

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-44358

(P2010-44358A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H096
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 501	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 83 頁)

(21) 出願番号	特願2009-87539 (P2009-87539)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成21年3月31日 (2009.3.31)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(31) 優先権主張番号	特願2008-183126 (P2008-183126)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
(32) 優先日	平成20年7月14日 (2008.7.14)	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830 弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンの倒れ、ラインエッジラフネス、並びにスカムの発生が改良され、プロファイルの劣化も少なく、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追従性が良好であるレジストパターンを形成することが可能なレジスト組成物、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。

【解決手段】 (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、(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) 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(c)を2以上含有する樹脂、及び(D) 溶剤、を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂、
 (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) 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 (c) を 2 以上含有する樹脂、及び

(D) 溶剤、

を含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

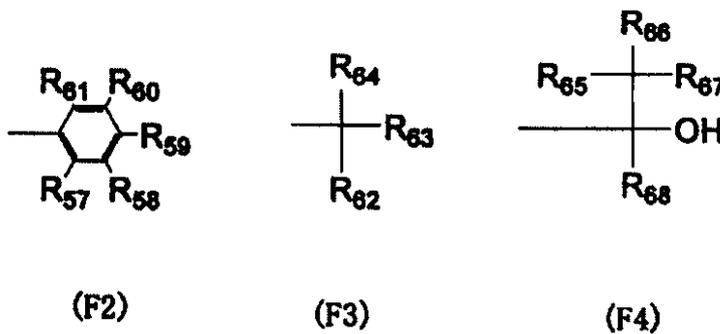
【請求項 2】

樹脂 (C) 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 (c) として、(c1) 酸価が 1.5 未満である樹脂、および (c2) 酸価が 1.5 以上である樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】

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 (c) の少なくとも 1 つが、一般式 (F2) ~ (F4)、および一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基の少なくともいずれか 1 つを有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

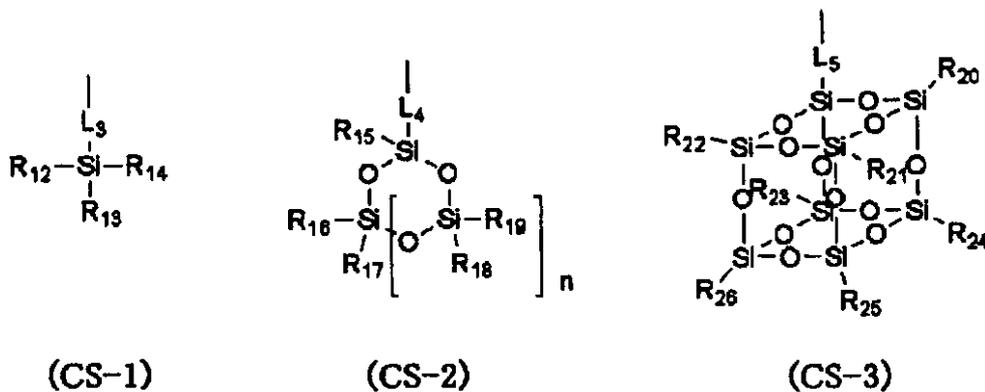
【化 1】



一般式 (F2) ~ (F4) 中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、直鎖もしくは分岐アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ 、 $R_{62} \sim R_{64}$ および $R_{65} \sim R_{68}$ のそれぞれにおいて、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

【化 2】



一般式 (CS-1) ~ (CS-3) 中、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

10

20

30

40

50

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

n は、1～5の整数を表す。

【請求項4】

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(c)の少なくとも1つが、一般式(F2)～(F4)、および一般式(CS-1)～(CS-3)で表される基のいずれかを有するアクリレート又はメタクリレート繰り返し単位を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項3に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】

樹脂(A)が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

10

【請求項6】

樹脂(A)が、単環式、または多環式の酸分解性基を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

樹脂(C)の含有率が、組成物中の全固形分に対して0.1～10質量%である請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成し、該膜を液浸露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程に使用される感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。特に波長が300nm以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適な感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

なお、本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

30

【背景技術】

【0003】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数(高NA)化が進み、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とするNA0.84の露光機が開発されている。これらは一般によく知られている様に次式で表すことができる。

【0004】

$$\begin{aligned} (\text{解像力}) &= k_1 \cdot (\lambda / NA) \\ (\text{焦点深度}) &= \pm k_2 \cdot \lambda / NA^2 \end{aligned}$$

ここで λ は露光光源の波長、NAは投影レンズの開口数、 k_1 及び k_2 はプロセスに係る係数である。

40

【0005】

更なる波長の短波化による高解像力化のために光学顕微鏡において解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体(以下、「液浸液」ともいう)で満たす、所謂、液浸法が知られている。

【0006】

この「液浸の効果」は λ_0 を露光光の空気中での波長とし、 n を空気に対する液浸液の

50

屈折率、 n_0 を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta_0$ とすると、液浸した場合、前述の解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

【0007】

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $1/n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じ NA の投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を n 倍にすることができる。

【0008】

これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

10

【0009】

この効果を半導体素子の微細画像パターンの転写に応用した装置例が、特許文献1、特許文献2等にて紹介されている。

【0010】

最近の液浸露光技術進捗が非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3等で報告されている。ArFエキシマレーザーを光源とする場合は、取り扱い安全性と193nmにおける透過率と屈折率の観点で純水(193nmにおける屈折率1.44)が液浸液として最も有望であると考えられている。

【0011】

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

20

【0012】

この化学増幅機構を用いたArFエキシマレーザー用(193nm)レジストは、現在主流になりつつあるが、液浸露光した場合には、形成したラインパターンが倒れてしまい、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、パターン側壁の荒れるラインエッジラフネスにおいてはいまだ不十分であった。

30

【0013】

また、化学増幅レジストを液浸露光に適用すると、露光時にレジスト層が浸漬液と接触することになるため、レジスト層が変質することや、レジスト層から浸漬液に悪影響を及ぼす成分が滲出することが指摘されている。特許文献3では、ArF露光用のレジストを露光前後に水に浸すことによりレジスト性能が変化する例が記載されており、液浸露光における問題と指摘している。特許文献4では、シリコンまたはフッ素を含有する樹脂を添加することで滲出を抑制する例が記載されている。

【0014】

また、液浸露光プロセスにおいて、スキャン式の液浸露光機を用いて露光する場合には、レンズの移動に追従して液浸液も移動しないと露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。液浸液が水である場合においては、レジスト膜は疎水的であるほうが水追従性が良好であり望ましい。

40

【0015】

良好であることが望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開昭57-153433号公報

【特許文献2】特開平7-220990号公報

【特許文献3】国際公開第2004-068242号パンフレット

50

【特許文献4】特開2006-309245号公報

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】国際光工学会紀要(Proc. SPIE)、2002年、第4688巻、第11頁

【非特許文献2】J. Vac. Sci. Technol. B 17(1999)

【非特許文献3】国際光工学会紀要(Proc. SPIE)、2000年、第3999巻、第2頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0018】

本発明の目的は、パターンの倒れ、ラインエッジラフネス、並びにスカムの発生が改良され、プロファイルの劣化も少なく、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追従性が良好であるパターンを形成することが可能な感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、及び該組成物を用いたパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記に示す本発明に到達したものである。

(1) (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、

(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) フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(c)を2以上含有する樹脂、及び

(D) 溶剤、

を含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

20

【0020】

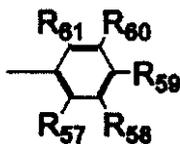
(2) 樹脂(c)が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(c)として、(c1)酸価が1.5未満である樹脂、および(c2)酸価が1.5以上である樹脂を含有することを特徴とする(1)に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

30

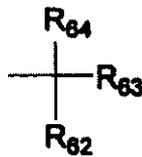
【0021】

(3) 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(c)の少なくとも1つが、一般式(F2)~(F4)、および一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基の少なくともいずれかを有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

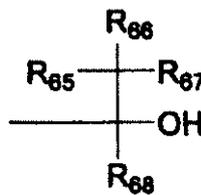
【化1】



(F2)



(F3)



(F4)

40

【0022】

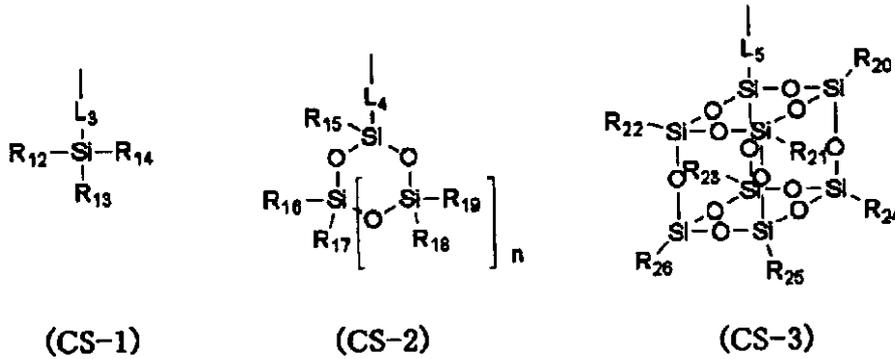
一般式(F2)~(F4)中、

R₅₇~R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、直鎖もしくは分岐アルキル基、シクロアルキル基はアリール基を表す。但し、R₅₇~R₆₁、R₆₂~R₆₄およびR₆₅~R₆₈のそれぞれにおいて、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

50

素原子で置換されたアルキル基を表す。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

【化2】



10

【0023】

一般式(CS-1)~(CS-3)中、

R₁₂~R₂₆は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

L₃~L₅は、単結合又は2価の連結基を表す。

nは、1~5の整数を表す。

20

【0024】

(4) 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(c)の少なくとも1つが、一般式(F2)~(F4)、および一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基のいずれかを有するアクリレート又はメタクリレート繰り返し単位を少なくとも1種含有することを特徴とする(3)に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【0025】

(5) 樹脂(A)が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を含有する(1)~(4)のいずれか1に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

(6) 樹脂(A)が、単環式、または多環式の酸分解性基を有する(1)~(5)のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

30

(7) 樹脂(C)の含有率が、組成物中の全固形分に対し0.1~10質量%である(1)~(6)のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【0026】

(8) (1)~(7)のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成し、該膜を液浸露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明により、パターンの倒れ、ラインエッジラフネス、並びにスカムの発生が改良され、プロファイルの劣化も少なく、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追従性が良好なパターンの提供が可能となった。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】水追従性の評価方法を説明するための模式図。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書における基(原子団)の表記において、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

50

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。

【0030】

（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

（A）成分の樹脂は、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であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、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。

【0031】

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、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。

【0032】

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

酸分解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。

【0033】

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

【0034】

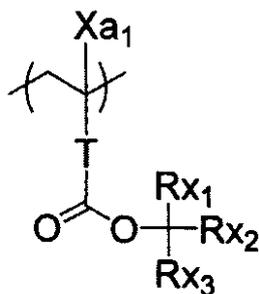
$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基又はアルケニル基を表す。

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。

【0035】

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

【化3】



(A I)

【0036】

一般式（A I）に於いて、

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

。

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。

【0037】

一般式 (A1) について更に詳細に説明する。

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

【0038】

T は、単結合又は $-COO-R_t$ -基が好ましい。 R_t 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。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

【0039】

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

【0040】

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

【0041】

R_{x_1} がメチル基またはエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している状態や、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の少なくとも 1 つが上述のシクロアルキル基である状態が好ましい。

一般式 (AI) における酸分解性基である $-C(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$ 基は、置換基として少なくとも一つの $-(L)_{n_1}-P$ で表される基を有していてもよい。ここで、L は 2 価の連結基、 n_1 は 0 又は 1、P は極性基を表す。

【0042】

L の 2 価の連結基としては、例えば、直鎖若しくは分岐状アルキレン基、シクロアルキレン基等を挙げることができ、L としての 2 価の連結基の原子数は 20 以下が好ましく、15 以下がより好ましい。上記の直鎖若しくは分岐状アルキレン基、シクロアルキレン基は、炭素数 8 以下が好ましい。直鎖若しくは分岐状アルキレン基、シクロアルキレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数 1 ~ 4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数 1 ~ 4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数 2 ~ 6）などが挙げられる。

【0043】

P の極性基としては、例えば、水酸基、ケトン基、シアノ基、アミド基、アルキルアミド基、スルホンアミド基、低級エステル基、低級スルホナート基のようなヘテロ原子を含有する基を挙げることができる。ここで低級とは炭素数 2 ~ 3 個の基が好ましい。好ましい極性基としては、水酸基、シアノ基、アミド基であり、より好ましくは水酸基である。

【0044】

$-(L)_{n_1}-P$ で表される基は、 $n_1 = 1$ の場合として、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、酸アミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5 であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 である。）が挙げられる。

10

20

30

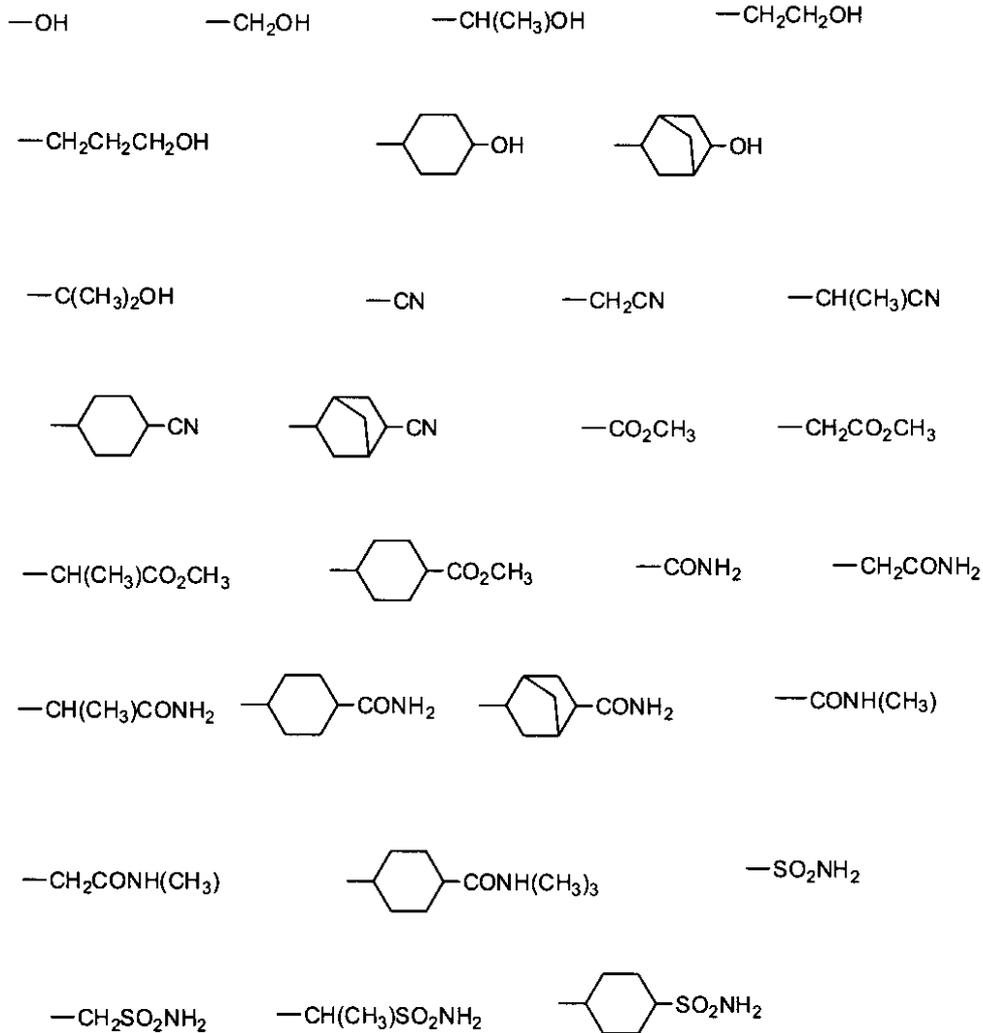
40

50

【 0 0 4 5 】

以下に、 $-(L)_{n_1}-P$ で示される基の具体例を挙げる。

【 化 4 】



10

20

30

【 0 0 4 6 】

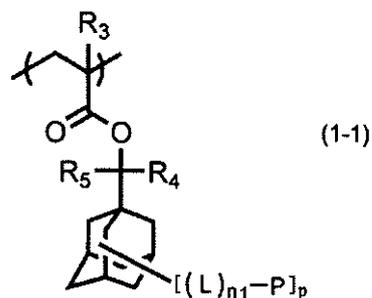
中でも P が水酸基であり、 n_1 が 0 もしくは 1 であり、L が直鎖若しくは分岐状アルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）であることが好ましい。

一般式 (A I) における $-\text{C}(\text{R}_{x_1})(\text{R}_{x_2})(\text{R}_{x_3})$ で表される基は、 $-(L)_{n_1}-P$ で表される基を 1 ~ 3 個有することが好ましく、1 または 2 個有することがより好ましく、1 個有することが最も好ましい。

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

40

【 化 5 】



50

【0047】

一般式(1-1)中、

R₃は、一般式(AI)に於けるX_{a1}と同様のものである。

R₄及びR₅は、一般式(1)に於けるR_{x1}及びR_{x2}と同様のものである。

-(L)_{n1}-Pで表される基は、一般式(A1)についての-(L)_{n1}-Pで表される基と同様である。

pは1~3の整数を表す。pは好ましくは1または2、より好ましくは1である。

【0048】

一般式(A1)の繰り返し単位に対応するモノマーは、例えば、特開2006-16379号公報に記載の方法により合成することができる。

10

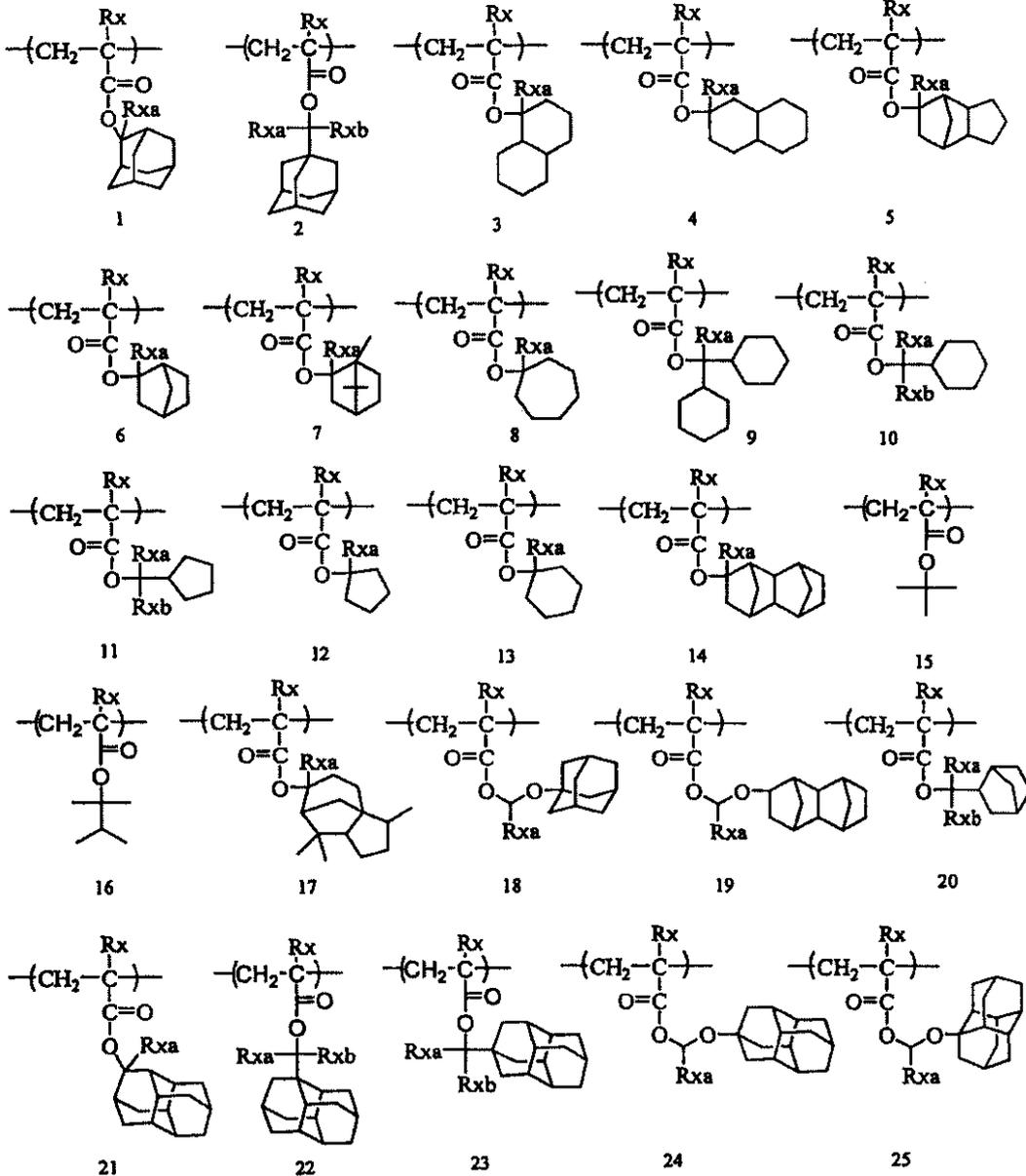
【0049】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、20~50mol%が好ましく、より好ましくは25~45mol%である。

