）を用い、65nm1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後130で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

【0304】

10

<線幅均一性評価>

上記で得られた繰り返しパターンをS9380（（株）日立製作所製）により、ウエハー一面内の計55ショットについて線幅を測定し（Threshold=50）、ウエハー一面内の線幅均一性を測定した。評価結果は得られた平均値からの標準偏差（nm、3）で示した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0305】

【表 4】

表 3

	(A) 樹脂 (2g)	(B) 酸 発生剤	(C) 混合溶剤 (質量比)	塩基性 化合物	界面 活性剤	疎水性 樹脂(HR)	ろ過 時間	線幅 均一性
実施例 1	(1)	(z1) 160mg	SL-1/SL-4 (60/40)	(N-1) 16mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	30	1.8
実施例 2	(2)	(z1) 160mg	SL-1/SL-4 (80/20)	(N-1) 16mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	28	1.7
実施例 3	(3)	(z1) 160mg	SL-2/SL-4/SL-9 (20/30/50)	(N-1) 16mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	35	1.9
実施例 4	(4)	(z1) 160mg	SL-3/SL-4 (60/40)	(N-1) 16mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	31	1.9
実施例 5	(5)	(z1) 160mg	SL-3/SL-4/SL-7 (20/20/60)	(N-1) 16mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	32	1.8
実施例 6	(6)	(z30) 120mg	SL-1/SL-4/SL-6 (60/38/2)	(N-2) 16mg	(W-2) 6mg	(HR-20) 6mg	34	2.0
実施例 7	(7)	(z31) 200mg	SL-1/SL-4/SL-5 (58/39/3)	(N-3) 16mg	(W-3) 6mg	(HR-33) 6mg	34	1.9
実施例 8	(8)	(z35) 180mg	SL-4/SL-7 (40/60)	(N-4) 16mg	(W-4) 6mg	(HR-34) 6mg	33	2.0
実施例 9	(9)	(z40) 140mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-5) 8mg	(W-5) 6mg	(HR-35) 6mg	30	1.8
実施例 10	(10)	(z41) 160mg	SL-4/SL-8 (20/80)	(N-6) 8mg	(W-6) 6mg	(HR-40) 6mg	35	2.0
実施例 11	(11)	(z42) 160mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-1) 8mg	(W-1) 4mg	(HR-30) 8mg	28	1.7
実施例 12	(11)	(z42) 160mg	SL-9/SL-4 (70/30)	(N-1) 8mg	(W-1) 4mg	(HR-30) 8mg	33	1.9
実施例 13	(12)	(z1) 160mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-1) 16mg	(W-1) 16mg	(HR-30) 8mg	23	1.7
実施例 14	(13)	(z1) 160mg	SL-1/SL-4 (70/30)	(N-1) 16mg	(W-1) 16mg	(HR-30) 8mg	38	1.9
比較例 (1)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1 (100)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	150	3.3
比較例 (2)	(R2)	(z1) 160mg	SL-1 (100)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	143	3.1
比較例 (3)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1/SL-2 (60/40)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	144	3.8
比較例 (4)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1/SL-7 (70/30)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	140	3.6
比較例 (5)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1/SL-9 (70/30)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	138	3.1
比較例 (6)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1/SL-5/SL-7 (55/5/40)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	145	3.0
比較例 (7)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1/SL-5/SL-9 (60/5/35)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	(HR-30) 6mg	151	3.3
比較例 (8)	(R1)	(z1) 160mg	SL-1 (100)	(N-1) 8mg	(W-1) 6mg	-	120	2.9
比較例 (9)	(R3)	(z1) 160mg	SL-1/SL-4 (60/40)	(N-1) 16mg	(W-1) 16mg	(HR-30) 6mg	118	2.8

【 0 3 0 6 】

- N - 1 : N , N - ジブチルアニリン
 N - 2 : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド
 N - 3 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン
 N - 4 : トリ - n - オクチルアミン
 N - 5 : N , N - ジヒドロキシエチルアニリン

10

20

30

40

50

N - 6 : N , N - ジヘキシルアニリン

【 0 3 0 7 】

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

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

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

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

W - 5 : P F 6 5 6 (O M N O V A 社製、フッ素系)

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

10

【 0 3 0 8 】

S L - 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) (b 群)

S L - 2 : 乳酸エチル (d 群)

S L - 3 : 3 - メトキシプロピオン酸メチル (d 群)

S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) (a 群)

S L - 5 : - ブチロラクトン (c 群)

S L - 6 : プロピレンカーボネート (c 群)

S L - 7 : 2 - ヘプタノン (c 群)

S L - 8 : メチルエチルケトン (c 群)

20

S L - 9 : シクロヘキサノン (c 群)

フロントページの続き

合議体

審判長 西村 仁志

審判官 大瀧 真理

審判官 鉄 豊郎

- (56)参考文献 特開2007-272194(JP,A)
特開2008-46582(JP,A)
特開2007-240631(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004 - 7/18