

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3995575号
(P3995575)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 3 A

H O 1 L 21/027 (2006.01)

G O 3 F 7/004 G O 4

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 4 (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2002-287391 (P2002-287391)
 (22) 出願日 平成14年9月30日(2002.9.30)
 (65) 公開番号 特開2004-126013 (P2004-126013A)
 (43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)
 審査請求日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

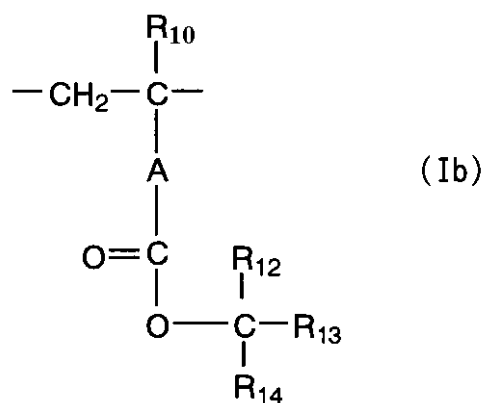
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I a)で表される繰り返し単位と一般式(I b)で表される繰り返し単位を含有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び
 (B) 下記一般式(I I)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_{10} \\
 | \\
 -\text{CH}_2-\text{C}- \\
 | \\
 \text{A} \\
 | \\
 \text{O}=\text{C} \\
 | \\
 \text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{R}_{11} \\ | \\ \text{---} \end{array}
 \end{array}
 \quad (\text{Ia})$$

10



20

式 (I a) 中、R₁₁は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、Z は炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

式 (I b) 中、 $R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

(II)

40

R¹ および R² は、各々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R³ は水酸基または -OR⁴ を表す。(但し、R⁴ は炭素数 1 ~ 15 の 1 価の有機基を示

50

す。)を表す。

A_1^- は 1 価のアニオンを表す。

a は 4 ~ 7 の整数、b は 0 ~ 7 の整数である。

【請求項 2】

更に、(C) フッ素系及び / 又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】

更に、(D) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、サイドロブマージンに優れるポジ型レジスト組成物を提供することが出来る。本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に ArF エキシマレーザー光を使用するマイクロファブリケーションに好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 LSI などの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (XeCl、KrF、ArF など) を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】

一般に化学増幅系レジストは、通称 2 成分系、2.5 成分系、3 成分系の 3 種類に大別することができる。2 成分系は、光分解により酸を発生する化合物 (以後、光酸発生剤という) とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基 (酸分解性基ともいう) を分子内に有する樹脂である。2.5 成分系はこうした 2 成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3 成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。

ArF 光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (以下 TMAH) 水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】

特許文献 1 (特開平 9 - 73173 号公報) には、脂環式基を含む構造で保護されたアル

10

20

30

40

50

カリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により離脱して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

また、特許文献2（特開平11-119434号公報）には、高解像性、高感度で、ドライエッチング耐性が向上した、低コストのレジスト材料として、脂環式炭化水素を有する繰り返し単位、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂を使用したレジスト材料を提案されている。

【0006】

また、特許文献3（特開平10-232490号公報）では、高感度かつ解像度、パターン形状等にも優れた感放射線性樹脂組成物として、ナフタレン骨格を有する特定のスルホニウム化合物と酸解離性基含有樹脂との組み合わせが開示されている。

10

しかしながら、従来のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光を使用したマイクロファブリケーションにおいて、サイドローブマージンにおいて十分な成果が得られていなかった。

【0007】

【特許文献1】

特開平9-73173号公報

【特許文献2】

特開平11-119434号公報

【特許文献3】

特開平10-232490号公報

20

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光を使用したマイクロファブリケーションにおいて好適に使用することが出来る、サイドローブマージンに優れるポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出し本発明に至った。

30

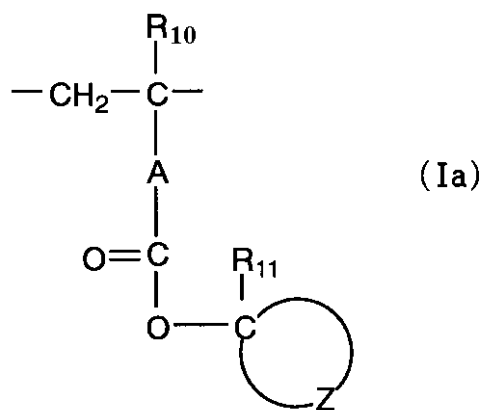
即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0010】