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

【化6】

(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OH、Rxa、Rxbはそれぞれ炭素数1~4のアルキル基)



20

30

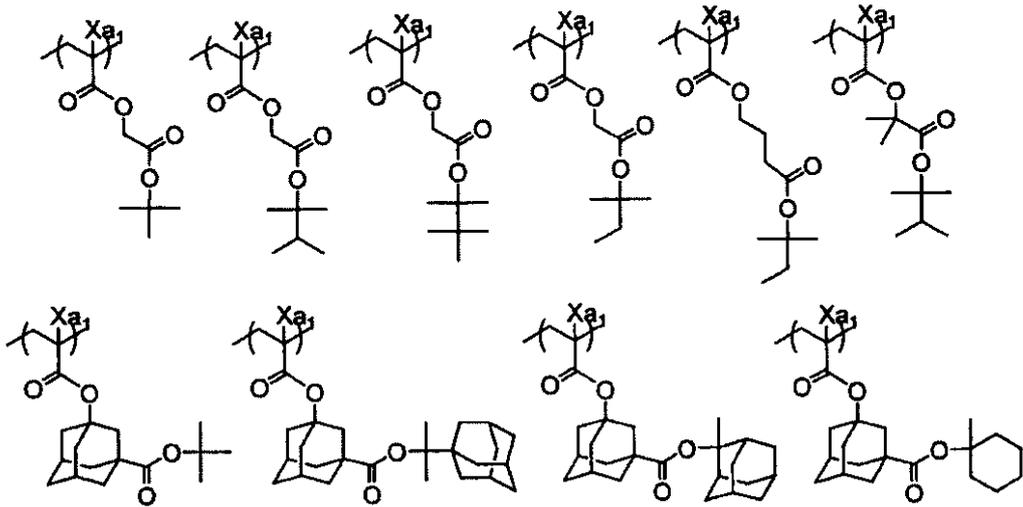
40

50

【 0 0 5 0 】

下記に示す式において、 X_{a_1} は、H、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

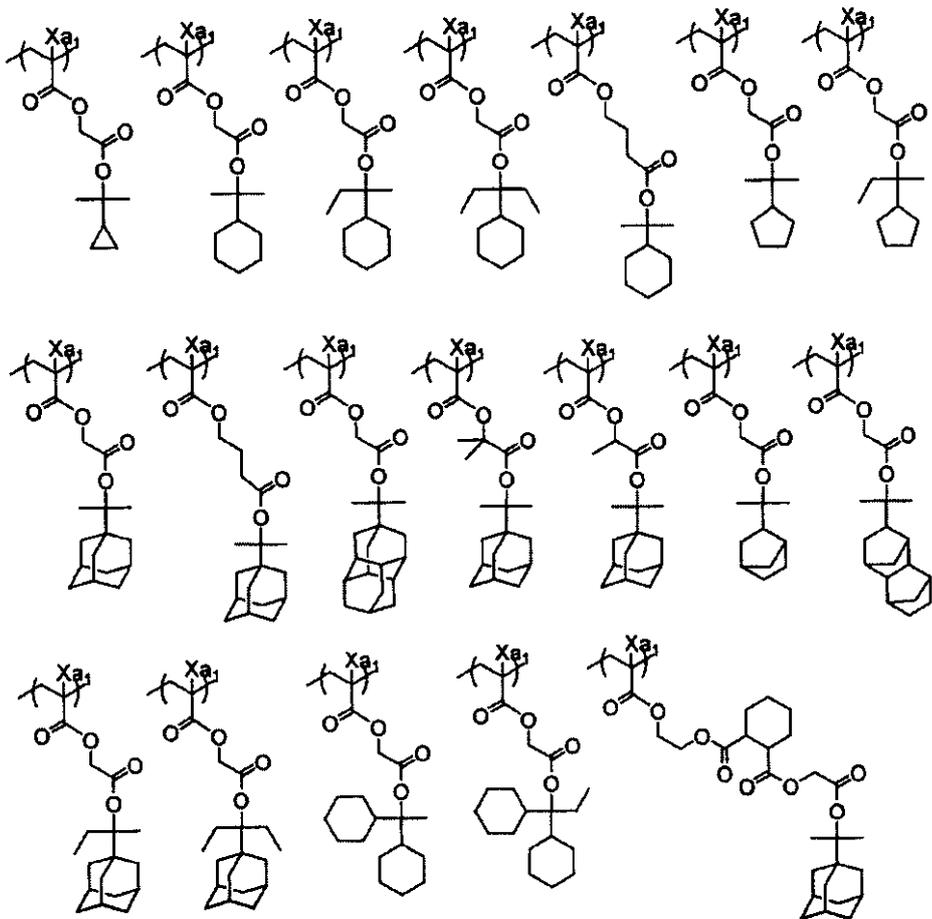
【化 7】



10

【 0 0 5 1 】

【化 8】



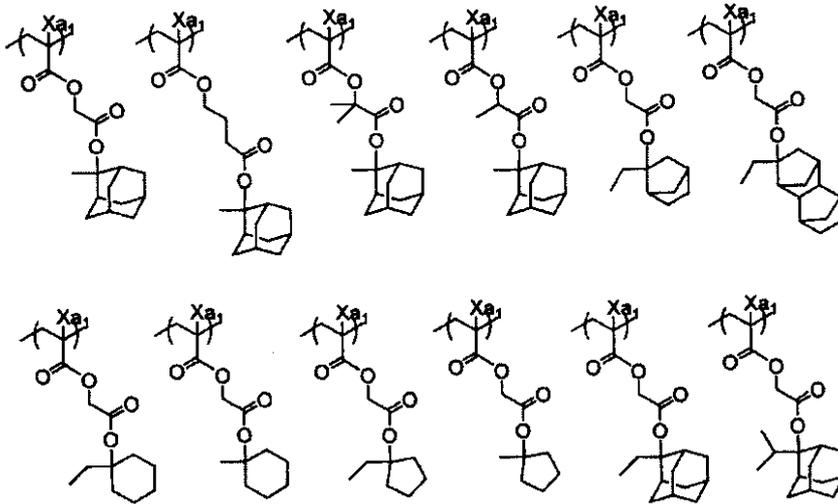
20

30

40

【 0 0 5 2 】

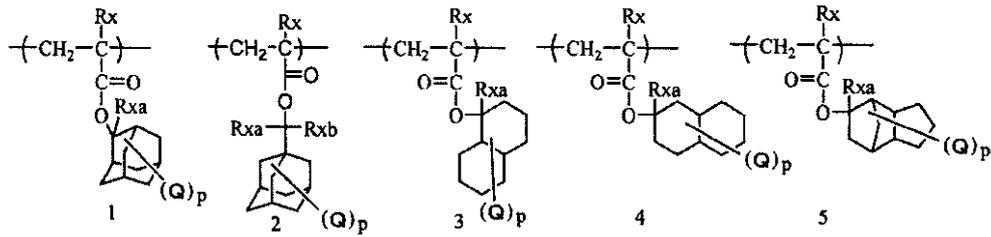
【化9】



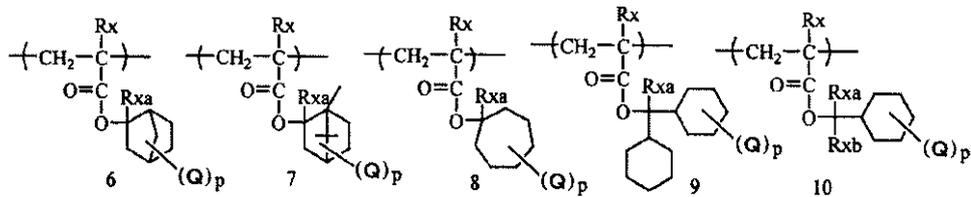
10

【0053】

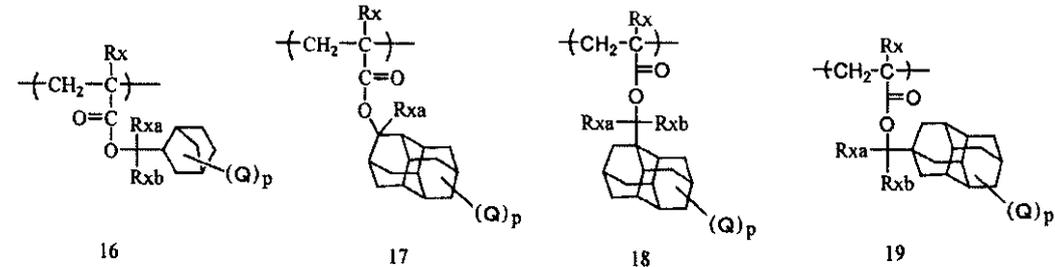
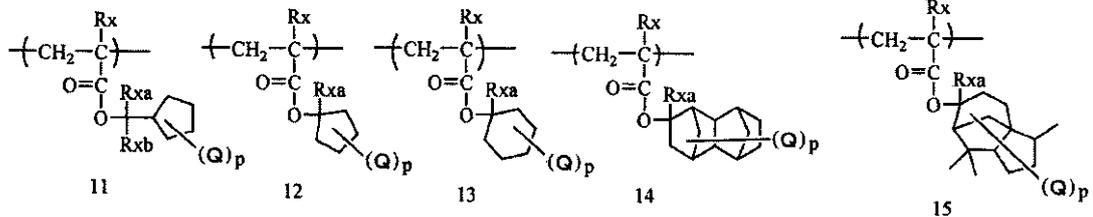
【化10】



20



30



40

【0054】

上記構造式において、Qは $-(L)_{n1}-P$ で表される基を表す。(L、P及びn1は、一般式(1)におけるものと同義である。) R_x は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 及び R_{xb} は、各々独立に、炭素数1~4のアルキル基を表す。各々、複数存在する場合は、同じでも異なってもよい。pは1~3の整数を表わす。

【0055】

(A)成分の樹脂は、更に、ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から

50

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。

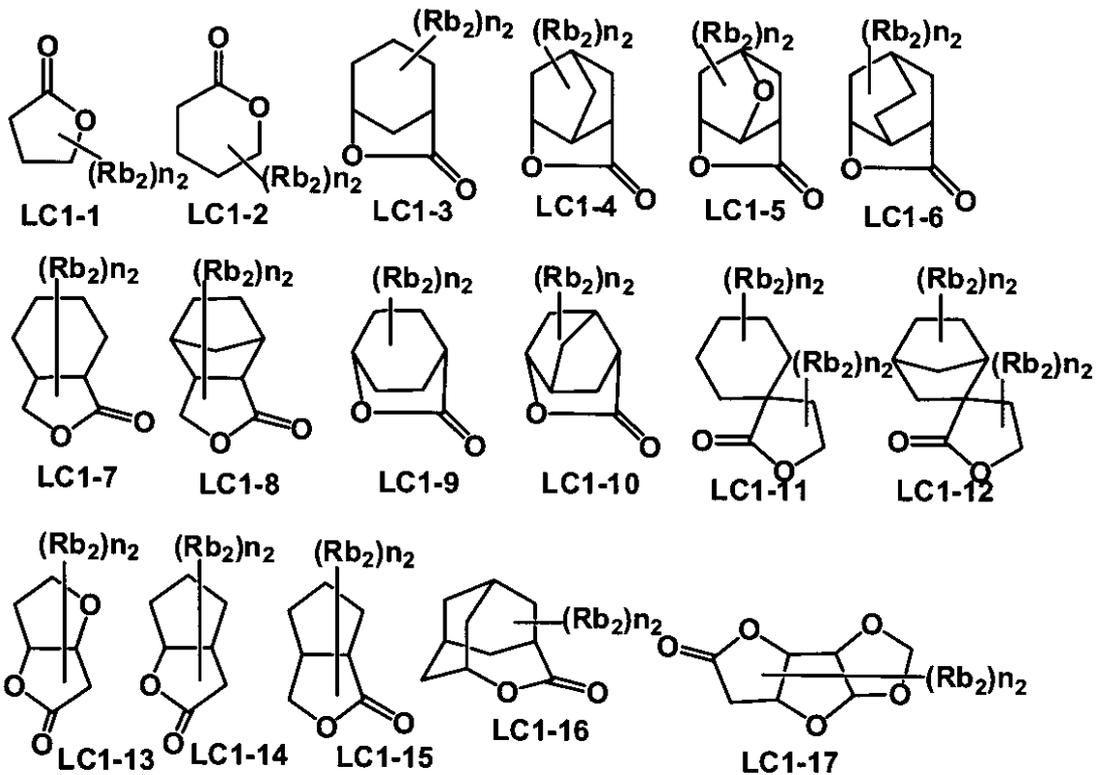
【0056】

(A)成分の樹脂が含有し得るラクトン基を有する繰り返し単位について説明する。

ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)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。

10

【化11】



20

30

【0057】

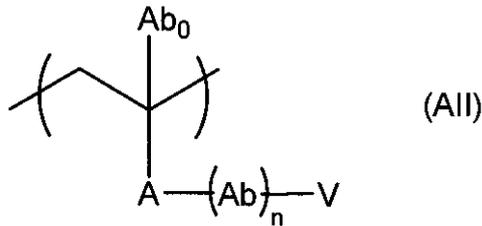
ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基(Rb_2)としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基(Rb_2)は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基(Rb_2)同士が結合して環を形成してもよい。

40

【0058】

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(AII)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化 1 2】



【0059】

一般式 (AII) 中、

10

Ab_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Ab_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。 Ab_0 として好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0060】

A は、 $-COO-$ 基または $-CONH-$ 基を表す。

【0061】

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、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合、もしく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。

20

【0062】

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。

n は、1 ~ 5 の整数を表す。 n は好ましくは 1 又は 2 であり、さらに好ましくは 1 である。

【0063】

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

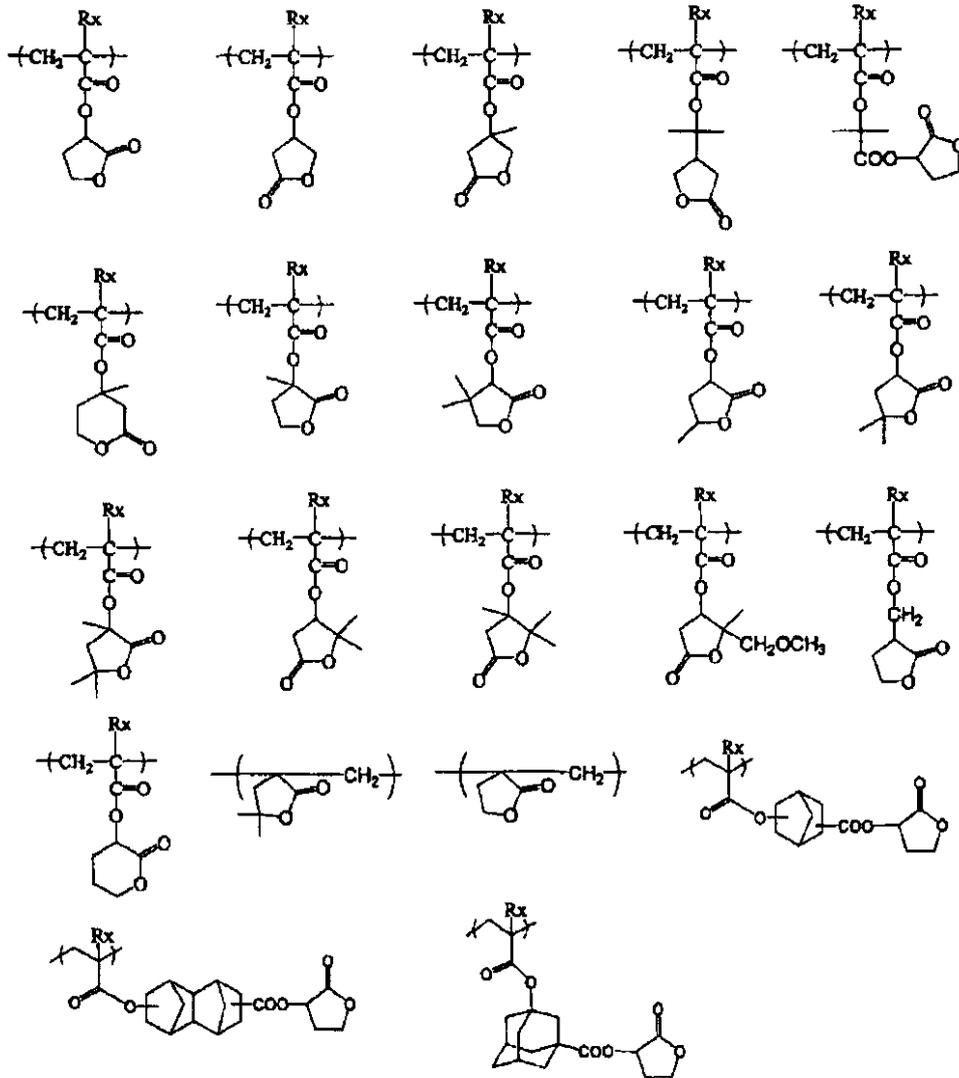
30

【0064】

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

【化 1 3】

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



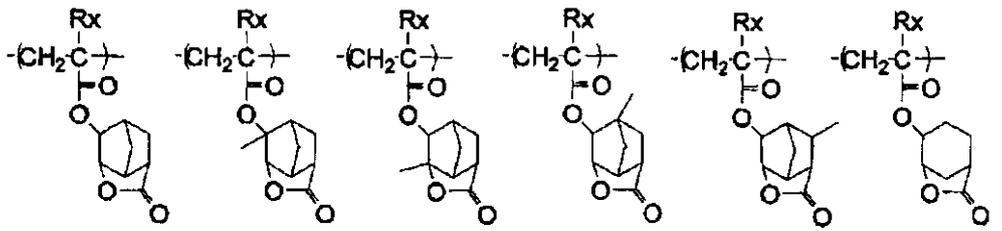
10

20

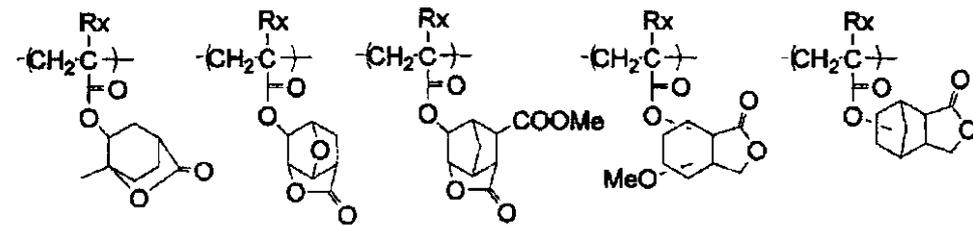
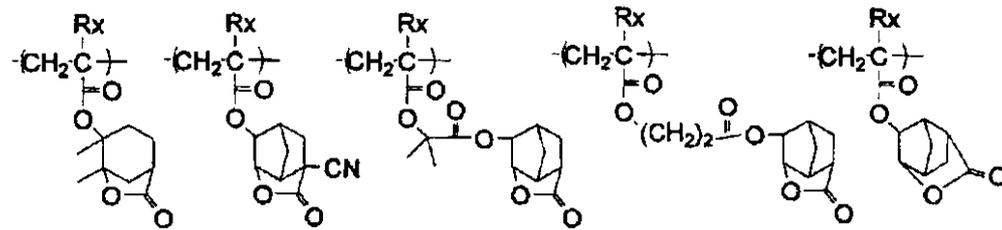
30

【 0 0 6 5 】

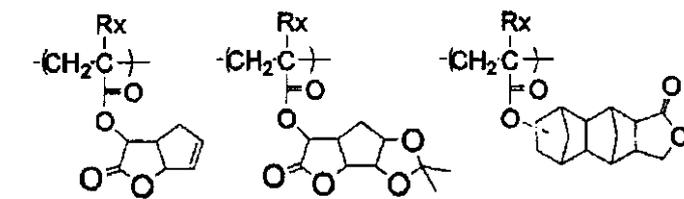
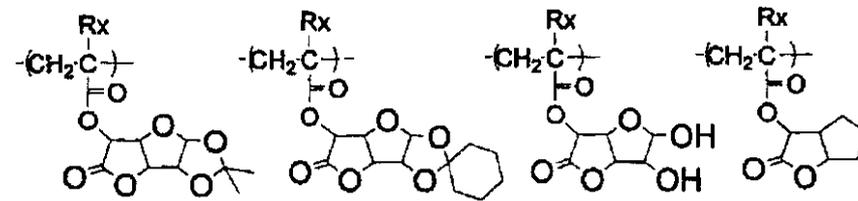
【化 1 4】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10