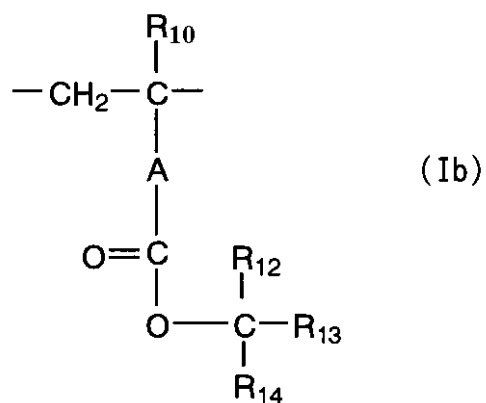
(1)(A)脂肪族環状炭化水素基を側鎖に有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂として、下記一般式(Ia)で表される繰り返し単位と一般式(Ib)で表される繰り返し単位を含有する樹脂、及び(B)下記一般式(II)で表される化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】

【化3】



10



20

【0012】

式(Ia)及び(Ib)中、 R_1 は独立に水素原子又はアルキル基を表し、Aは連結基を表す。

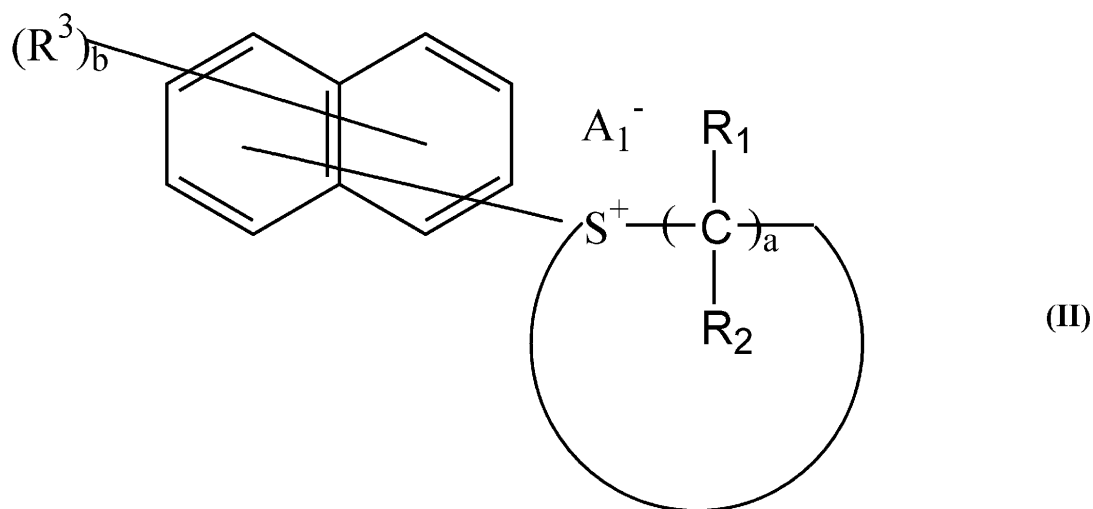
式(Ia)中、 R_{11} は炭素数1～4のアルキル基を表し、Zは炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

30

式(Ib)中、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ は、各々独立に炭化水素基を表し、但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0013】

【化4】



40

式(II)中、

【0014】

50

R^1 および R^2 は、各々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。
 R^3 は水酸基または $-OR^4$ を表す。(但し、 R^4 は炭素数 1 ~ 15 の 1 価の有機基を示す。)を表す。

A_1^- は 1 価のアニオンを表す。

a は 4 ~ 7 の整数、b は 0 ~ 7 の整数である。

【0015】

(2) 更に、(C) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) 更に、(D) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

10

【0016】

【発明の実施の形態】

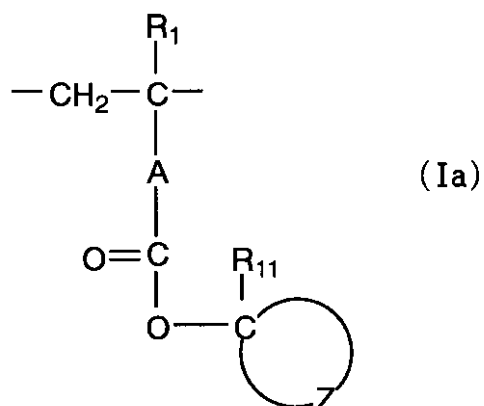
以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔1〕(A) 酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。

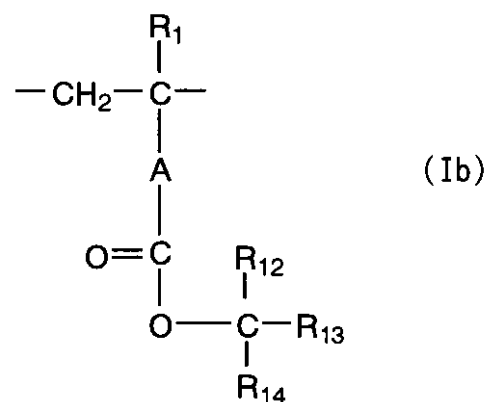
本発明において使用される酸分解性樹脂は、下記一般式(Ia)で表される繰り返し単位と一般式(Ib)で表される繰り返し単位を含有する樹脂である。

【0017】

【化5】



20



30

40

【0018】

式(Ia)及び(Ib)中、 R_{10} は独立に水素原子又はアルキル基を表し、Aは連結基を表す。

式(Ia)中、 R_{11} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、Zは炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

式(Ib)中、 $R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少

50

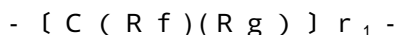
なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0019】

式(Ia)及び(Ib)中、 R_1 は独立に水素原子又はアルキル基を表す。 R_1 のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基)、特に好ましくは水素原子、メチル基である。

Aは、連結基を表し、一般的には、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Aとしての連結基は、好ましくは炭素数10以下である。

Aのアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は1～10の整数である。

【0020】

式(Ia)中、 R_{11} は炭素数1～4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基)を表し、Zは炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

【0021】

式(Ib)中、 $R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0022】

$R_{12} \sim R_{14}$ の脂環式炭化水素基以外の炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基(特に好ましくは炭素数1～4)である。