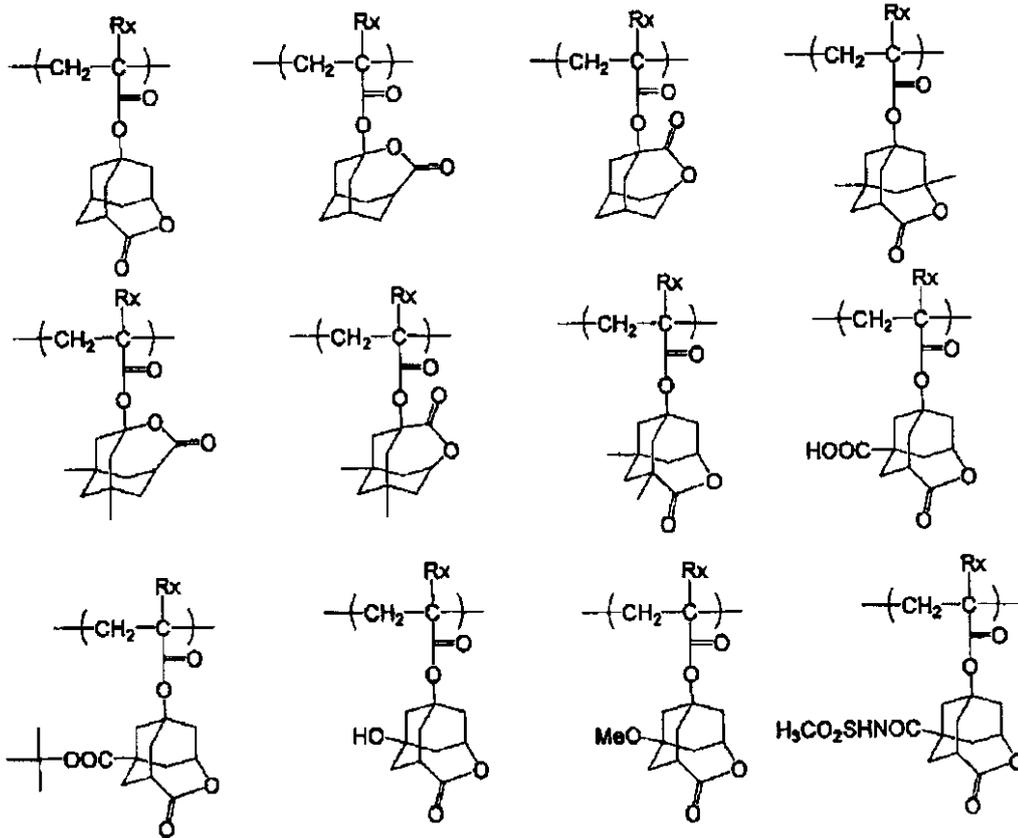
20



30

【 0 0 6 6 】

【化 1 5】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

10

20

【 0 0 6 7】

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

30

R_0 のアルキレン基、環状アルキレン基は置換基を有してよい。

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

【0075】

R_7 のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 R_7 におけるアルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアセトキシ基が挙げられる。 R_7 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

10

【0076】

R_0 における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が 1 ~ 10 の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレンとしては、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキレンであり、例えば、シクロヘキシレン、シクロペンチレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【0077】

R_8 で表されるラクトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として上記一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち (LC1-4) で表わされる構造が特に好ましい。また、(LC1-1) ~ (LC1-17) における n_2 は 2 以下のものがより好ましい。

20

【0078】

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

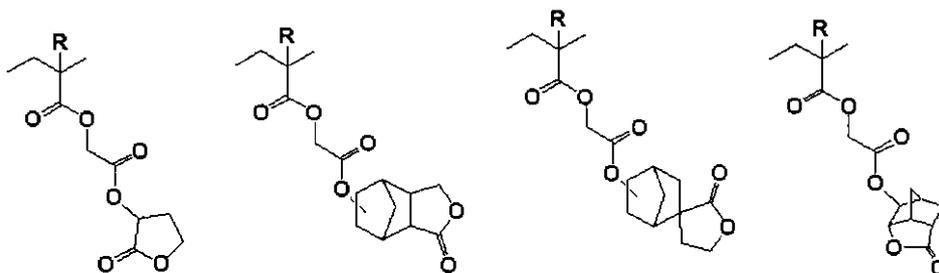
【0079】

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

30

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

【化18】

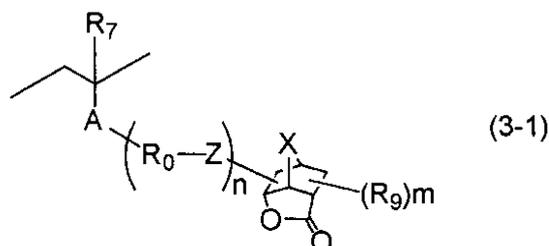


40

【0080】

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

【化 19】



【0081】

10

一般式(3-1)に於いて、

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

R_9 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9 が結合し、環を形成していてもよい。

【0082】

X は、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

m は、置換基数であって、0～5の整数を表す。 m は0または1であることが好ましい。 $m=1$ である場合、 R_9 はラクトンのカルボニル基の 位または 位に置換することが好ましく、特に 位に置換することが好ましい。

20

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

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

30

【0083】

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

のものが好ましく、より好ましくは95以上である。

【0086】

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

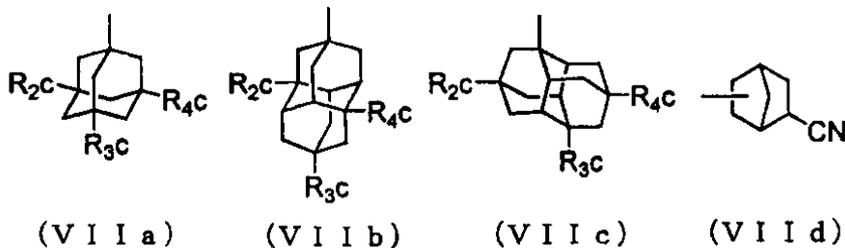
【0087】

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

【0088】

(A)成分の樹脂は一般式(AI)、(AII)に包含されない、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記式(VIIa)~(VIId)で表される部分構造が好ましい。

【化22】



【0089】

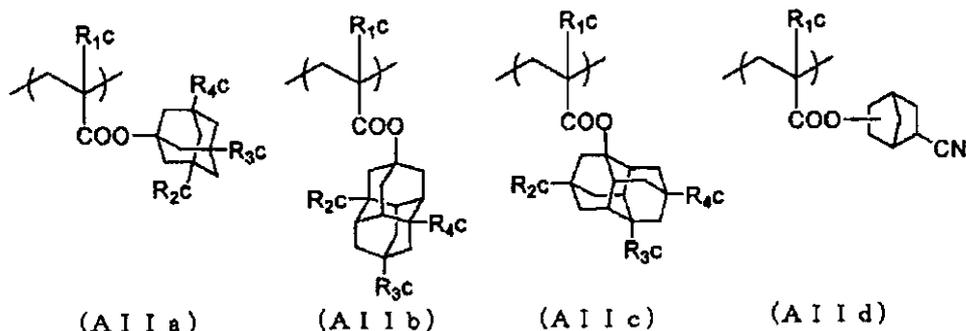
一般式(VIIa)~(VIIc)に於いて、

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

【0090】

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

【化23】



【0091】

一般式(AIIa)~(AIId)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。

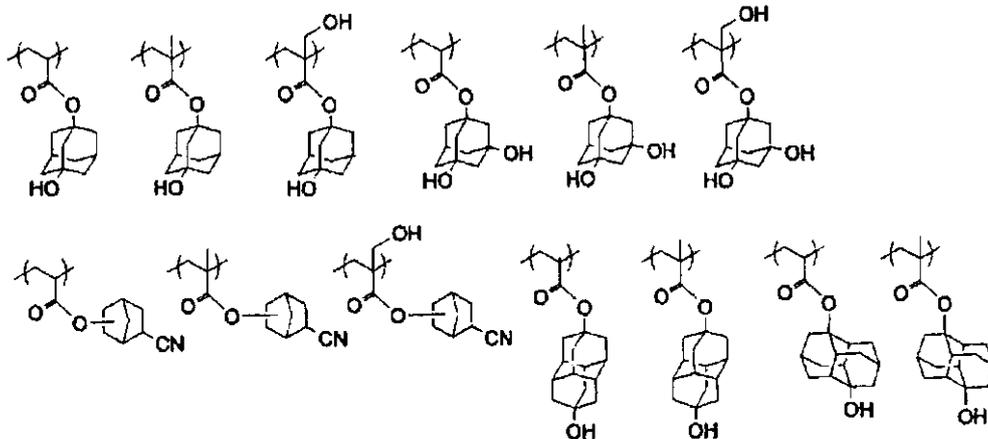
【0092】

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

【0093】

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

【化24】



10

20

【0094】

(A) 成分の樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰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返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰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返し単位である。

30

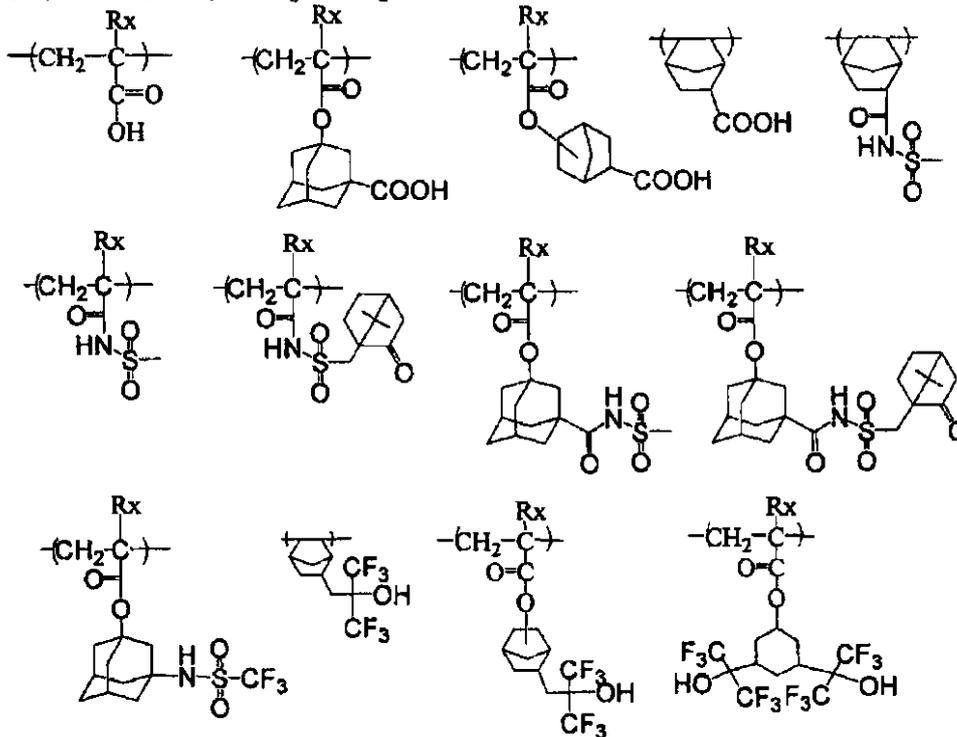
【0095】

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

40

アルカリ可溶性基を有する繰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。

【化 2 5】

(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OH)

10

20

【0096】

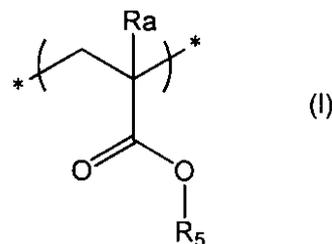
ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位として、更に好ましくは、ラクトン基、水酸基、シアノ基、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも2つを有する繰り返し単位であり、好ましくはシアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位である。特に好ましくは前記(LCI-4)のラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位である。

【0097】

(A)成分の樹脂は、更に、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(I)で表される繰り返し単位を含有していることが好ましい。

30

【化 2 6】



(I)

40

【0098】

一般式(I)中、R₅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として、例えば、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等が挙げられる。

【0099】

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3から12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル

50

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

【0100】

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

10

【0101】

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

20

【0102】

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。

【0103】

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

30

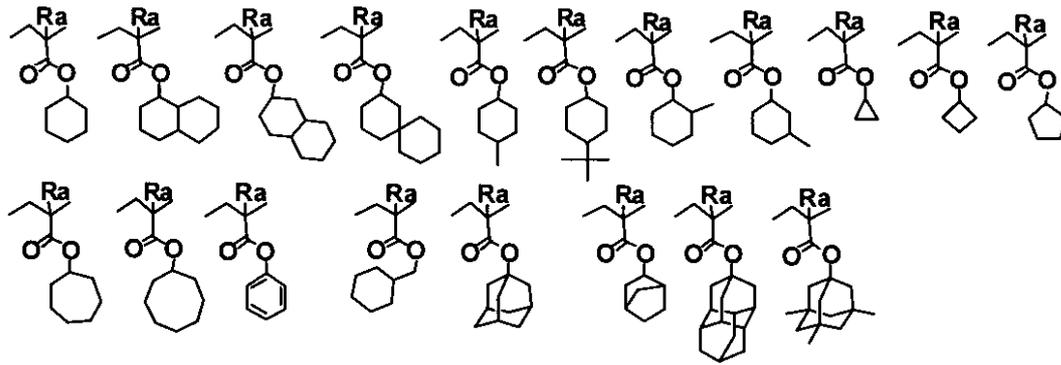
【0104】

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(1)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0～40モル%が好ましく、より好ましくは0～20モル%である。

40

一般式(1)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

【化 27】



10

【0105】

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

【0106】

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。

20

【0107】

これにより、(A)成分の樹脂に要求される性能、特に、

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

【0108】

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

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。

【0109】

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

40

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から(A)成分の樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0110】

また、樹脂(A)は、後述する樹脂(C)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。

【0111】

(A)成分の樹脂として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート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

50

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

【0112】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物に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、(A)成分の樹脂は、一般式(AI)で表される繰り返し単位の他に、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

10

【0113】

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。

20

【0114】

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

【0115】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、さらに好ましくは60~100である。

40

【0116】

(A)成分の樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~20,000、更により好ましくは3,000~15,000、特に好ましくは5,000~13,000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

50

なって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

【0117】

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

【0118】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物において、（A）成分の樹脂の組成物全体中の配合率は、全固形分中50～99質量%が好ましく、より好ましくは70～98質量%である。

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

【0119】

（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

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、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。

【0120】

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。

【0121】

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。

【0122】

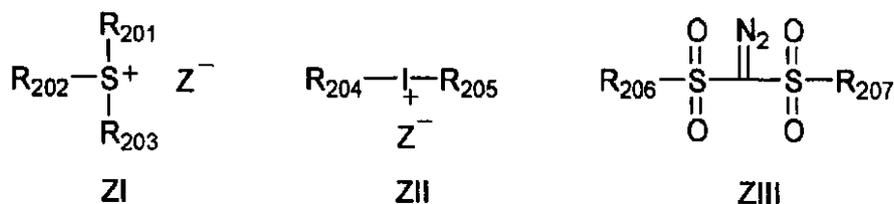
また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号明細書、独国特許第3914407号明細書、特開昭63-26653号公報、特開昭55-164824号公報、特開昭62-69263号公報、特開昭63-146038号公報、特開昭63-163452号公報、特開昭62-153853号公報、特開昭63-146029号公報等に記載の化合物を用いることができる。

【0123】

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

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。

【化28】



【0124】

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、

10

20

30

40

50

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。

【0125】

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。

【0126】

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。

10

【0127】

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

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

【0128】

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

20

【0129】

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。

【0130】

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

【0131】

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。

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにお

50

けると同様のアリアル基を挙げることができる。

【0132】

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

【0133】

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

10

【0134】

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。

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

20

【0135】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

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

30

【0136】

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。

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

40

【0137】

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。

化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも一つがアリアル基である、アリアルスルホニウム化合物、即ち、アリアルスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0138】

50

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。

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。

【0139】

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。

10

【0140】

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。

20

【0141】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

30

【0142】

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。

40

【0143】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0144】

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

【0145】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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1～1

50

0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。

【0146】

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。

【0147】

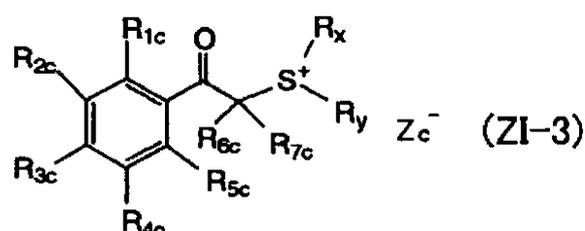
アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

【0148】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

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。

【化29】



【0149】

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。

【0150】

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。

【0151】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

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。

【0152】

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

【0153】

10

20

30

40

50

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0154】

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。

10

【0155】

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。

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。

【0156】

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。

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。

20

【0157】

一般式(ZII)、(ZIII)中、

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

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

30

【0158】

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

40

【0159】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

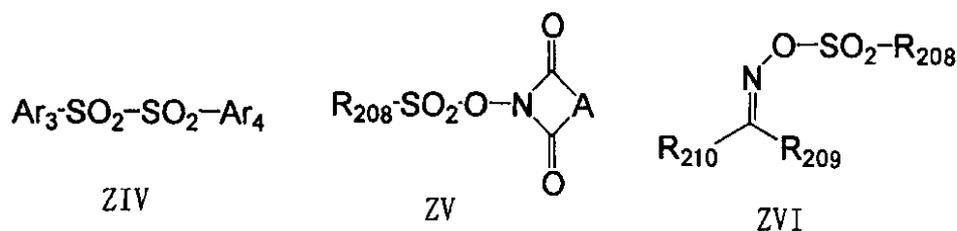
【0160】

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。

50

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

【化30】



10

【0161】

一般式（ZIV）～（ZVI）中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリアル基を表す。

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0162】

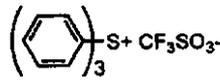
酸発生剤の内より好ましくは、一般式（ZI）～（ZIII）で表される化合物である。

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

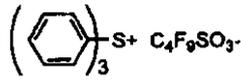
20

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

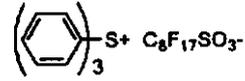
【化 3 1】



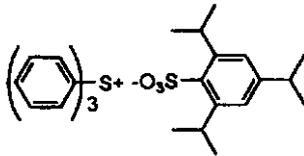
(z1)



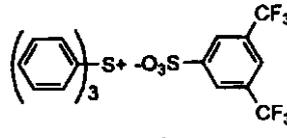
(z2)



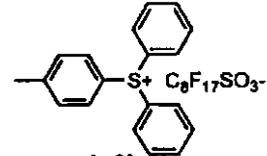
(z3)



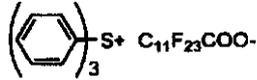
(z4)



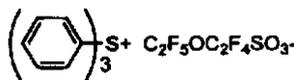
(z5)



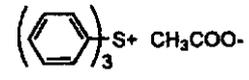
(z6)



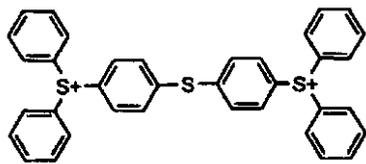
(z7)



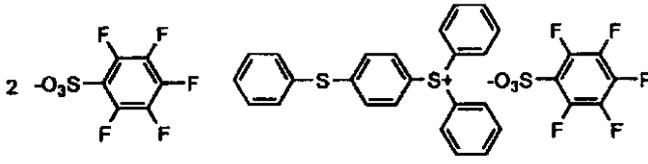
(z8)



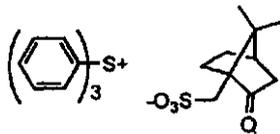
(z9)



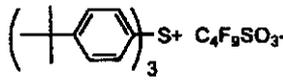
(z10)



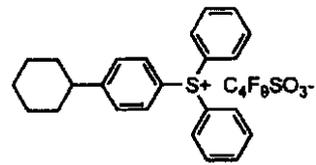
(z11)



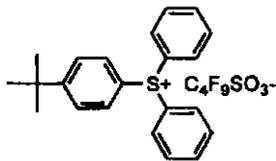
(z12)



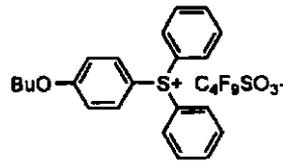
(z13)



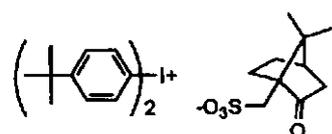
(z14)



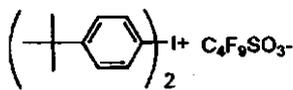
(z15)



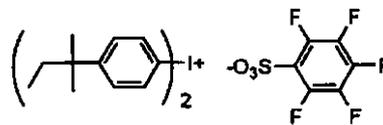
(z16)



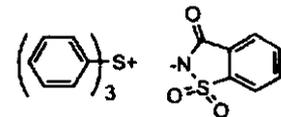
(z17)



(z18)



(z19)



(z20)

10

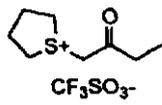
20

30

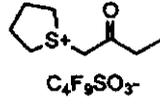
40

【 0 1 6 3 】

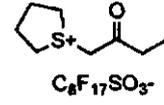
【化 3 2】



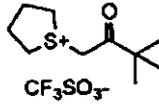
(z21)



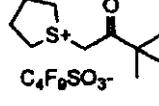
(z22)



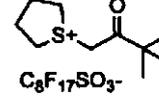
(z23)



(z24)

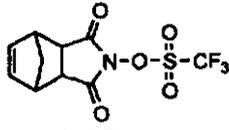


(z25)