【0023】

$R_{12} \sim R_{14}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

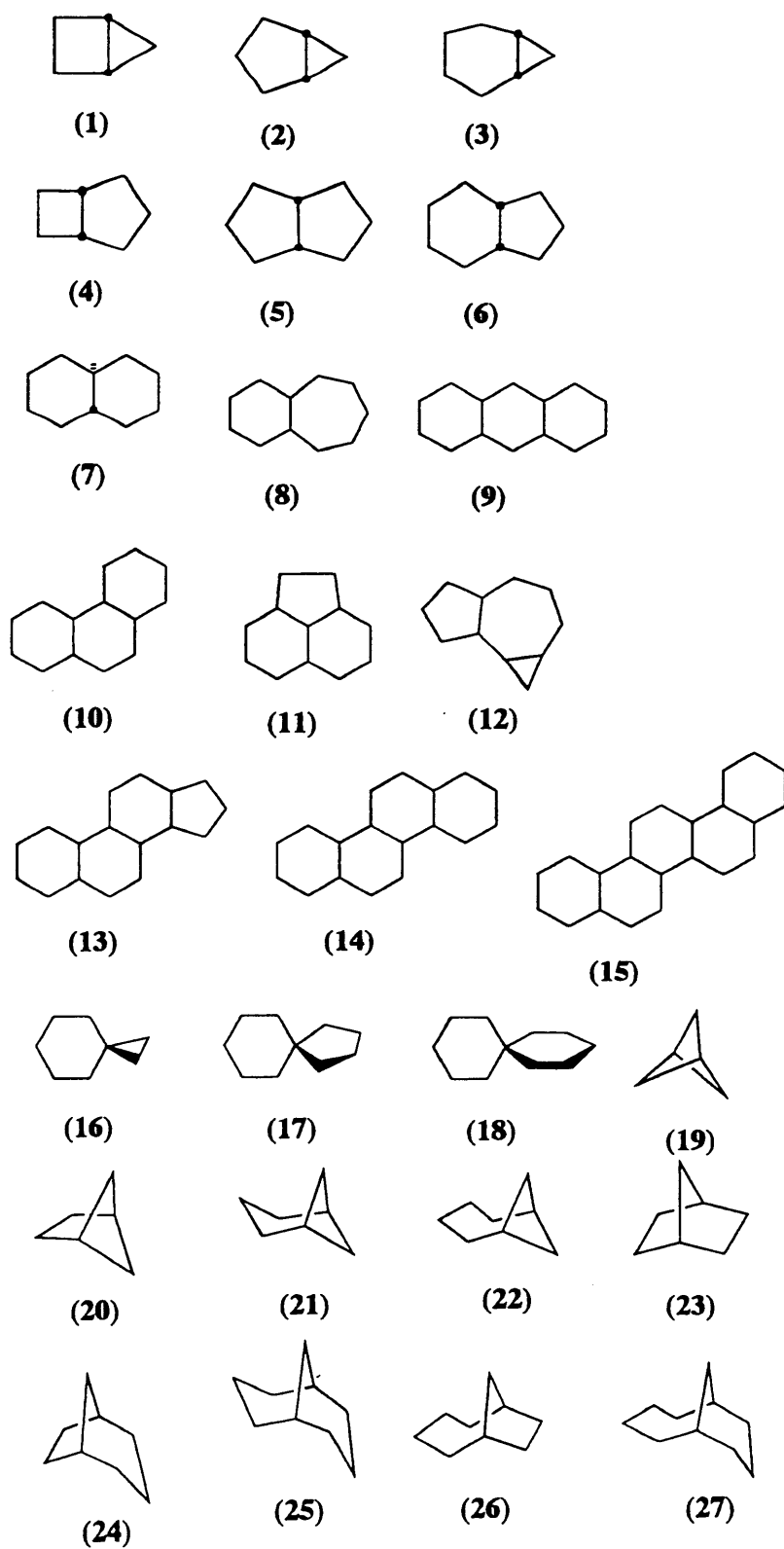
【0024】

【化6】

10

20

30



10

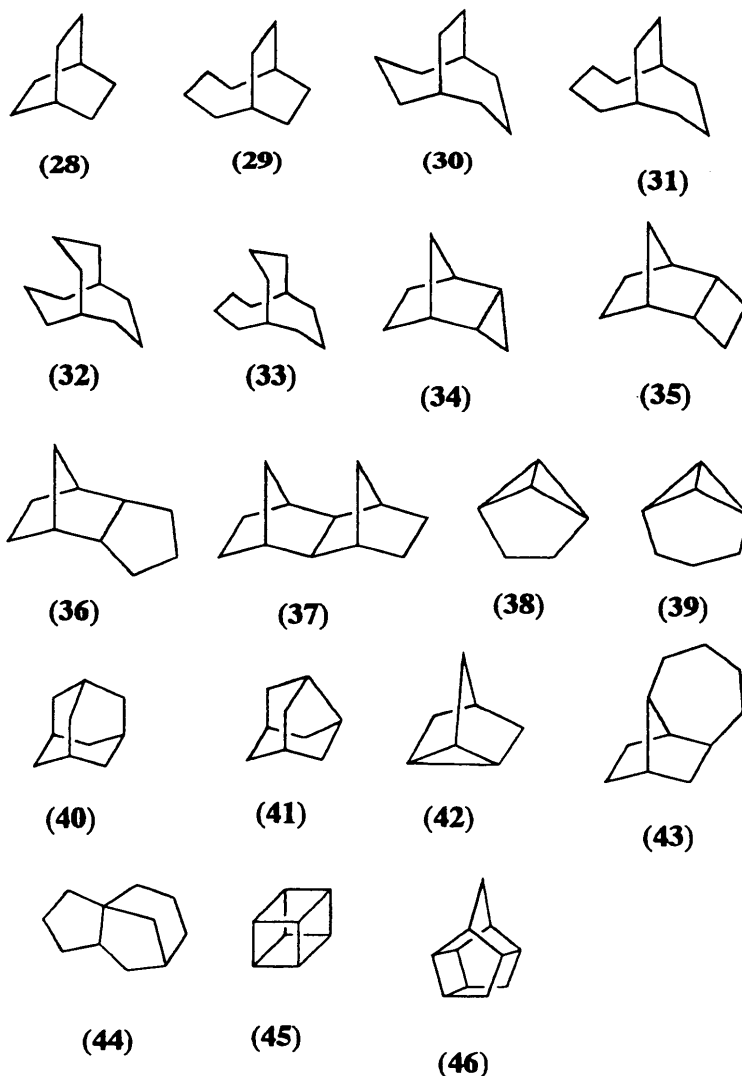
20

30

40

【 0 0 2 5 】

【 化 7 】



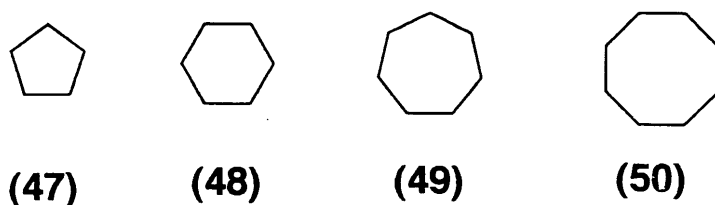
10

20

【 0 0 2 6 】

【 化 8 】

30



【 0 0 2 7 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

40

【 0 0 2 8 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボニル基(=O)が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択され

50

た置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

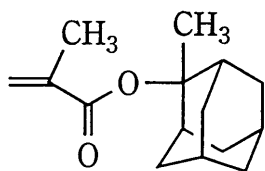
【 0 0 2 9 】

以下、一般式 (I a) 又は (I b) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

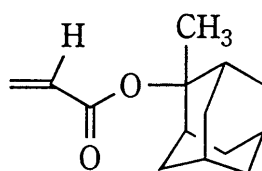
【 0 0 3 0 】

【 化 9 】

Ia-1

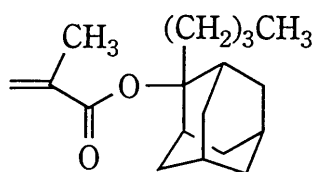


Ia-2

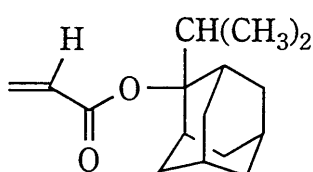


10

Ia-3



Ia-4

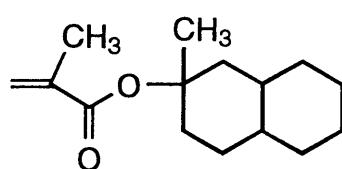


20

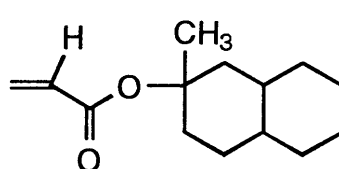
【 0 0 3 1 】

【 化 1 0 】

Ia-5

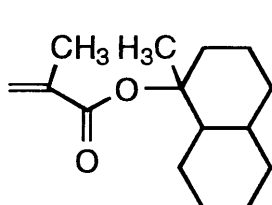


Ia-6

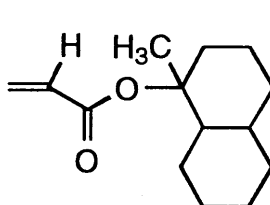


30

Ia-7

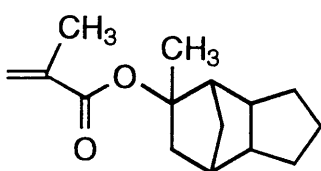


Ia-8

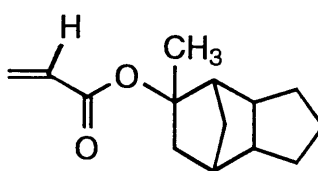


40

Ia-9



Ia-10

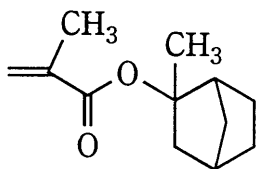


【 0 0 3 2 】

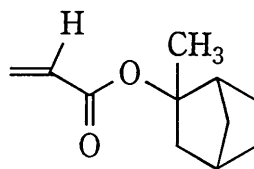
【 化 1 1 】

50

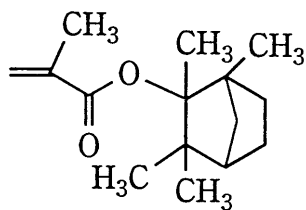
Ia-11



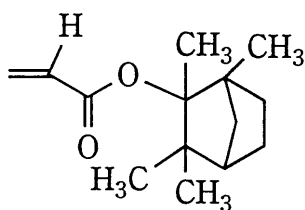
Ia-12



Ia-13

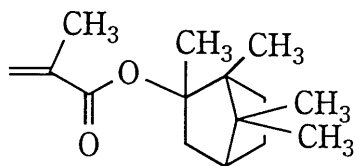


Ia-14

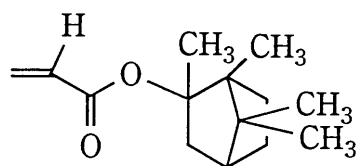


10

Ia-15

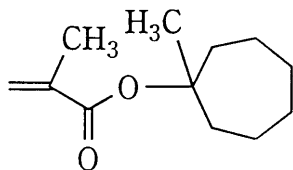


Ia-16

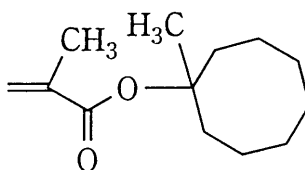


20

Ia-17



Ia-18

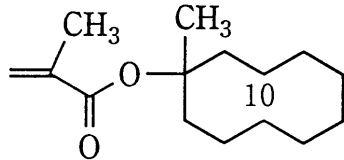


30

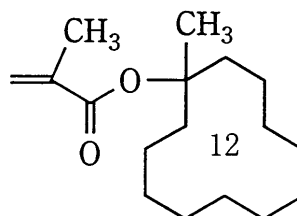
【 0 0 3 3 】

【 化 1 2 】

Ia-19

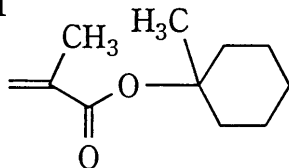


Ia-20



40

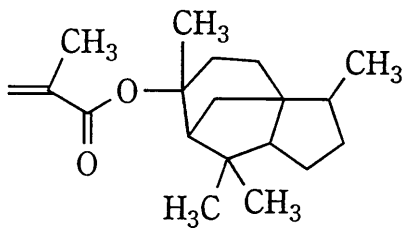
Ia-21



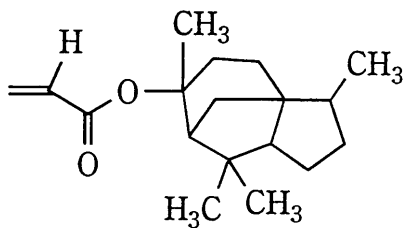
【 0 0 3 4 】

【 化 1 3 】

Ia-22



Ia-23