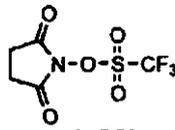


(z26)

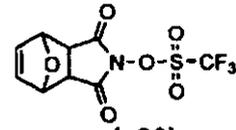
10



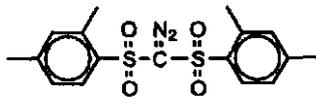
(z27)



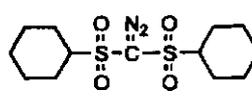
(z28)



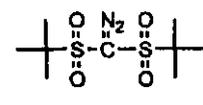
(z29)



(z30)

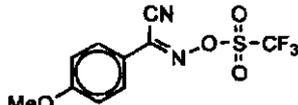


(z31)

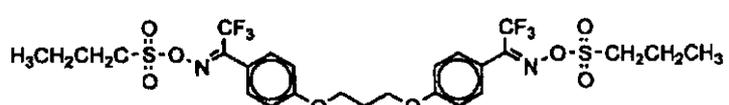


(z32)

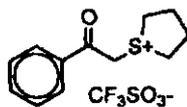
20



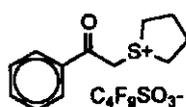
(z33)



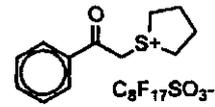
(z34)



(z35)

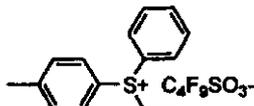


(z36)

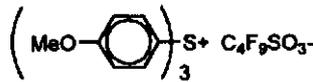


(z37)

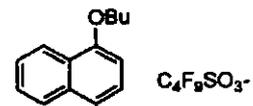
30



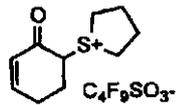
(z38)



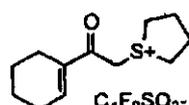
(z39)



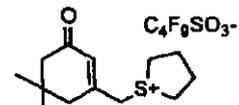
(z40)



(z41)



(z42)

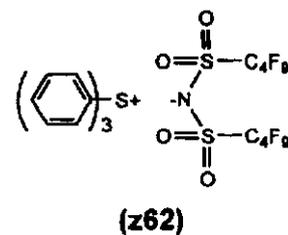
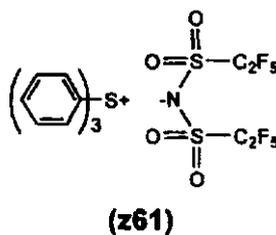
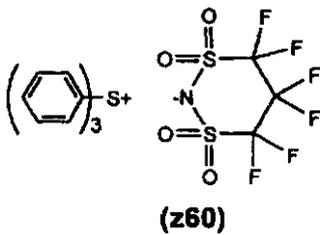
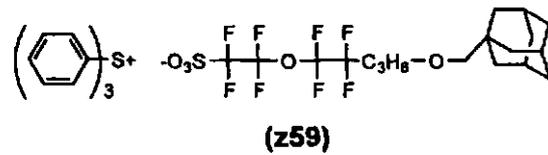
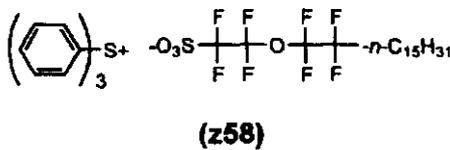
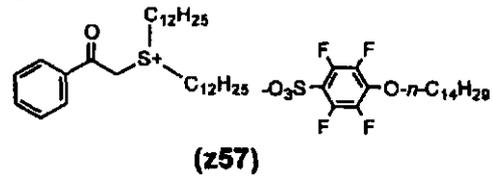
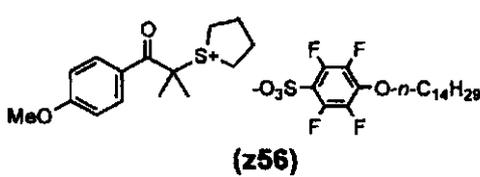
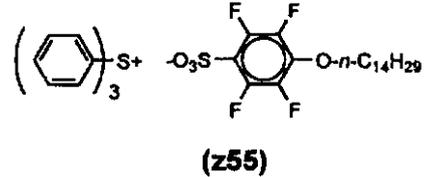
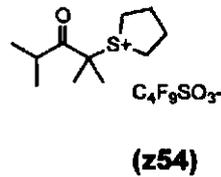
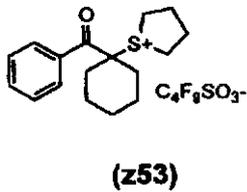
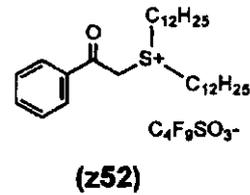
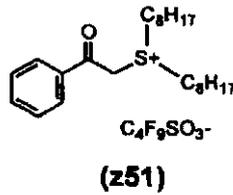
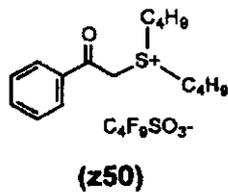
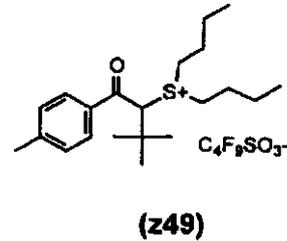
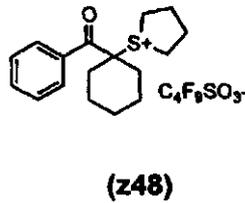
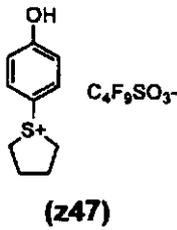
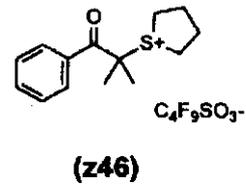
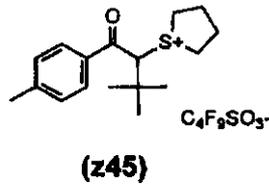
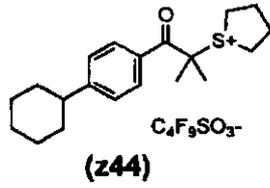


(z43)

40

【 0 1 6 4 】

【化 3 3】



10

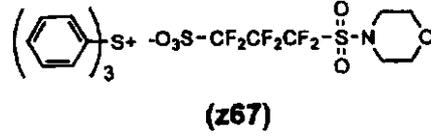
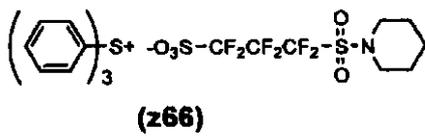
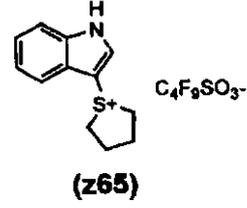
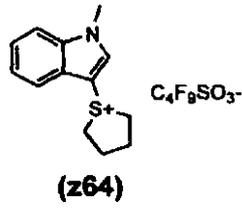
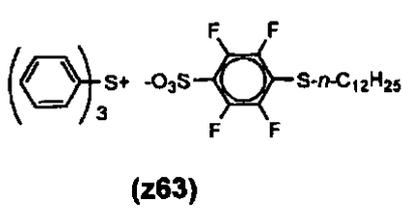
20

30

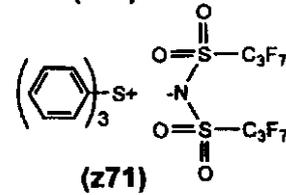
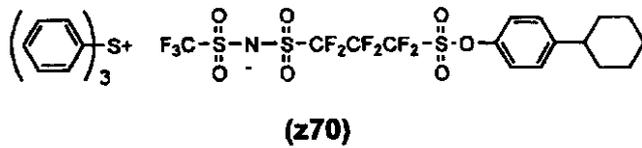
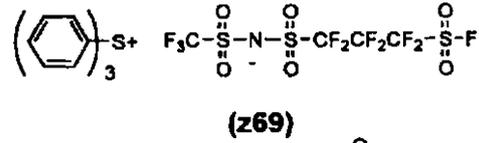
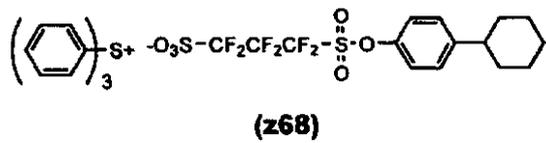
40

【 0 1 6 5 】

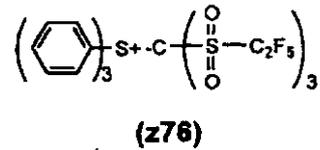
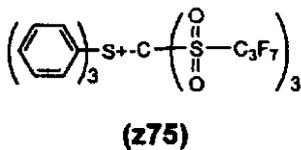
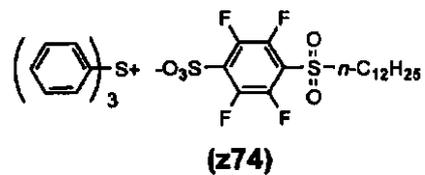
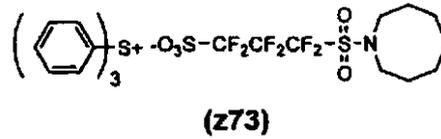
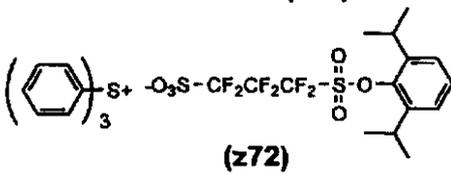
【化 3 4】



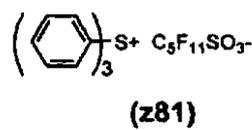
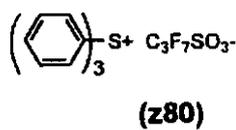
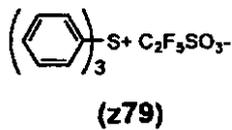
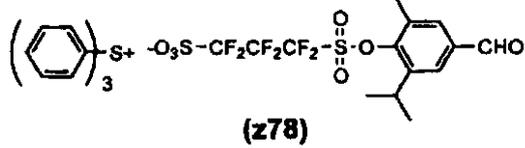
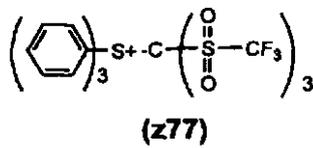
10



20



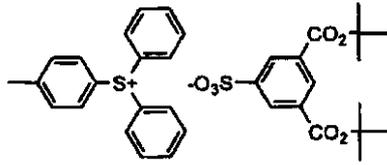
30



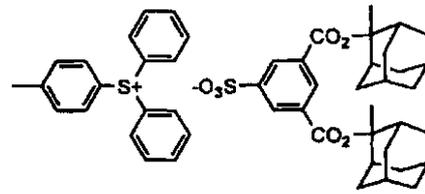
40

【 0 1 6 6 】

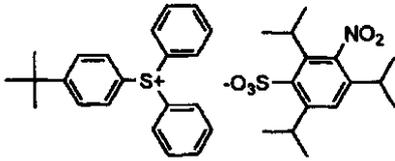
【化 3 5】



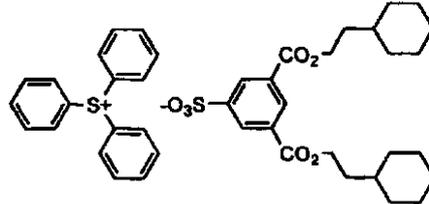
(z82)



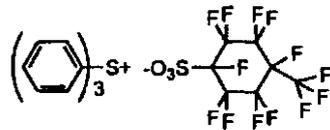
(z83)



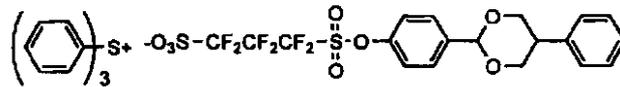
(z84)



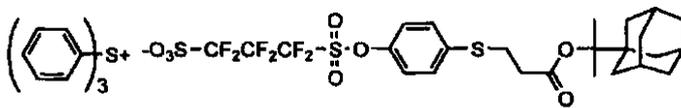
(z85)



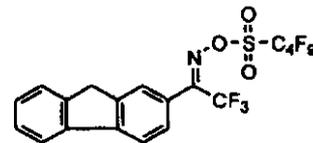
(z86)



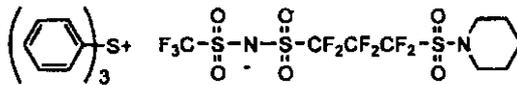
(z87)



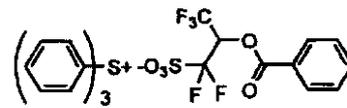
(z88)



(z89)



(z90)



(z91)

【 0 1 6 7 】

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。

酸発生剤の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【 0 1 6 8 】

(C) フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(c)を2以上含有する樹脂

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(c)を2以上含有してなる樹脂(C)を含有する。これにより、膜表面に樹脂(C)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、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。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。その含有率は、膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。樹脂(C)は前述のように界面に遍在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

10

20

30

40

50

【0169】

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。

【0170】

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追隨して、液浸液がウエハ上を動く必要があるので、動的な状態に於ける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。

10

【0171】

樹脂(c)として、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(c)を2以上混合することで、膜表面の疎水性(水追従性)が向上し、現像残渣(スカム)が低減する。

【0172】

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(c)(以下、「樹脂(c)」などともいう。)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。

樹脂(c)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ール基を有する樹脂であることが好ましい。

20

【0173】

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。

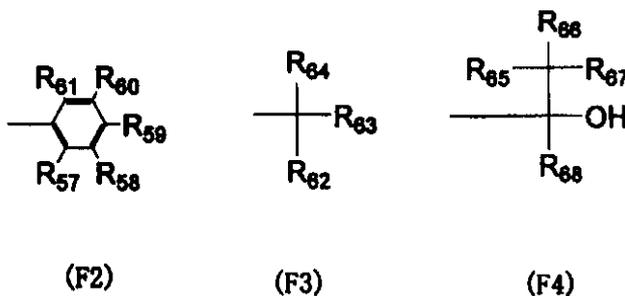
【0174】

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

30

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ール基として、好ましくは、下記一般式(F2)~(F4)で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【化36】



40

【0175】

一般式(F2)~(F4)中、

R₅₇~R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、直鎖もしくは分岐アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。但し、R₅₇~R₆₁、R₆₂~R₆₄およびR₆₅~R₆₈

50

のそれぞれにおいて、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。

【0176】

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。

10

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。

20

【0177】

一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、-C(CF₃)₂OH、-C(C₂F₅)₂OH、-C(CF₃)(CH₃)OH、-CH(CF₃)OH等が挙げられ、-C(CF₃)₂OHが好ましい。

【0178】

本発明において、一般式(F2)～(F4)で表される基は(メタ)アクリレート系繰り返し単位に含まれることが好ましい。

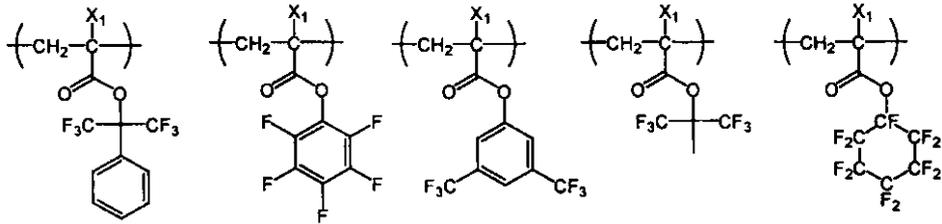
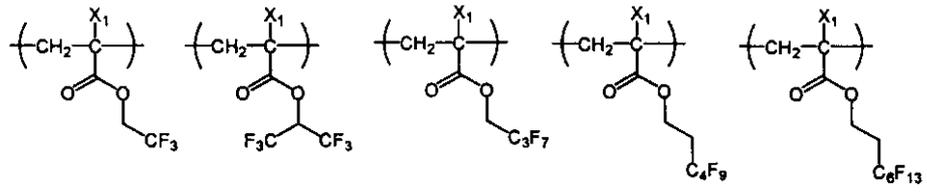
以下、フッ素原子を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、X₁は、水素原子、-CH₃、-F又は-CF₃を表す。

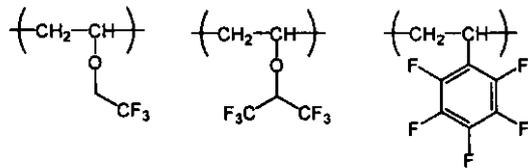
30

X₂は、-F又は-CF₃を表す。

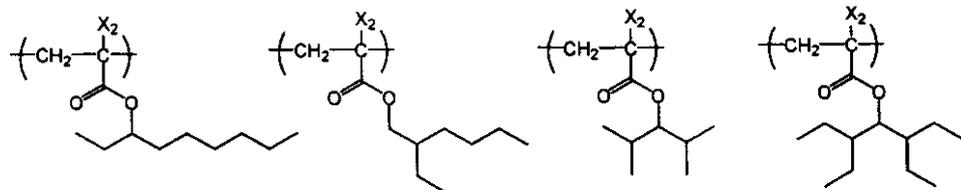
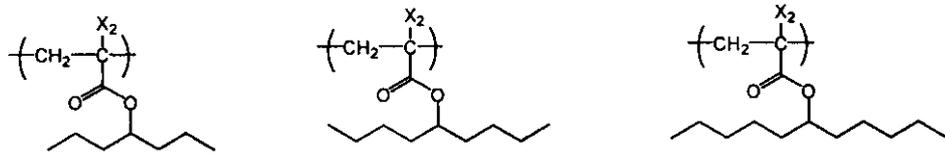
【化 3 7】



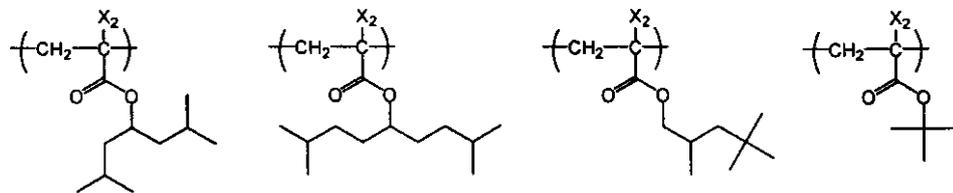
10



20

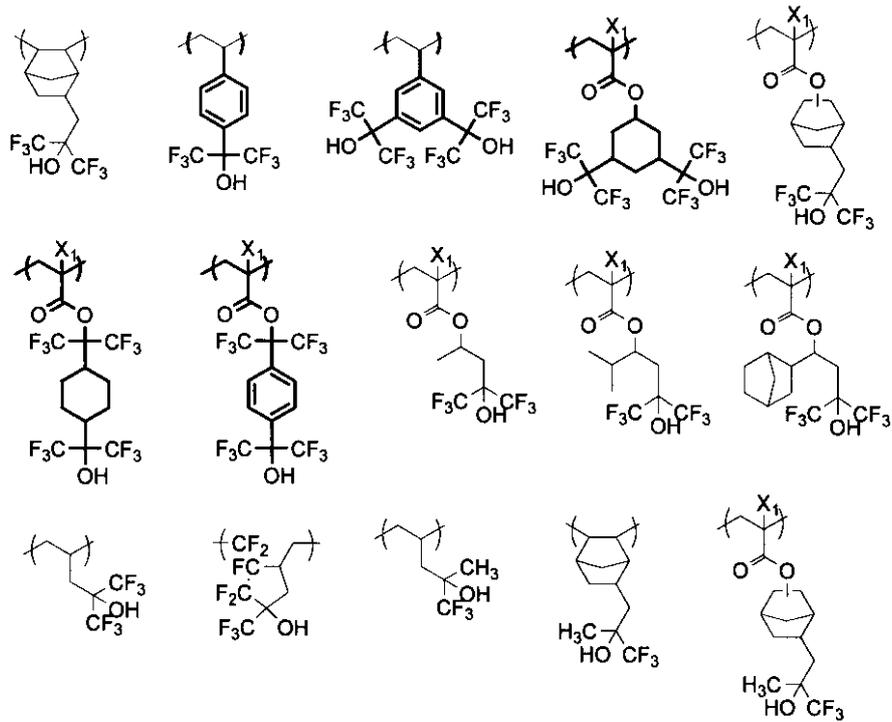


30



【 0 1 7 9 】

【化 3 8】



10

20

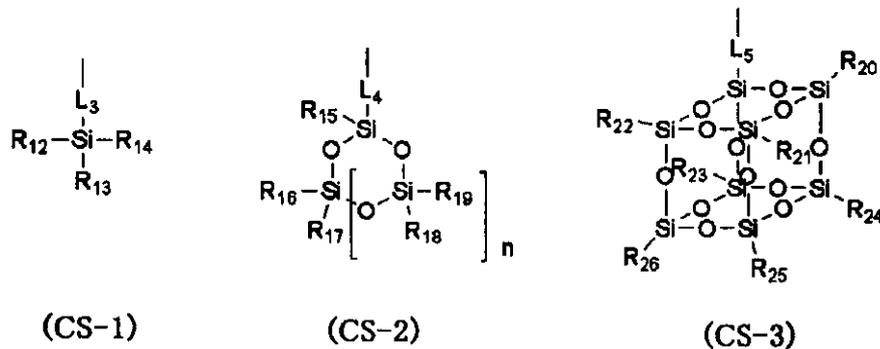
【0180】

樹脂(c)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。

【0181】

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。

【化 3 9】



30

【0182】

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。

40

【0183】

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、シクロアルキレン基、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、またはウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

nは、1~5の整数を表す。

【0184】

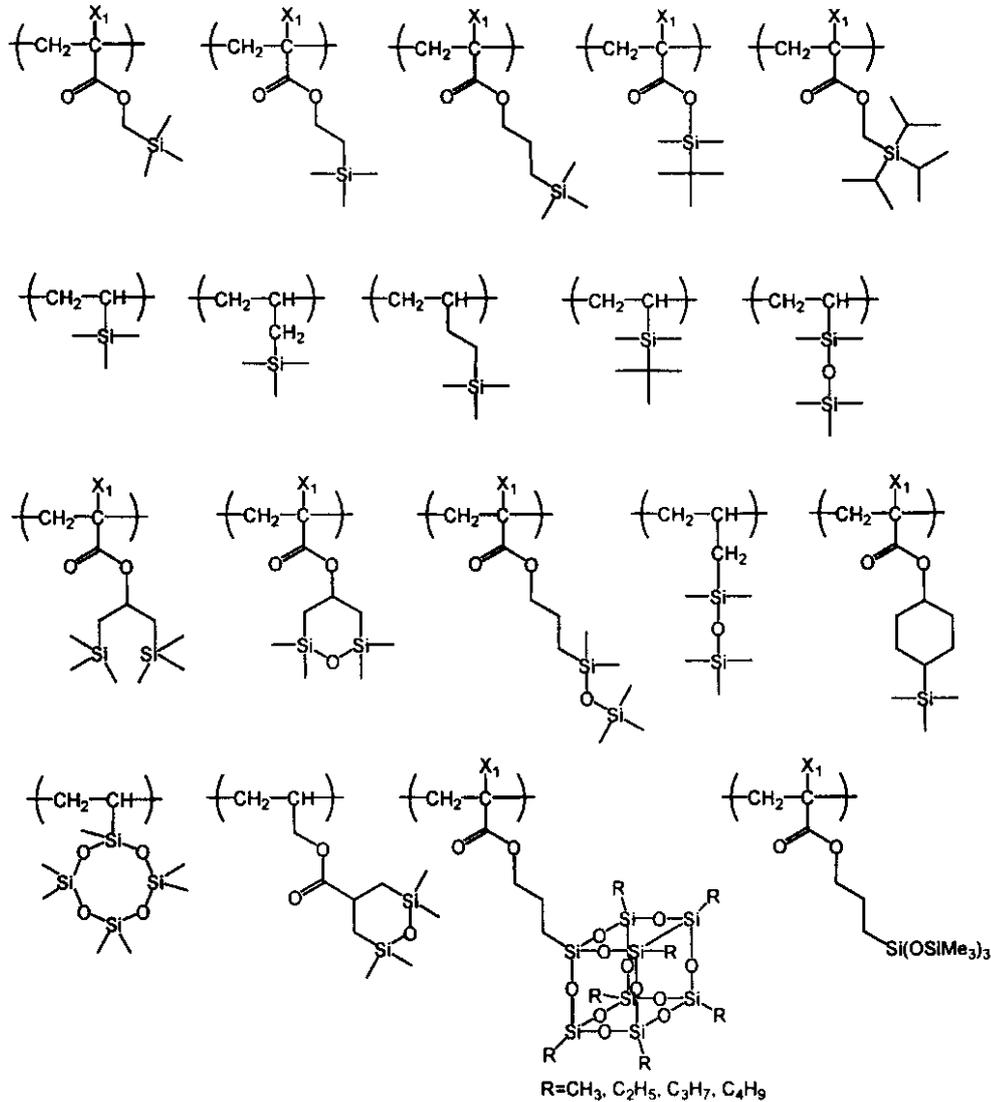
本発明において、一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基は(メタ)アクリレ

50

ート系繰り返し単位に含まれることが好ましい。

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

【化 40】



10

20

30

【0185】

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

(x) アルカリ可溶性基、

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

40

(z) 酸の作用により分解する基。

【0186】

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

50

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。

【0187】

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

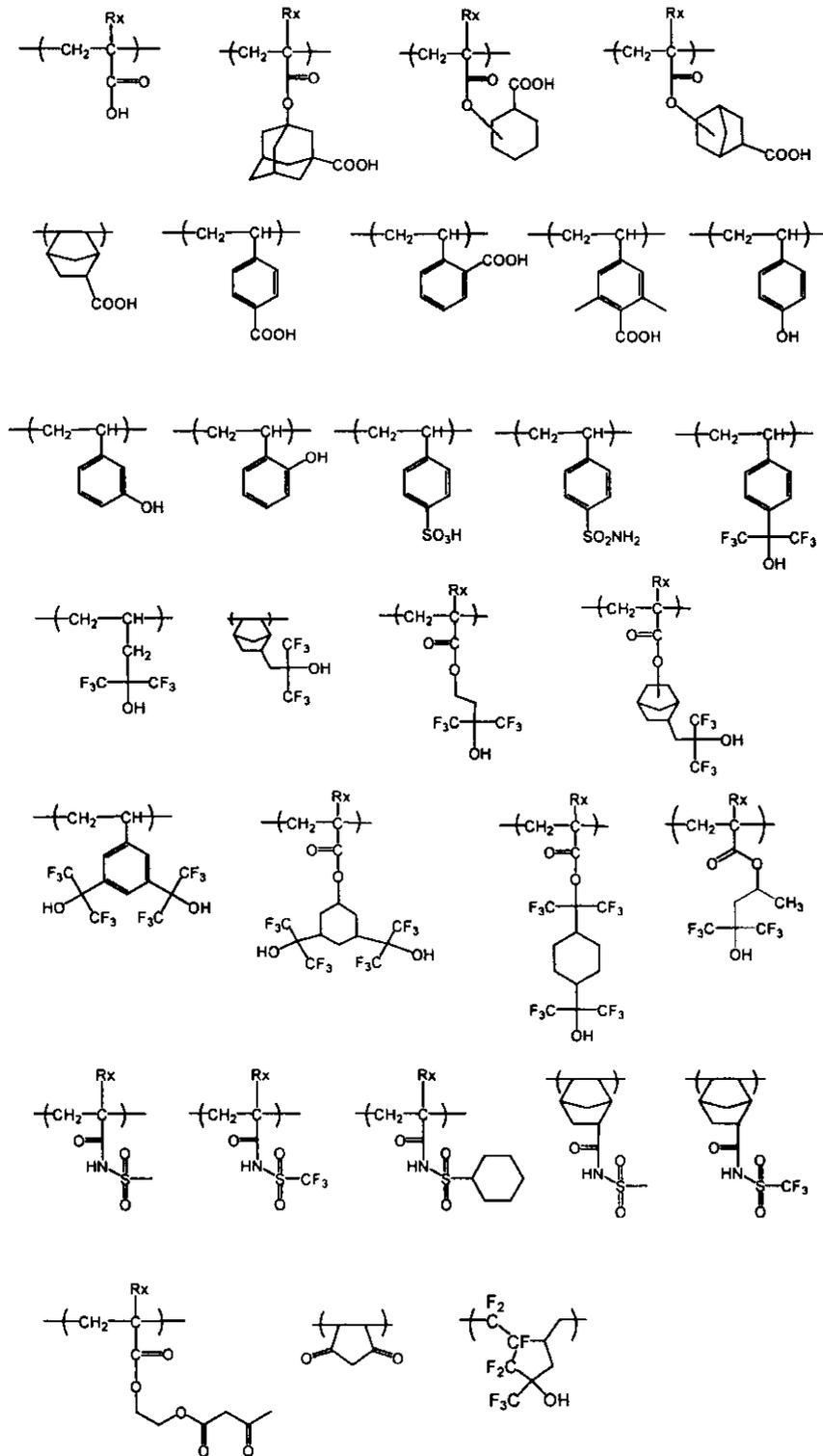
【0188】

アルカリ可溶性基（x）を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（c）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5～30mol%である。

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。

【化 4 1】

式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを表す。



【0189】

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

【0190】

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)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

10

20

30

40

50

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増大する基（ 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増大する基（ 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-鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

【0191】

アルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（ c ）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。

【0192】

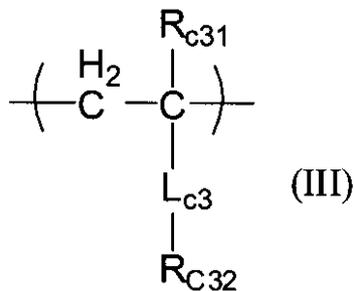
アルカリ現像液中での溶解度が増大する基（ y ）を有する繰り返し単位の具体例としては、（B）成分の樹脂で挙げたラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げる
10
ことができる。

【0193】

樹脂（ c ）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、（A）成分の樹脂で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。樹脂（ c ）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率は、樹脂（ c ）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。

樹脂（ c ）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

【化42】



30

【0194】

一般式（III）に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基、またはフッ素で置換されていてもよいアルキル基、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0195】

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

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。
40

【0196】

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

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。

【0197】

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

【0198】

L_{c3} の2価の連結基は、エステル基、アルキレン基（好ましくは炭素数1～5）、オキ
50

シ基、フェニレン基が好ましい。

【0199】

樹脂(c)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有率は、樹脂(c)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、樹脂(c)中の全繰り返し単位に対し、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。

【0200】

樹脂(c)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有率は、樹脂(c)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、樹脂(c)の全繰り返し単位に対し、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

【0201】

樹脂(c)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、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。

【0202】

樹脂(c)は、(A)成分の樹脂同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0~10質量%であることが好ましく、より好ましくは0~5質量%、0~1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない感活性光線性または感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は、1~3の範囲が好ましく、より好ましくは1~2、さらに好ましくは1~1.8、最も好ましくは1~1.5の範囲である。

20

【0203】

樹脂(c)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感活性光線性または感放射線性樹脂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

【0204】

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

【0205】

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濾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

50

とで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒（貧溶媒）を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

【0206】

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。

10

【0207】

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。

【0208】

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。

20

【0209】

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。

【0210】

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。

30

【0211】

樹脂（C）に含有される2以上の樹脂（c）として、それぞれの樹脂の酸価（meq/g）が、1.5以上の樹脂（c2）、および1.5未満の樹脂（c1）を用いることが好ましく、さらに好ましくは酸価が1.8以上の樹脂（c2）、および1.1以下の樹脂（c1）を用いることが好ましく、より好ましくは、酸価が2.0以上の樹脂（c2）、および0.5以下の樹脂（c1）である。それぞれの樹脂の酸価（meq/g）の差が0.7以上であることが好ましく、1.0以上であることがさらに好ましい。なお、樹脂（C）に含有される樹脂（c）が3以上ある場合は、それらの中で最も高い酸価と最も低い酸価により、算出するものとする。

40

樹脂（c）における酸価は、例えば4種のモノマーからなる樹脂の場合には、以下の式により算出される。酸価とは、ポリマー1gを中和するのに必要な水酸化カリウム量（mmol）を表わす。

酸価 = 酸基ユニットモル比 × ユニット内酸基数 / { (第1のモノマー分子量 × 組成モル比) + (第2モノマー分子量 × 組成モル比) + (第3モノマー分子量 × 組成モル比) + (第4モノマー分子量 × 組成モル比) } × 1000

ここで、酸価が0とは酸基を有さないことであり、この場合、樹脂（c）はアルカリ現

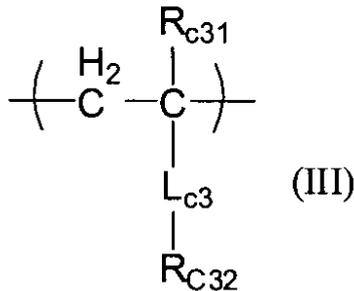
50

像液に不溶となる。

【0212】

アルカリ現像液に不溶な樹脂(c)としては、上述した一般式(III)で表される繰り返し単位が挙げられ、より具体的な一態様として、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化43】

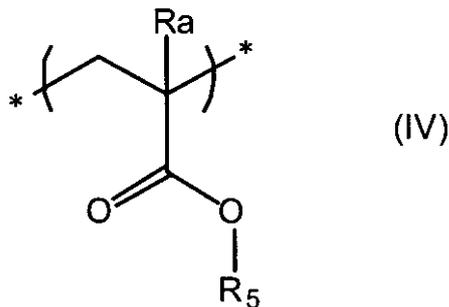


10

【0213】

式中、 R_{c31} 、 R_{c32} 、 L_{c3} は、上述したものと同義である。

【化44】



20

【0214】

一般式(IV)中、 R_5 、 R_a は、樹脂(A)の一般式(I)におけるものと同義である。

30

【0215】

樹脂(c)における酸基としては、前掲の一般式(F2)~(F4)で表される基、(y)アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基)が挙げられるが、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、ラクトン構造を有する基が好ましい。

【0216】

樹脂(c)における酸価は、前述の式の通り、モノマーの分子量、組成モル比によって適宜、調節することが出来る。したがって、樹脂(c1)は酸基を有する繰り返し単位に、一般式(III)や一般式(IV)で表される繰り返し単位を共重合させるなどにより、得ることが出来る。

40

【0217】

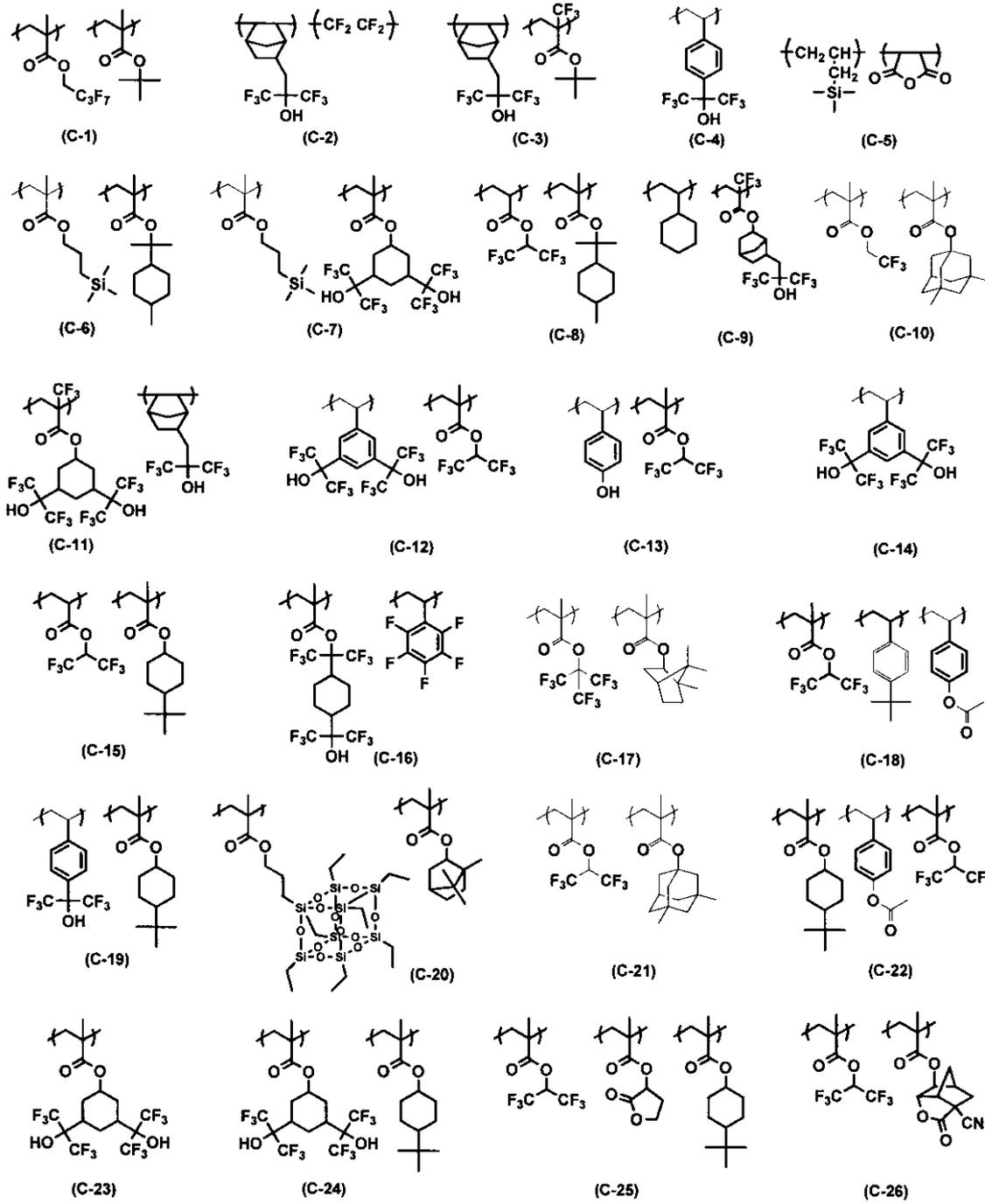
樹脂(c1)の酸基量としては、30モル%未満が好ましく、10モル%未満がより好ましい。最も好ましくは5モル%未満である。樹脂(c2)の酸基量として、30モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましい。最も好ましくは70モル%以上である。

【0218】

以下に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(c)の具体例を示す。また、後掲の表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(Mw)、分散度(Mw/Mn)を示す。

50

【化 4 5】



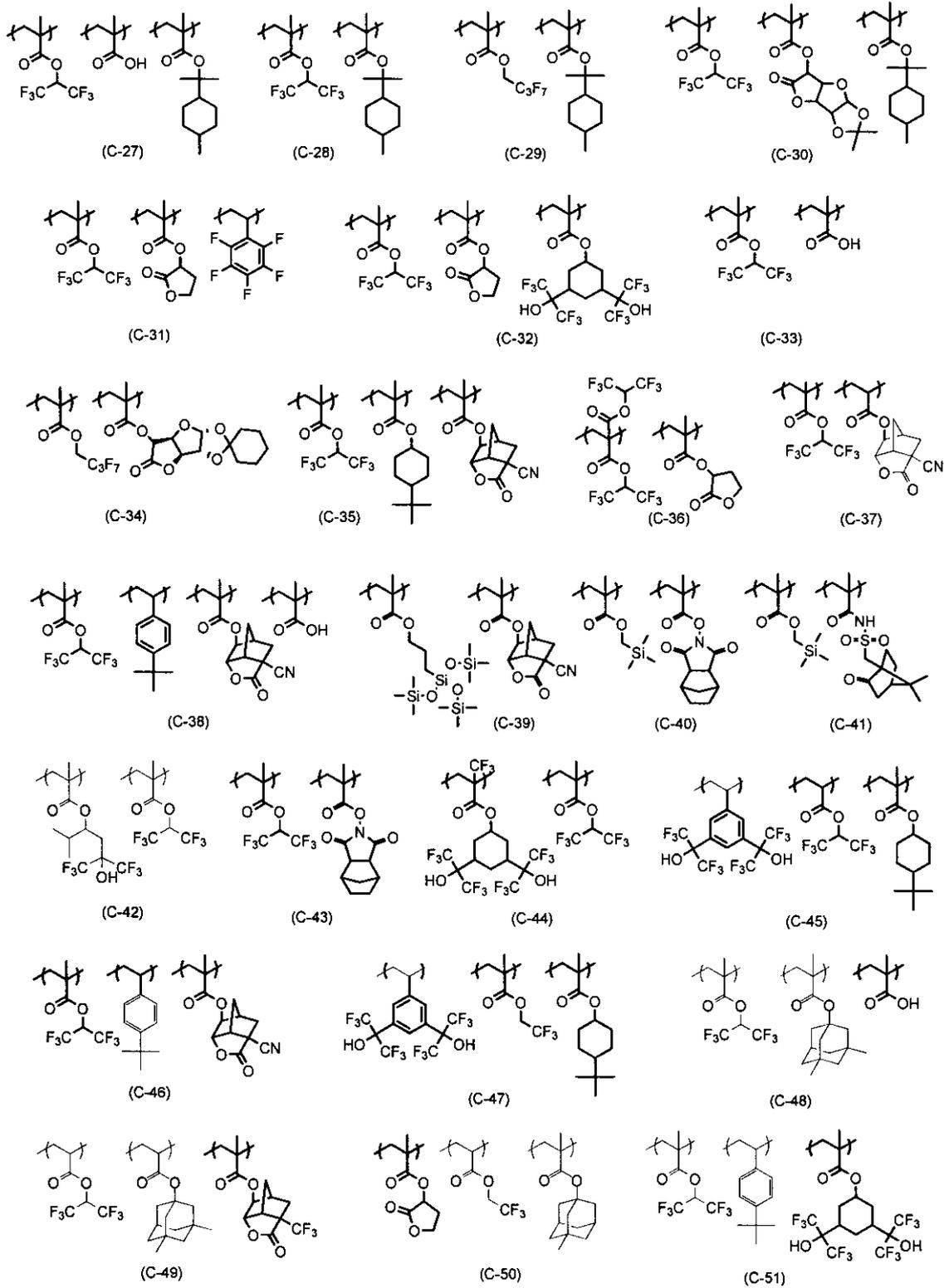
10

20

30

【 0 2 1 9 】

【化 4 6】



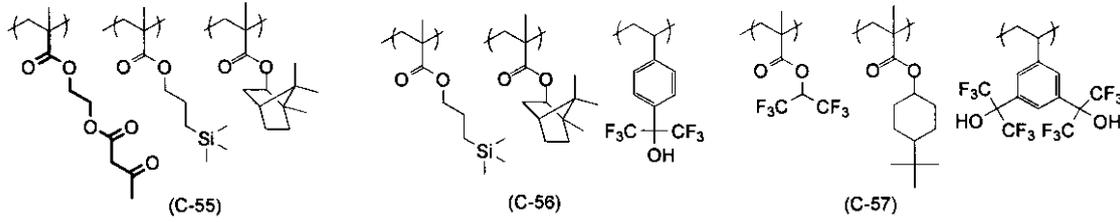
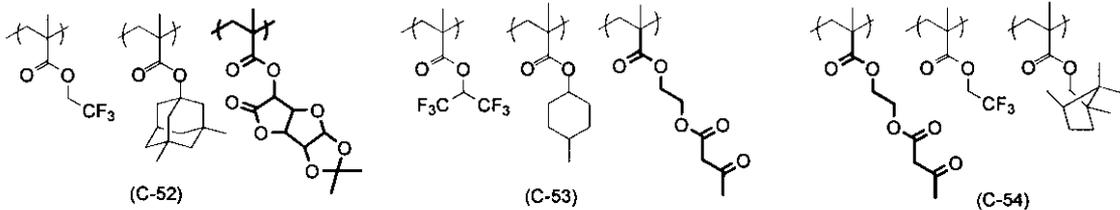
10