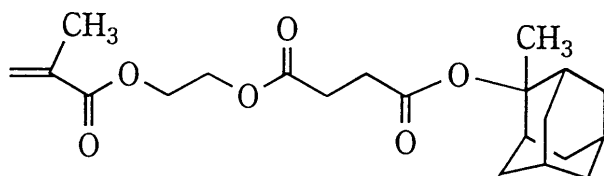


【 0 0 3 5 】

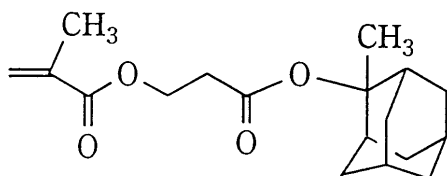
10

【 化 1 4 】

Ia-24



Ia-25

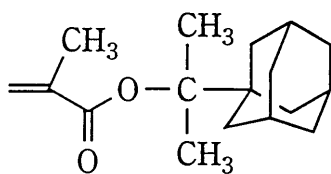


【 0 0 3 6 】

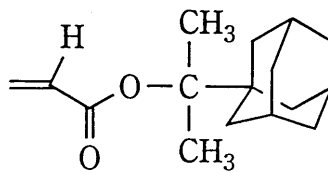
30

【 化 1 5 】

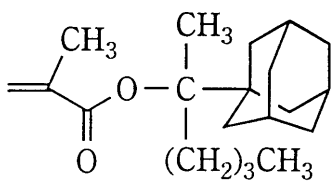
Ib-1



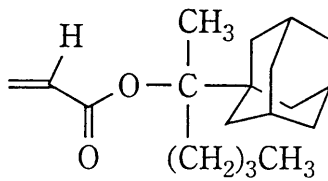
Ib-2



Ib-3



Ib-4

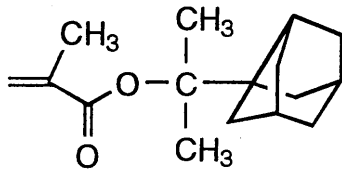


40

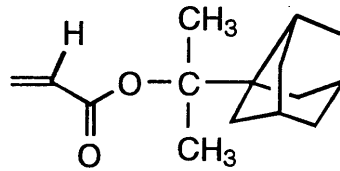
【 0 0 3 7 】

【 化 1 6 】

Ib-5



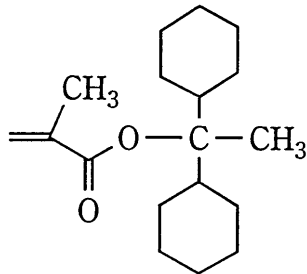
Ib-6



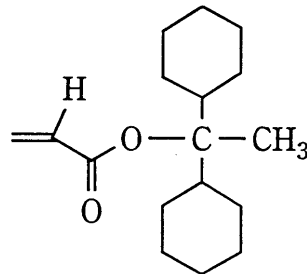
【 0 0 3 8 】

【 化 1 7 】

Ib-7

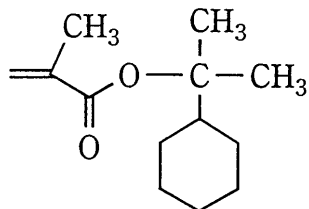


Ib-8



10

Ib-9



20

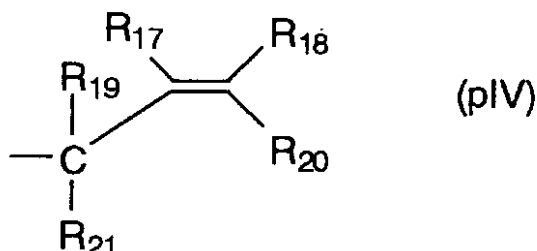
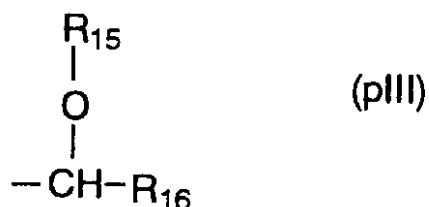
【 0 0 3 9 】

本発明の（Ａ）酸分解性樹脂は、更に下記一般式（pⅢ）～（pⅤ）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有してもよい。

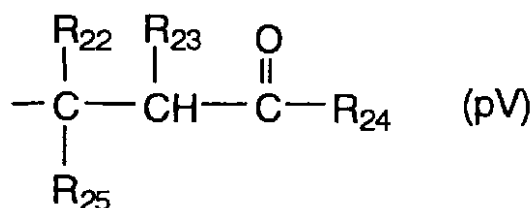
30

【 0 0 4 0 】

【 化 1 8 】



10



20

【0041】

(上記式中、 R_{15} 及び R_{16} は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 R_{15} 及び R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

30

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0042】

一般式(pIII)～(pV)において、 $R_{15} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

40

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0043】

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

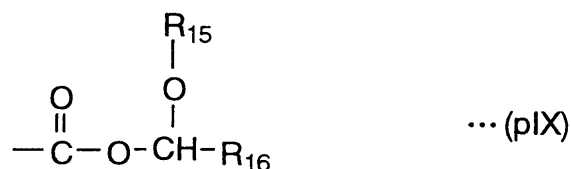
具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