20

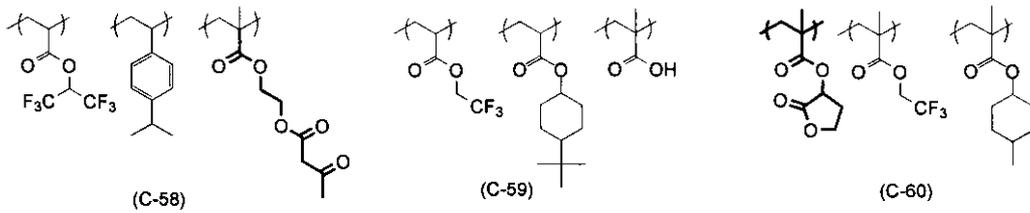
30

40

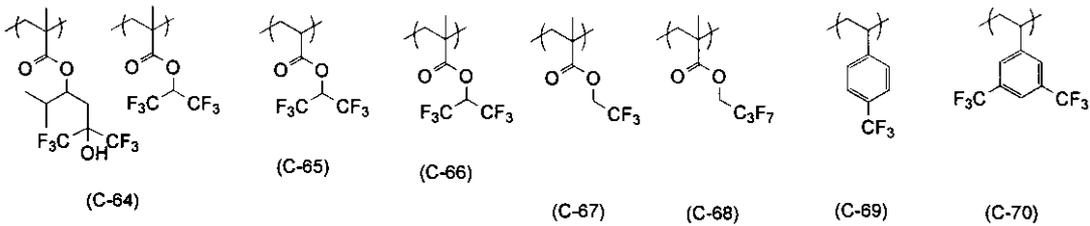
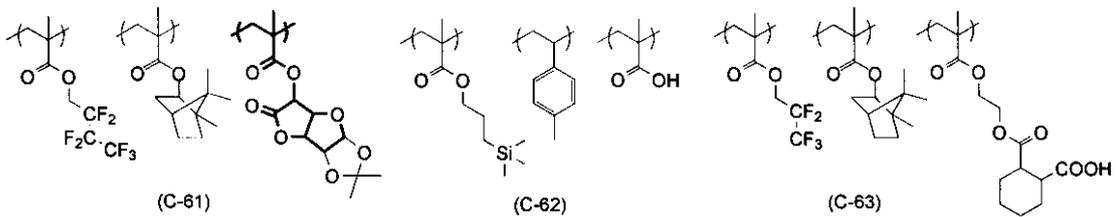
【化 4 7】



10



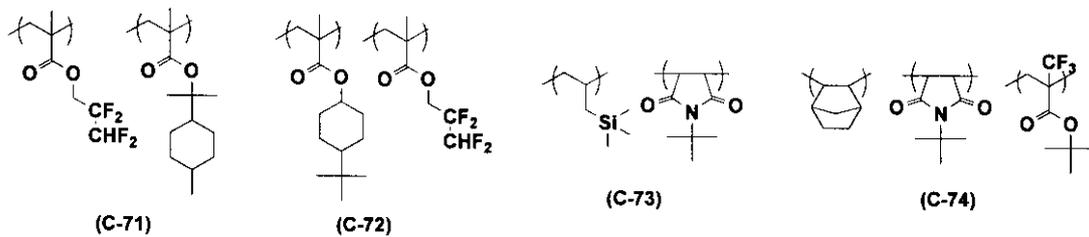
20



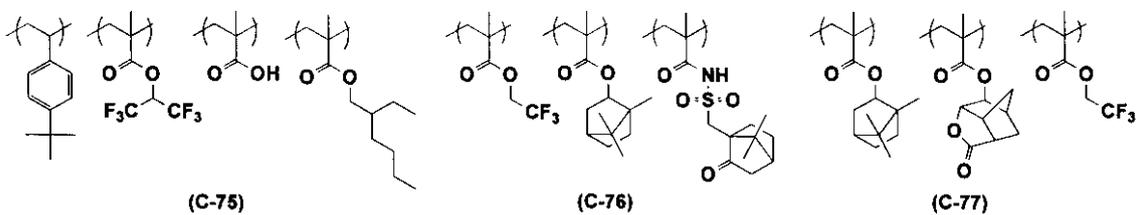
30

【 0 2 2 1】

【化 4 8】



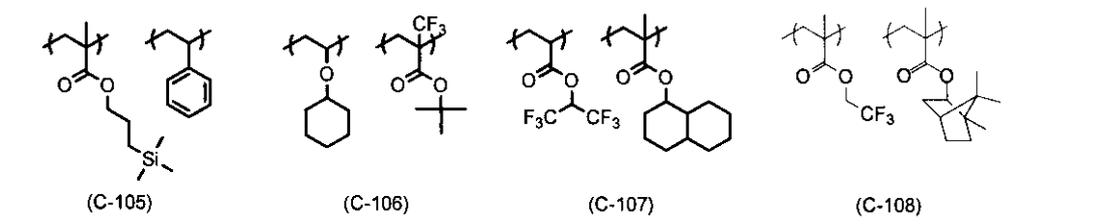
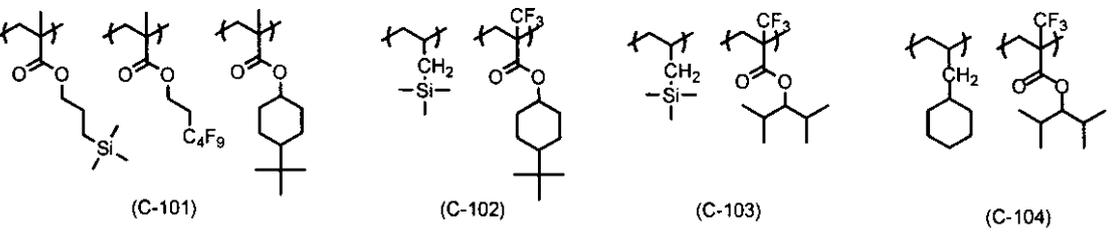
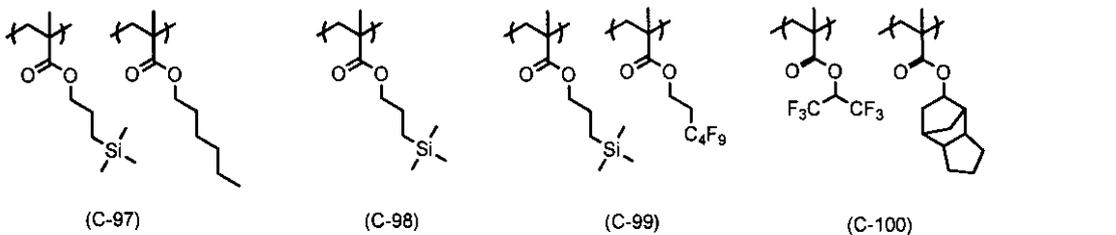
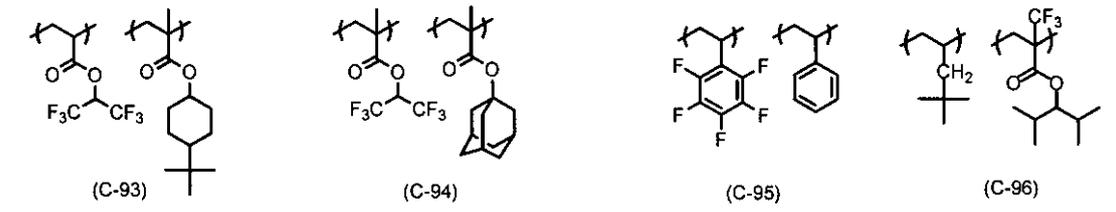
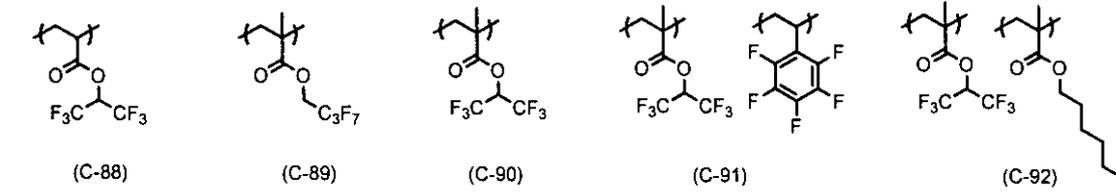
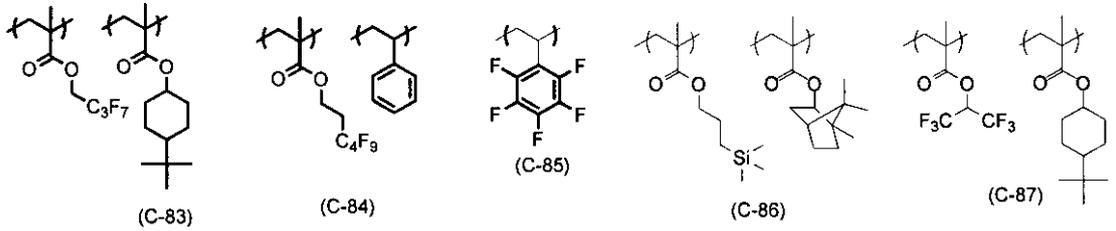
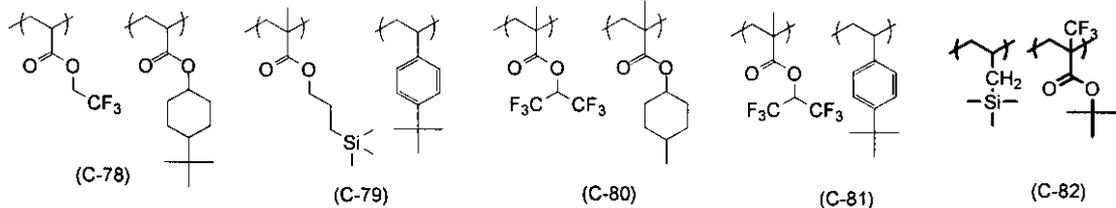
40



【 0 2 2 2】

50

【化 4 9】



10

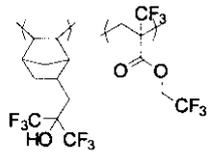
20

30

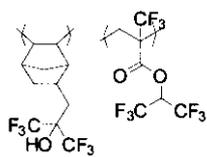
40

【 0 2 2 3 】

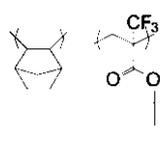
【化 5 0】



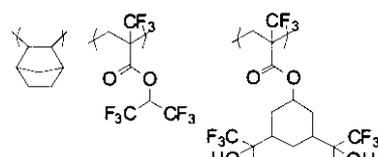
(C-109)



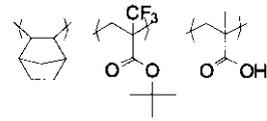
(C-110)



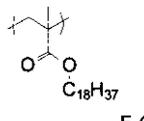
(C-111)



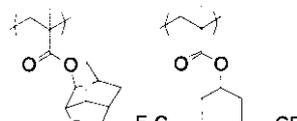
(C-112)



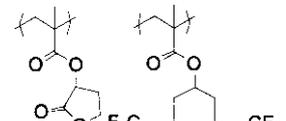
(C-113)



(C-114)

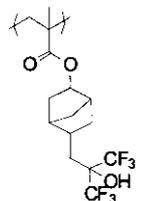


(C-115)

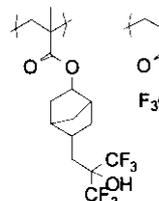


(C-116)

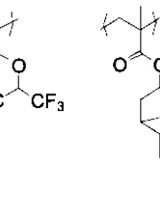
10



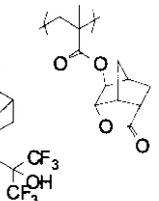
(C-117)



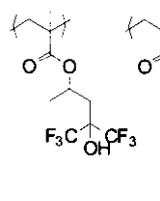
(C-118)



(C-119)

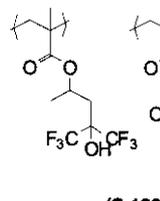


(C-120)

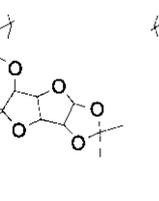


(C-121)

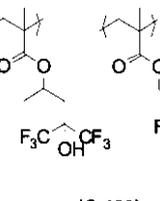
20



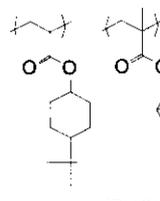
(C-122)



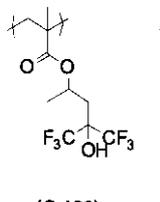
(C-123)



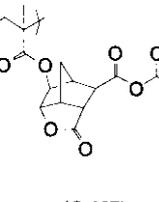
(C-124)



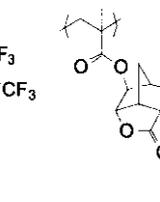
(C-125)



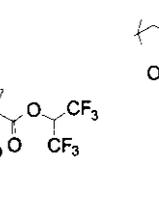
(C-126)



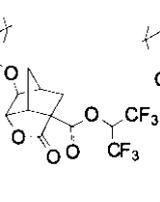
(C-127)



(C-128)

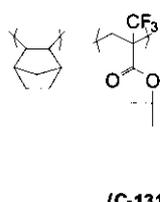


(C-129)

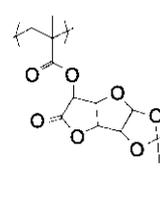


(C-130)

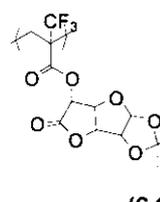
30



(C-131)



(C-132)



(C-133)

40

【 0 2 2 4 】

【表 1 - 1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-1	50/50	6000	1.5	C-55	30/30/40	6500	1.3
C-2	50/50	7500	1.4	C-56	40/30/30	8000	1.5
C-3	50/50	6000	1.4	C-57	40/40/20	6000	1.3
C-4	100	9000	1.5	C-58	50/20/30	9500	1.5
C-5	50/50	6000	1.4	C-59	45/40/15	7000	1.3
C-6	40/60	8000	1.4	C-60	30/50/20	8000	1.3
C-7	60/40	6000	1.4	C-61	40/40/20	6500	1.4
C-8	50/50	6500	1.4	C-62	50/30/20	8000	1.5
C-9	50/50	8000	1.4	C-63	35/25/40	10000	1.5
C-10	50/50	6500	1.4	C-64	50/50	8000	1.5
C-11	50/50	10000	1.6	C-65	100	5000	1.3
C-12	40/60	7500	1.4	C-66	100	6000	1.3
C-13	40/60	6500	1.4	C-67	100	4500	1.3
C-14	100	8500	1.4	C-68	100	5000	1.5
C-15	40/60	7000	1.4	C-69	100	5000	1.5
C-16	60/40	7500	1.4	C-70	100	5500	1.4
C-17	40/60	6000	1.4	C-71	50/50	9000	1.5
C-18	50/30/20	5000	1.4	C-72	80/20	9000	1.5
C-19	40/60	8500	1.5	C-73	50/50	6500	1.4
C-20	40/60	5500	1.4	C-74	50/25/25	6500	1.5
C-21	50/50	6000	1.4	C-75	46/50/2/2	4500	1.4
C-22	40/20/40	5500	1.4	C-76	40/40/20	5500	1.5
C-23	100	9500	1.5	C-77	50/30/20	6000	1.4
C-24	40/60	8500	1.4	C-78	60/40	8000	1.4
C-25	40/30/30	5000	1.4	C-79	50/50	7500	1.3
C-26	60/40	6000	1.4	C-80	50/50	8000	1.3
C-27	50/10/40	8000	1.5	C-81	50/50	7000	1.3
C-28	50/50	6000	1.4	C-82	50/50	8000	1.5
C-29	50/50	5000	1.4	C-83	60/40	6000	1.3
C-30	40/20/40	7000	1.4	C-84	70/30	8000	1.4
C-31	40/30/30	8000	1.5	C-85	100	8000	1.5
C-32	40/30/30	9500	1.5	C-86	50/50	9500	1.6
C-33	70/30	9000	1.4	C-87	50/50	7000	1.3
C-34	60/40	9500	1.5	C-88	100	6000	1.4
C-35	40/40/20	7500	1.4	C-89	100	8000	1.5
C-36	80/20	9000	1.5	C-90	100	7000	1.5
C-37	80/20	9000	1.5	C-91	50/50	6000	1.5
C-38	40/30/15/15	7000	1.4	C-92	70/30	6000	1.5
C-39	60/40	8500	1.4	C-93	50/50	4000	1.2
C-40	50/50	7500	1.4	C-94	60/40	6000	1.3
C-41	60/40	9000	1.5	C-95	80/20	8000	1.5
C-42	80/20	10000	1.5	C-96	50/50	6000	1.4
C-43	40/60	8500	1.4	C-97	80/20	7000	1.5
C-44	30/70	5500	1.4	C-98	100	5000	1.3
C-45	20/40/40	6500	1.4	C-99	50/50	4000	1.3
C-46	50/30/20	6500	1.4	C-100	50/50	6000	1.3
C-47	20/50/30	7000	1.4	C-101	30/30/40	6000	1.5
C-48	35/35/30	9000	1.5	C-102	50/50	8000	1.6
C-49	50/30/20	8000	1.4	C-103	50/50	7000	1.3
C-50	25/45/30	9000	1.5	C-104	50/50	6000	1.5
C-51	30/50/20	6000	1.4	C-105	60/40	4500	1.3
C-52	30/30/40	9500	1.5	C-106	50/50	7500	1.5
C-53	40/40/20	8000	1.5	C-107	60/40	8000	1.6
C-54	10/50/40	7000	1.4	C-108	60/40	6000	1.3

10

20

30

40

【表 1 - 2】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-109	50/50	4500	1.3
C-110	50/50	5000	1.4
C-111	50/50	3500	1.3
C-112	40/30/30	4500	1.4
C-113	50/45/5	5000	1.5
C-114	20/80	10000	1.5
C-115	30/70	9500	1.4
C-116	20/80	7500	1.3
C-117	100	5500	1.5
C-118	80/20	5000	1.3
C-119	70/30	8000	1.4
C-120	80/20	9500	1.4
C-121	80/20	7000	1.4
C-122	80/20	8500	1.5
C-123	80/20	5000	1.5
C-124	20/80	10000	1.5
C-125	100	10500	1.4
C-126	100	8000	1.5
C-127	100	8500	1.5
C-128	100	6000	1.4
C-129	90/10	8000	1.4
C-130	90/10	9500	1.5
C-131	40/40/20	5000	1.4
C-132	30/70	9000	1.6
C-133	50/50	4000	1.3

10

20

【0226】

(D) 溶剤

30

前記各成分を溶解させて感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を含有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

【0227】

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

40

【0228】

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

【0229】

50

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

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

【0230】

環状ラクトンとしては、例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -メチル- ϵ -ブチロラクトン、 γ -メチル- ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -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- ϵ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

10

【0231】

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

【0232】

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

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

30

【0233】

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

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

40

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

【0234】

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

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

50

、乳酸エチルが特に好ましい。

【0235】

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

10

【0236】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

【0237】

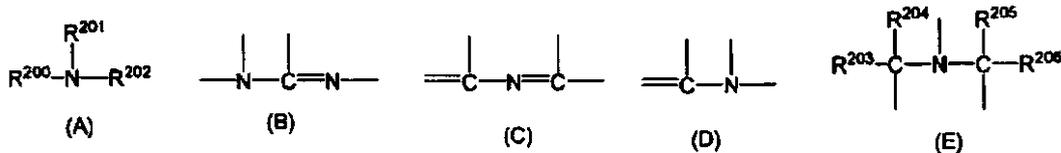
〔塩基性化合物〕

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、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。

20

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

【化51】



【0238】

30

一般式(A)及び(E)中、

R²⁰⁰、R²⁰¹及びR²⁰²は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~20)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)又はアリアル基(炭素数6~20)を表し、ここで、R²⁰¹とR²⁰²は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0239】

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵及びR²⁰⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1~20個のアルキル基を表す。

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

40

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

【0240】

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、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

50

【0241】

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

20

【0242】

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。

【0243】

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、オキシアリレン基が形成されていることが好ましい。オキシアリレン基の数は、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。オキシアリ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

【0244】

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、オキシアリレン基が形成されていることが好ましい。オキシアリレン基の数は、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。オキシアリ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。

40

50

【0245】

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

10

【0246】

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、アラキル基、アシロキシ基、アリーロキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2~6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1~5の範囲で何れであってもよい。

20

【0247】

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。

30

【0248】

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、シクロアルキル基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、シクロアルキル基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、シクロアルキル基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。

40

【0249】

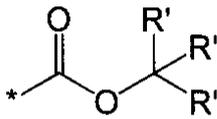
スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3~9個、さらに好ましくは4~6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくは-CH₂CH₂CH₂O-が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

また、塩基性化合物は、窒素原子上にカルバメート基を有してもよい。カルバメート基

50

としては、下記一般式で表すことができる。

【化 5 2】



(d-1)

【 0 2 5 0】

一般式 (d-1) において、

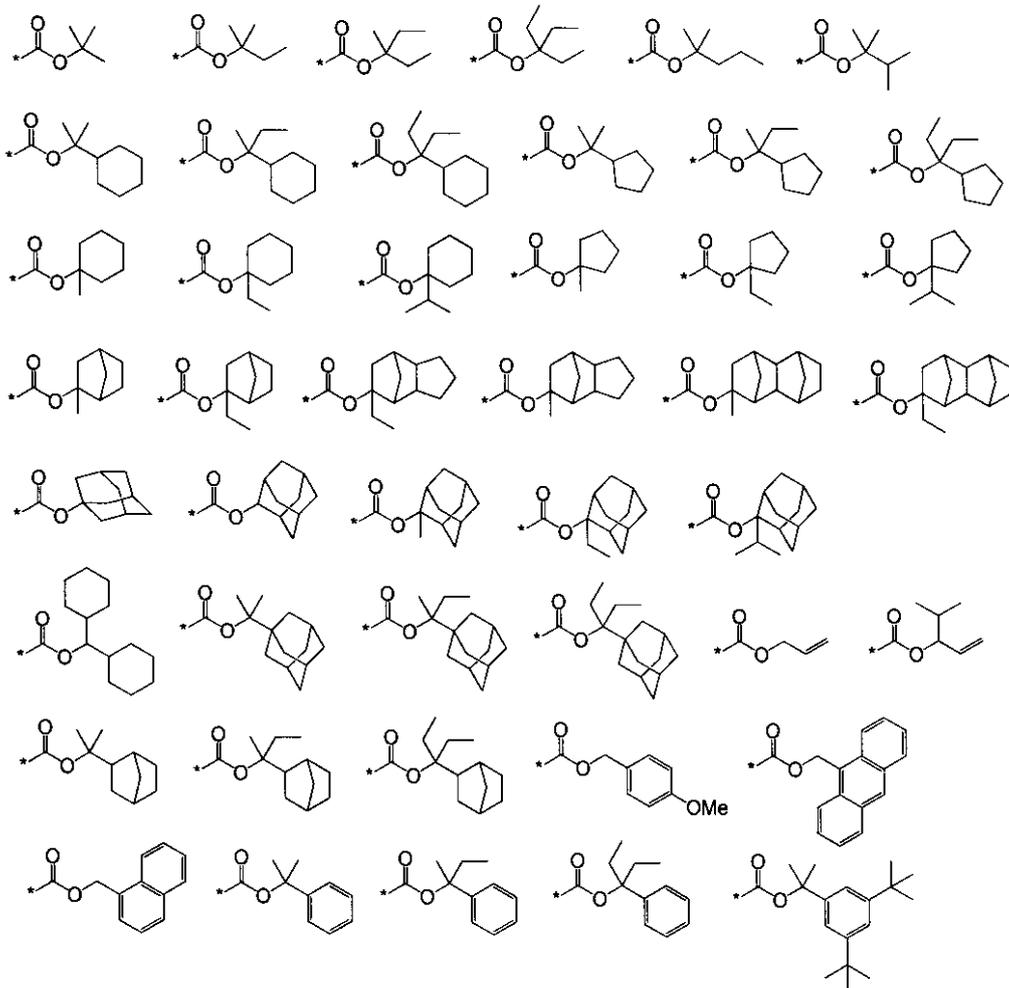
R' は、それぞれ独立に水素原子、直鎖状、または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルコキシアルキル基を表す。R' は相互に結合して環を形成していてもよい。

R' として好ましくは、直鎖状、または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

* は窒素原子との結合部位を示す。

具体的な構造を以下に示す。

【化 5 3】

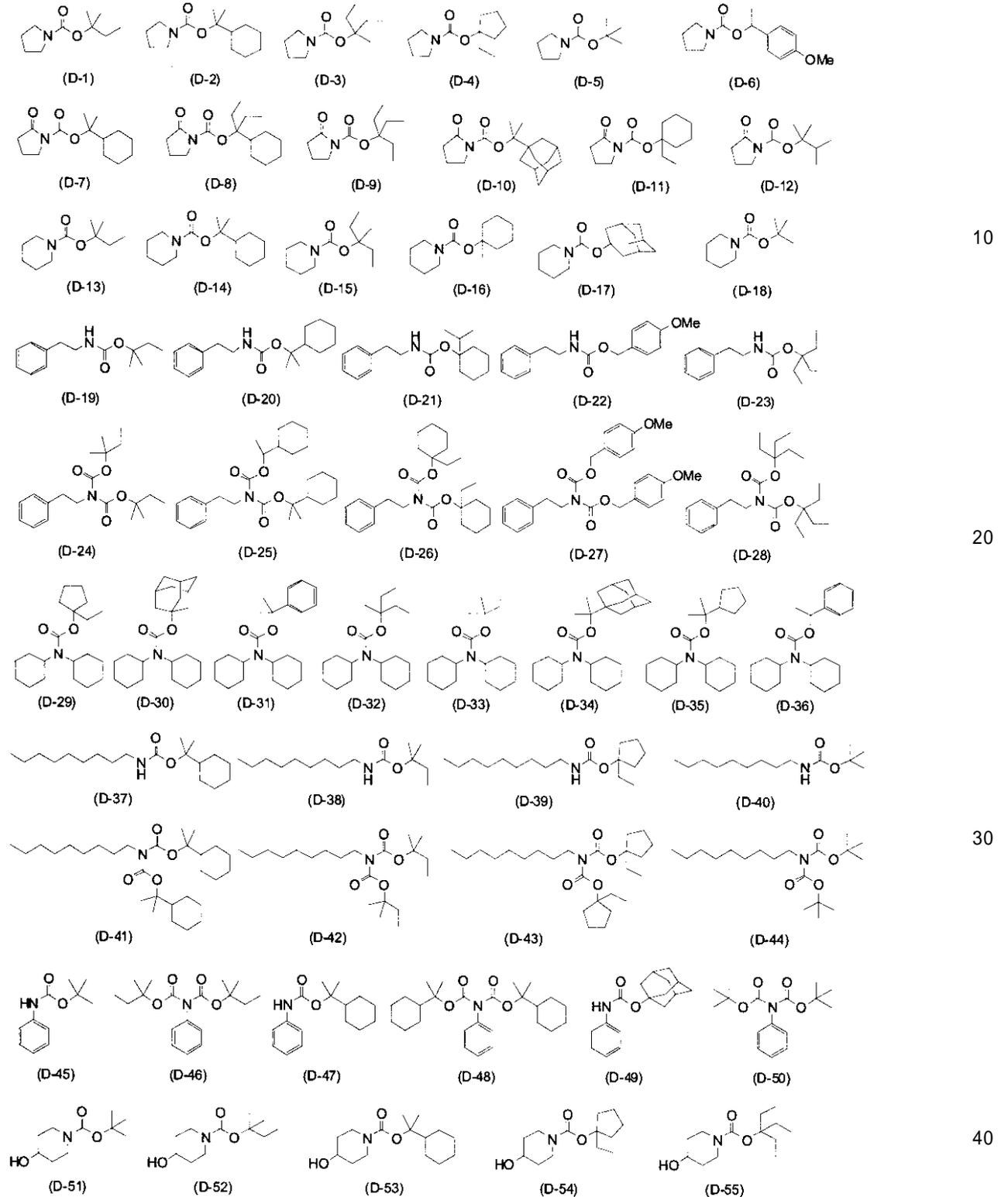


【 0 2 5 1】

前記塩基性化合物と一般式 (d-1) で表わされる構造を任意に組み合わせることで構成される。

本発明におけるカルバメート基を有する塩基性化合物として、特に好ましい化合物 (D) を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化 5 4】



【0252】

上述した塩基性化合物は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0253】

塩基性化合物の使用量は、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

【0254】

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。

【0255】

〔界面活性剤〕

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、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。

10

【0256】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂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パターンを与えることが可能となる。

【0257】

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。

20

【0258】

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(セイメケミカル(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。

30

【0259】

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。

40

【0260】

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、

50

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。

【0261】

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

10

【0262】

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

20

30

【0263】

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。

界面活性剤の使用量は、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物全量(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。

【0264】

〔カルボン酸オニウム塩〕

本発明における感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。更に、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。

40

【0265】

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

50

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。

【0266】

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。

【0267】

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。

10

【0268】

〔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〕

本発明における感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する、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）を含有してもよい。溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、(A)成分の樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

20

【0269】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を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。

【0270】

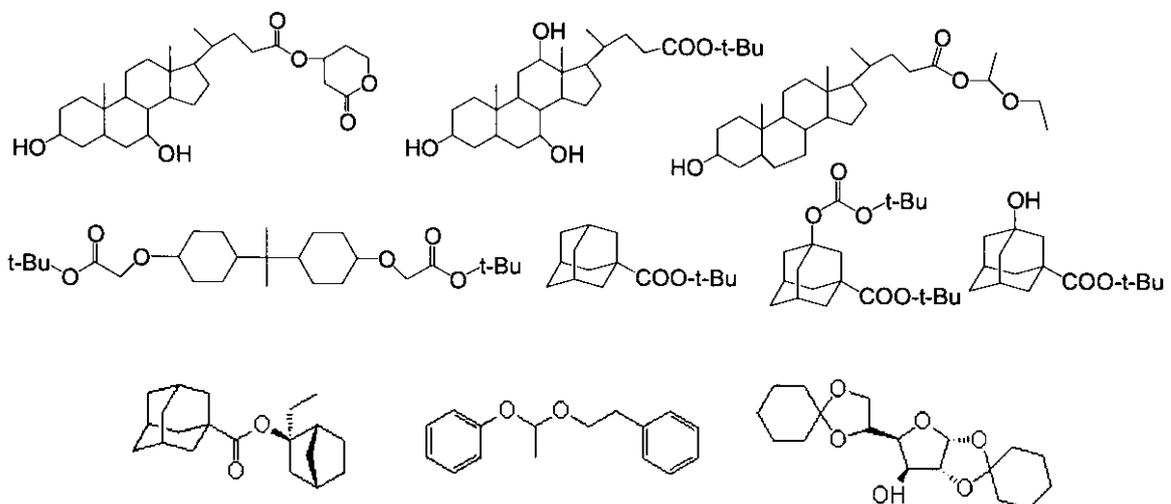
本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300~3000、更に好ましくは500~2500である。

溶解阻止化合物の添加量は、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の全固形分に対し、好ましくは2~50質量%であり、より好ましくは3~30質量%、更に好ましくは5~10質量%である。

30

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。

【化55】



40

【0271】

〔その他の添加剤〕

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物には、必要に応じてさらに染料、可

50

塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含むことができる。

【0272】

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

【0273】

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。

10

【0274】

〔パターン形成方法〕

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、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。感活性光線性または感放射線性樹脂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。

20

感活性光線性または感放射線性樹脂組成物中の全固形分濃度は、一般的には1~10質量%、より好ましくは1~8質量%、さらに好ましくは1~6質量%である。

【0275】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【0276】

例えば、感活性光線性または感放射線性樹脂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、膜を形成する。

30

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

【0277】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、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。

40

【0278】

膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

【0279】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。感活性光線性または感放射線性樹

50

脂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、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

【0280】

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。

【0281】

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。

【0282】

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

【0283】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ感活性光線性または感放射線性樹脂組成物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。

【0284】

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、ウエハ上の膜を溶解させず、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に変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が見られる。一方で、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、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。

【0285】

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

10

20

30

40

50

重水 (D_2O) を用いてもよい。

【0286】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物による膜と液浸液との間には、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、膜上層部への塗布適正、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

【0287】

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
10
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（C）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。

【0288】

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、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。
20

【0289】

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。

【0290】

トップコートは、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物膜と混合せず、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、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物に使用される溶媒に難溶
30
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】

【0291】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

合成例1 樹脂（C-90）の合成

ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート20gをプロピレングリコールモノメチル
40
エーテルアセテート40gに溶解し、この溶液に和光純薬工業（株）製重合開始剤V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40g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、室温まで冷却し、メタノール1000mLに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂（C-90）を12g回収した。

GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7000、分散度は1.5であった。

同様にして、後掲の表3に示す他の樹脂（c）を合成した。

【0292】

合成例2 樹脂（1）の合成

窒素気流下、シクロヘキサノン8.6gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに2-アダマンチルイソプロピルメタクリレート9.8g、ジヒドロキシアダ
50

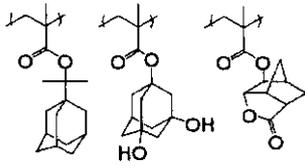
マンチルメタクリレート 4.4 g、ノルボルナンラク톤メタクリレート 8.9 g、重合開始剤 V-601 (和光純薬製) をモノマーに対し 8 mol% をシクロヘキサノン 79 g に溶解させた溶液を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 80 で 2 時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン 800 ml / 酢酸エチル 200 ml の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂 (1) が 19 g 得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で 8800、分散度 (Mw / Mn) は 1.9 であった。

同様にして、以下に示す他の樹脂 (A) を合成した。

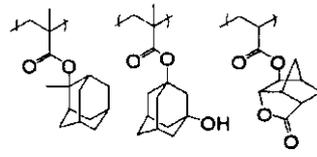
【0293】

実施例で用いた酸分解性樹脂 (A) の構造を以下に示す。また、下記表 1 に、各樹脂における繰り返し単位のリモル比率 (構造式における左から順)、重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を示す。

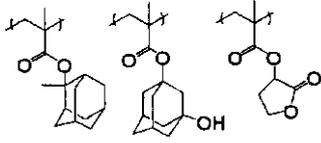
【化 5 6】



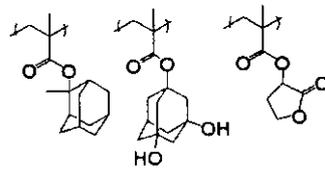
(1)



(2)

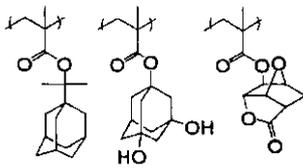


(3)

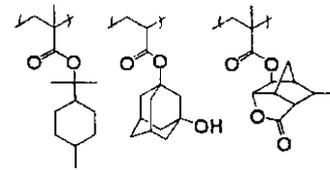


(4)

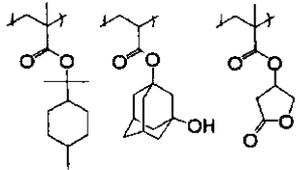
10



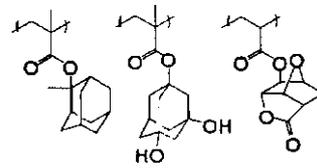
(5)



(6)

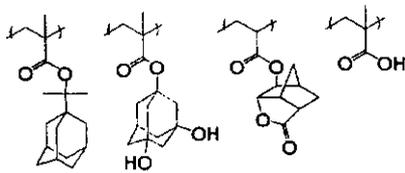


(7)

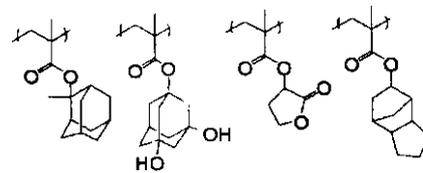


(8)

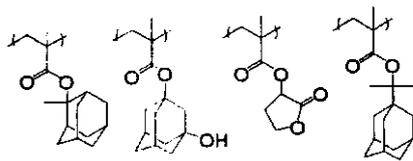
20



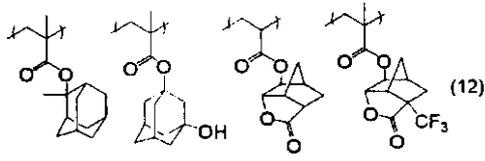
(9)



(10)

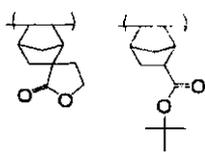


(11)

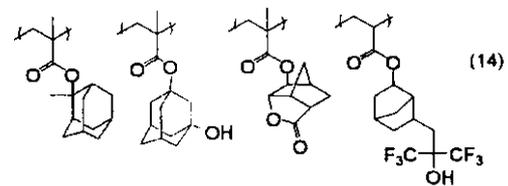


(12)

30

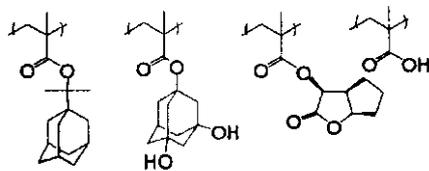


(13)



(14)

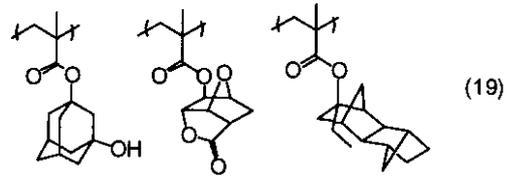
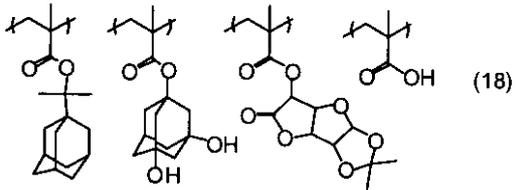
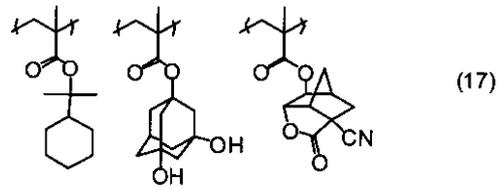
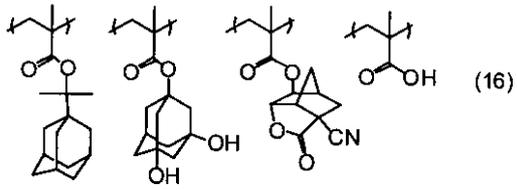
40



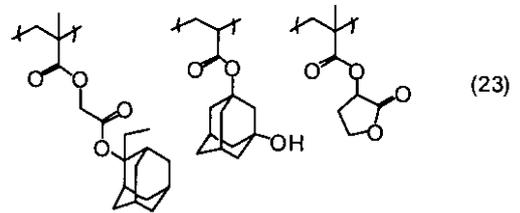
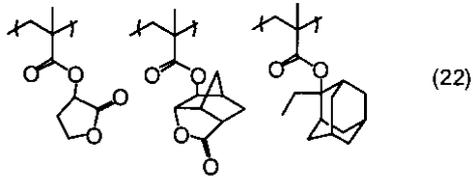
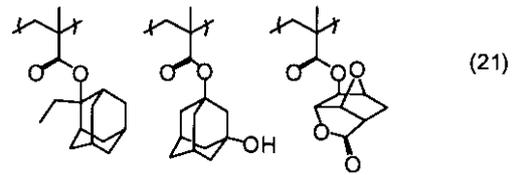
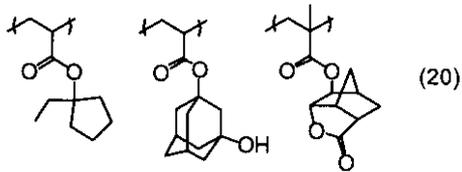
(15)

【 0 2 9 4 】

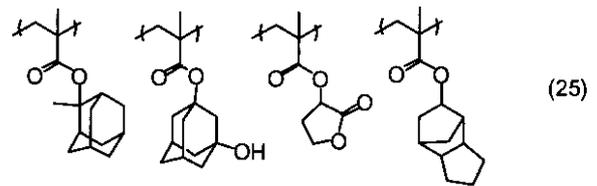
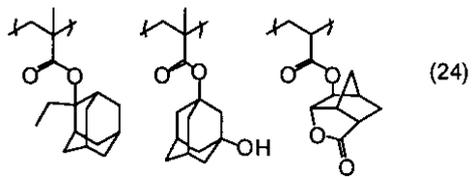
【化 5 7】



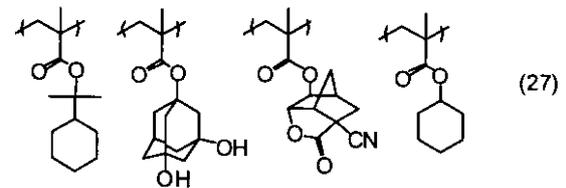
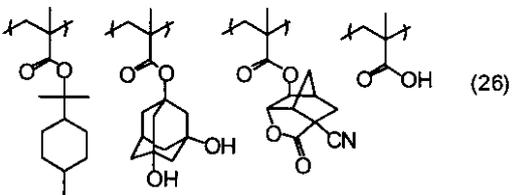
10



20

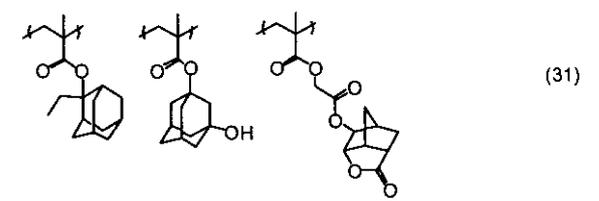
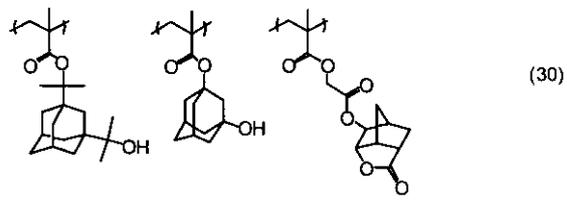
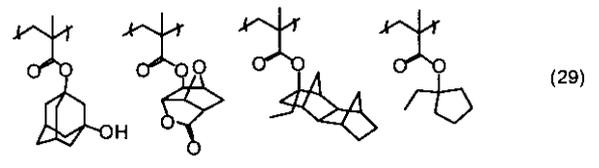
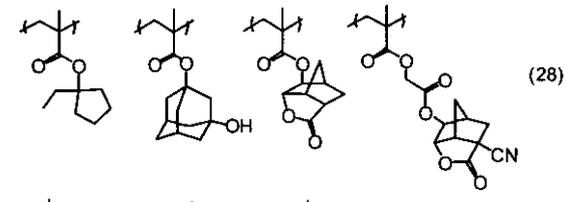


30

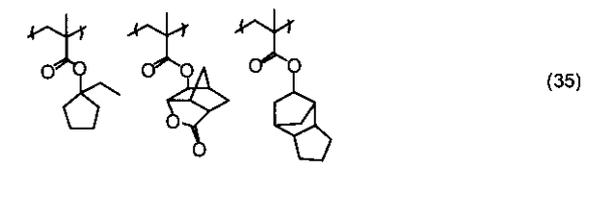
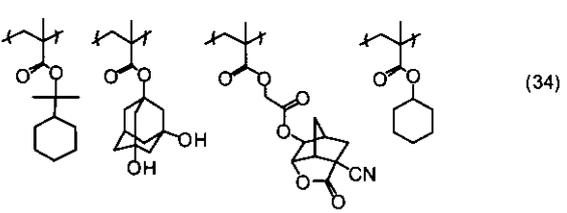
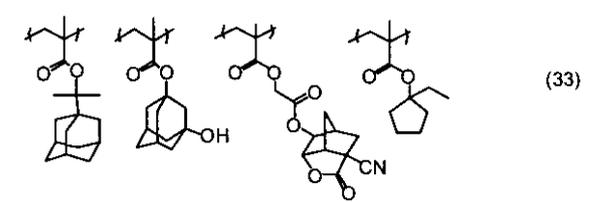
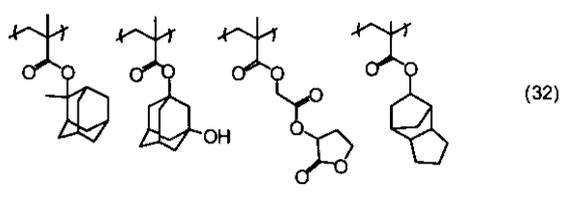


【 0 2 9 5 】

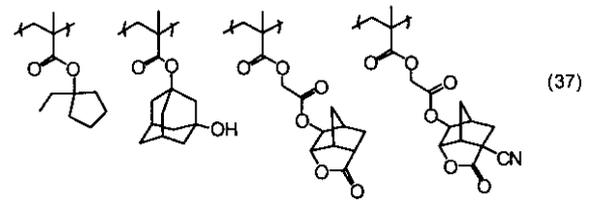
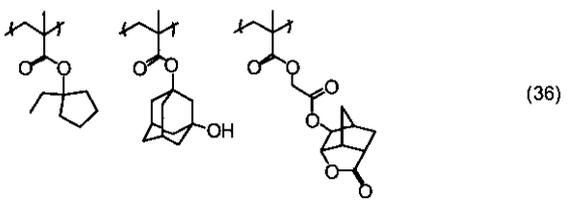
【化 5 8】



10



20



【 0 2 9 6 】

30

【表 2 - 1】

表2

樹脂(A)	組成	Mw	Mw/Mn
1	50/10/40	8800	1.9
2	40/22/38	12000	2.0
3	34/33/33	11000	2.3
4	45/15/40	10500	2.1
5	30/25/45	8400	2.3
6	39/20/41	10500	2.1
7	49/10/41	9500	2.5
8	35/32/33	14000	2.6
9	40/20/35/5	12500	2.4
10	40/15/40/5	10000	1.8
11	40/15/40/5	9800	2.3
12	35/20/40/5	6100	2.3
13	50/50	5200	2.1
14	30/30/30/10	8600	2.5
15	40/20/35/5	12000	2.1
16	30/20/40/10	8000	2.0
17	40/10/50	6000	1.8
18	30/20/40/10	8500	1.5
19	30/40/30	9500	1.9
20	40/10/50	7700	1.7
21	35/30/35	9800	1.8
22	25/25/50	8800	1.8
23	50/25/25	6500	1.6
24	50/30/20	10000	1.9
25	40/20/20/20	6400	1.7
26	40/10/40/10	8600	1.8
27	40/10/40/10	9200	1.8

10

20

30

【 0 2 9 7 】

【表 2 - 2】

表2(続き)

樹脂(A)	組成	Mw	Mw/Mn
28	40/15/20/25	8500	1.6
29	10/40/25/25	12000	1.8
30	40/10/50	8000	1.7
31	50/10/40	8000	1.7
32	40/10/40/10	7000	1.7
33	20/15/35/30	10000	1.7
34	45/10/35/10	8500	1.7
35	50/40/10	10000	1.6
36	55/10/35	12000	1.8
37	40/15/20/25	9000	1.7

10

【0298】

<レジスト調製>

下記表3及び表4に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度5質量%の溶液を調製し、これを0.1 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した。調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を表3及び表4に示した。

20

【0299】

<画像性能試験>

〔露光条件：ArF液浸露光〕

シリコンウエーハ上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205で、60秒間ベークを行い、98nm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、120nmのレジスト膜を形成した。得られたウエーハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製XT1250i、NA0.85)を用い、75nm1:1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ヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

30

【0300】

〔パターン倒れ〕

パターン倒れは、75nmのラインアンドスペースパターンを再現する露光量を最適露光量とし、ラインアンドスペース1:1の密集パターン及びラインアンドスペース1:10の孤立パターンについて、最適露光量で露光した際により微細なマスクサイズにおいてパターンが倒れずに解像する線幅を限界パターン倒れ線幅とした。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくいことを示す。

40

〔ラインエッジラフネス(LER)〕

ラインパターンの長手方向のエッジ5 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM((株)日立製作所製S-8840)により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3を算出した。値が5.0未満のものを、5.0以上7.0未満のものを、7.0以上のものをxとした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0301】

〔スカム〕

線幅75nmのレジストパターンにおける現像残渣(スカム)を走査型電子顕微鏡(日

50

立製 S - 4 8 0 0) を用いて観察し、残渣が全く発生しなかったものを *、残渣が酷く発生したものを x、その中間を および とした。

【 0 3 0 2 】

〔水追随性〕

シリコンウエハー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、160nmのレジスト膜を形成した。次に、図1に示すように、得られたレジスト膜4を有するウエハー1と石英ガラス基板3との間に純水2を満たした。この状態にて石英ガラス基板3をレジスト膜4が形成されたウエハー1の面に対して平行に移動(スキャン)させ、それに追随する純水2の様子を目視で観測した。石英ガラス基板3のスキャン速度を徐々に上げていき、純水2が石英ガラス基板3のスキャン速度に追随できず後退側で水滴が残り始める限界のスキャン速度を求めることで水追随性の評価を行った。この限界スキャン可能速度が大きいほど、より高速なスキャンスピードに対して水が追随可能であり、当該レジスト膜上での水追随性が良好であることを示す。

10

【 0 3 0 3 】

〔現像欠陥評価〕

ケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置 K L A 2 3 6 0 (商品名)を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16 μ mに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、単位面積あたりの現像欠陥数を算出した。値が0.5未満のものを *、0.5以上0.7未満のものを 、0.7以上1.0未満のものを 、1.0以上のものを x とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

20

【表 3 - 1】

表3	レジスト組成										評価結果			
	樹脂 A (2g)	光酸 発生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性化 化合物(mg)	樹脂(c1)		樹脂(c2)		界面活 性剤(mg)	倒れ (nm)	LER	スカム	現像 欠陥	水追 随性 (nm/秒)
					添加量 (質量%)	酸価 (meq)	添加量 (質量%)	酸価 (meq)						
例 1	1	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-107 (0.6)	0	C-23 (5.0)	4.0	W-4 (2)	50	○	○*	○*	300
例 2	2	z55/z65 (75/75)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-10 (0.6)	0	C-11 (3.0)	3.6	W-4 (2)	50	○	○*	○*	300
例 3	3	z55 100	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-21 (0.6)	0	C-24 (3.0)	2.4	W-4 (2)	45	○	○*	○*	350
例 4	4	z55/z51 (45/45)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-1 (1.0)	0	C-32 (2.0)	3.0	W-4 (2)	50	○	○*	○*	350
例 5	5	z2 80	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-35 (1.0)	0.9	C-55 (1.0)	1.8	W-1 (3)	50	○	○	○*	150
例 6	6	z1 60	SL-4/SL-2 40/60	N-5 (7)	C-35 (2.0)	0.9	C-55 (3.0)	1.8	W-1 (3)	50	○	○	○*	200
例 7	7	z2 80	SL-4/SL-2 40/60	N-3 (6)	C-6 (1.0)	0	C-60 (2.0)	1.6	W-1 (3)	45	○	○	○	300
例 8	8	z51 100	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-6 (10)	C-30 (1.0)	0	C-52 (1.0)	1.7	W-3 (3)	50	○	○	○	300
例 9	9	z51 100	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-1 (7)	C-20 (1.0)	0	C-24 (1.0)	2.4	W-3 (3)	50	○	○*	○*	300
例 10	10	z9 100	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-102 (0.6)	0	C-44 (3.0)	1.8	W-3 (3)	45	○	○	○*	300
例 11	11	z2/z55 (20/100)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-47 (1.0)	0.84	C-33 (1.0)	1.6	W-6 (3)	55	○	○	○	150
例 12	12	z2/z15 (40/60)	SL-2/SL-4 70/30	N-3 (6)	C-15 (1.5)	0	C-19 (2.0)	2.0	W-6 (3)	50	○	○*	○*	300
例 13	13	z9 100	SL-2/SL-4 60/40	-	C-25 (2.0)	1.4	C-26 (2.0)	1.7	W-1 (5)	60	○	○	○	150
例 14	14	z65/z29 (20/80)	SL-3/SL-4 30/70	N-6 (10)	C-85 (0.6)	0	C-16 (3.0)	1.6	W-5 (4)	45	○	○	○	300

【 0 3 0 4 】

10

20

30

40

【表 3 - 2】

例	レジスト組成										評価結果				
	樹脂 A (2g)	光酸 発生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性化 合物(mg)	樹脂(c1)		樹脂(c2)		界面活 性剤 (mg)	倒れ (nm)	LER	ス ム	現像 欠陥	水追 随性 (nm/秒)	
					添加量 (質量%)	酸価 (meq)	添加量 (質量%)	酸価 (meq)							
例 15	15	z44/z65 (25/80)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-1 (7)	C-17 (0.8)	0	C-3 (2.0)	2.3	W-1 (4)	50	○	○*	○*	350	
例 16	16	z55/z47 (30/60)	SL-1/SL-2 60/40	N-4 (13)	C-100 (0.8)	0	C-24 (1.0)	2.4	W-6 (4)	50	○	○*	○*	400	
例 17	17	z44/z65 (50/50)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C-95 (0.6)	0	C-44 (3.0)	1.8	W-2 (3)	45	○	○*	○*	250	
例 18	18	z65 100	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-10 (0.7)	0	C-60 (2.0)	1.6	W-3 (3)	50	○	○	○	300	
例 19	19	z15/z37 (80/50)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-6 (10)	C-73 (1.0)	0	C-63 (2.0)	1.6	W-4 (5)	50	○	○	○	250	
例 20	20	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-54 (1.0)	0.51	C-11 (4.0)	3.6	W-4 (2)	50	○	○*	○*	200	
例 21	21	z55/z65 (75/75)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-9 (7/7)	C-103 (0.6)	0	C-13 (2.0)	2.1	-	50	○	○*	○*	350	
例 22	22	z55 100	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-87 (0.6)	0	C-32 (2.0)	3.0	W-6 (2)	40	○	○*	○*	350	
例 23	23	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-93 (1.0)	0	C-7 (2.0)	2.5	W-6 (2)	45	○	○*	○*	300	
例 24	24	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-9 (7/7)	C-96 (0.5)	0	C-24 (1.0)	2.4	W-6 (2)	50	○	○*	○*	300	
例 25	25	z15/z37 (80/50)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (7)	C-81 (0.7)	0	C-23 (3.0)	4.0	-	40	○	○*	○*	400	
例 26	26	z2 (80)	SL-2 100	N-7 (7)	C-90 (0.8)	0	C-3 (2.0)	2.3	W-3 (2)	50	○	○*	○*	400	
例 27	27	z2 (80)	SL1 100	N-7 (7)	C-80 (0.6)	0	C-24 (1.0)	2.4	W-6 (3)	40	○	○*	○*	350	

表3(続き)

10

20

30

40

【表 3 - 3】

例	レジスト組成										評価結果			
	樹脂 A (2g)	光酸 発生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性化 塩化合物(mg)	樹脂(c1)		樹脂(c2)		界面活 性剤 (mg)	倒丸 (nm)	LER	ス ム	現像 欠陥	水追 随性 (nm/秒)
					添加量 (質量%)	酸価 (meq)	添加量 (質量%)	酸価 (meq)						
例 28	28	z65 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 40/58/2	N-1 (7)	C-111 (1.0)	C-23 (3.0)	0	4.0	W-1 (4)	40	○*	○*	400	
例 29	29	z55/z47 (30/60)	SL-1/SL-2 60/40	N-4 (13)	C-28 (1.0)	C-117 (3.0)	0	2.8	W-6 (4)	50	○*	○*	350	
例 30	30	z67 (100)	SL-1/SL-2 60/40	N-3 (6)	C-75 (0.5)	C-128 (4.0)	0.1	2.4	W-2 (3)	40	○*	○*	400	
例 31	31	z65 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-2 (9)	C-111 (1.0)	C-115 (4.0)	0	4.1	W-3 (3)	40	○*	○*	400	
例 32	32	z87 (100)	SL-2/SL-4/SL-6 40/59/1	N-6 (10)	C-113 (1.0)	C-126 (3.0)	0.4	3.4	W-4 (5)	40	○*	○*	300	
例 33	33	z67 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-3 (6)	C-54 (1.0)	C-23 (3.0)	0.51	4.0	W-4 (2)	40	○*	○*	250	
例 34	34	z65 (100)	SL-2/SL-4 60/40	D-51 (15)	C-75 (0.5)	C-109 (2.0)	0.1	2.0	W-1 (4)	40	○*	○*	400	
例 35	35	z55 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-1 (1.5)	C-125 (4.0)	0	2.8	W-6 (2)	50	○*	○*	350	
例 36	36	z67 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-3 (6)	C-81 (0.7)	C-115 (2.0)	0	4.1	W-1 (4)	40	○*	○*	400	
例 37	37	z65 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-3 (6)	C-75 (0.5)	C-23 (3.0)	0.1	4.0	W-6 (2)	40	○*	○*	400	
例 38	27	z2 (80)	SL-1 100	N-7/D-52 (7/7)	C-80 (0.6)	C-24 (1.0)	0	2.4	W-6 (3)	40	○*	○*	350	
例 39	29	z55/z47 (30/60)	SL-1/SL-2 60/40	D-52/D-19 (7/7)	C-28 (1.0)	C-117 (3.0)	0	2.8	W-6 (4)	45	○*	○*	350	
例 40	17	z9 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-3 (6)	C-25 (2.0)	C-63 (2.0)	1.4	1.6	W-1 (5)	50	○	○	150	
例 41	27	z2 (80)	SL-1 100	N-7 (7)	C-80(0.6) C-54(0.9)	C-24 (1.0)	0	2.4	W-6 (3)	45	○*	○*	350	

表3(続き)

【 0 3 0 6 】

10

20

30

40

【表 4】

表4	レジスト組成										評価結果				
	樹脂 A (2g)	光酸 発生剤 (mg)	溶剤(質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂(c1)		樹脂(c2)		界面活 性剤 (mg)	倒れ (nm)	LER	スカム	現像 欠陥	水追 随性 (nm/秒)	
					添加量 (質量%)	酸価 (meq)	添加量 (質量%)	酸価 (meq)							
例 42	1	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	-	-	-	-	W-4 (2)	T-top	×	○	△	50	
例 43	1	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-107 (1.5)	0	-	-	W-4 (2)	55	×	×	×	300	
例 44	2	z55/z65 (75/75)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-10 (1.5)	0	-	-	W-4 (2)	55	×	×	×	300	
例 45	3	z55 100	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	-	-	C-24 (3.0)	2.4	W-4 (2)	55	○	○	×	50	
例 46	4	z55/z51 (45/45)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	-	-	C-32 (2.0)	3.0	W-4 (2)	55	○	○	×	100	
例 47	2	z55/z65 (75/75)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	C-10(1.2) C-54(1.0)	0	-	-	W-4 (2)	55	×	×	×	300	
例 48	1	z55/z23 (100/25)	SL-2/SL-4 60/40	N-5/N-1 (7/7)	-	-	C-63(2.0) C-33(1.0)	1.6 1.6	W-4 (2)	55	×	○	×	150	

10

20

30

40

【0307】

表 3 および表 4 における記号は次の通りである。

【0308】

酸発生剤及び樹脂(C)は先に例示したものに对应する。

【0309】

〔塩基性化合物〕

N-1 : N, N-ジブチルアニリン

50

N - 2 : N , N - ジヘキシルアニリン

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

N - 6 : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

N - 7 : トリス (メトキシエトキシエチル) アミン

N - 9 : 2 - [2 - { 2 (2 , 2 ジメトキシ - フェノキシエトキシ) エチル } - ビス
- (2 - メトキシエチル)] - アミン

D - 19、D - 51、D - 52は、上掲の具体例である。

【0310】

10

〔界面活性剤〕

W - 1 : メガファック F 176 (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 08 (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 KP - 341 (信越化学工業 (株) 製、シリコン系)

W - 4 : トロイゾル S - 366 (トロイケミカル (株) 製)

W - 5 : PF 656 (OMNOVA社製、フッ素系)

W - 6 : PF 6320 (OMNOVA社製、フッ素系)

〔溶剤〕

SL - 1 : シクロヘキサノン

20

SL - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

SL - 3 : 乳酸エチル

SL - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

SL - 5 : - ブチロラクトン

SL - 6 : プロピレンカーボネート

表3および表4より、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは、パターン倒れ、ラインエッジラフネス、スカム、現像欠陥、並びに、液浸露光時における液浸液に対する追従性のいずれにおいても優れた性能を有することがわかった。

【符号の説明】

30

【0311】

1・・・ウェハー

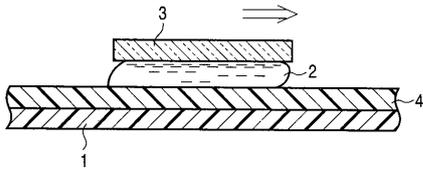
2・・・純水

3・・・石英ガラス基板

4・・・レジスト膜

【 図 1 】

図 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
 弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
 弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100100952
 弁理士 風間 鉄也
- (74)代理人 100101812
 弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100070437
 弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394
 弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
 弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
 弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
 弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
 弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
 弁理士 山下 元
- (72)発明者 三枝 浩
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 漢那 慎一
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02
 BG00 CB08 CB14 CB34 CB41 CC04 CC20 FA01 FA10 FA12
 FA17
 2H096 AA25 BA11 DA04 EA03 EA05 EA06 EA07 EA23 FA01 GA08
 JA02 JA03