50

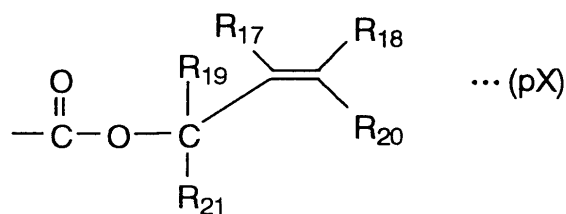
上記樹脂における一般式 (p III) ~ (p V) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p VIII) ~ (p XI) で表される基が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

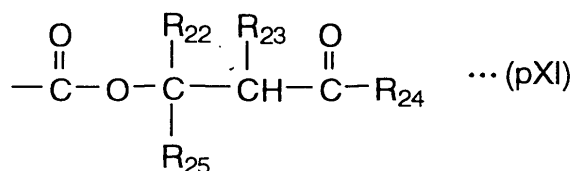
【 化 1 9 】



10



20



30

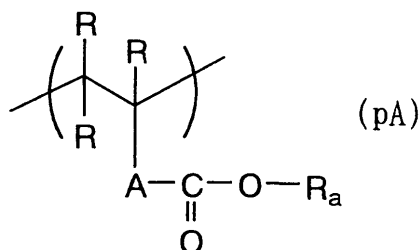
【 0 0 4 5 】

ここで、 $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{25}$ は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (p III) ~ (p V) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0 0 4 6 】

【 化 2 0 】



40

【 0 0 4 7 】

ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非

50

置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっているもよい。

A は、式 (I a) (I b) におけるのと同様である。

R a は、上記式 (p III) ~ (p V) のいずれかの基を表す。

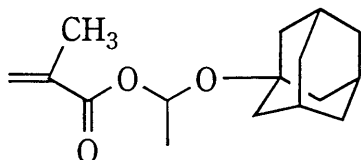
【 0 0 4 8 】

以下に一般式 (p A) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

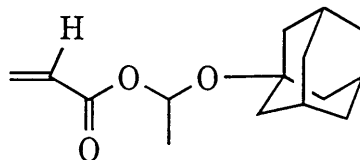
【 0 0 4 9 】

【 化 2 1 】

1

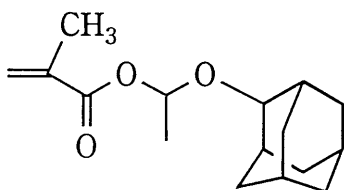


2

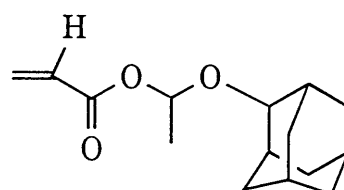


10

3



4

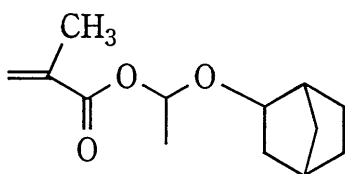


20

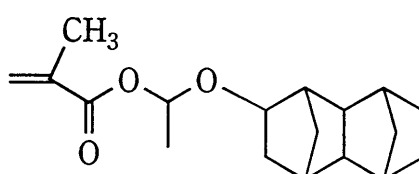
【 0 0 5 0 】

【 化 2 2 】

5

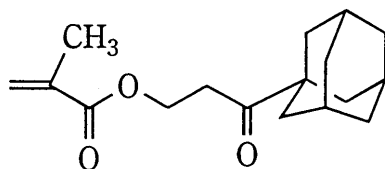


6



30

7



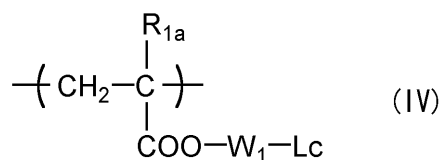
40

【 0 0 5 1 】

本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【 0 0 5 2 】

【 化 2 3 】



10

【0053】

一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、 Re_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

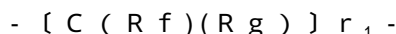
【0054】

$\text{Ra}_1 \sim \text{Re}_1$ の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

20

【0055】

一般式(IV)において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 Rf 、 Rg は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は1～10の整数である。

30

【0056】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

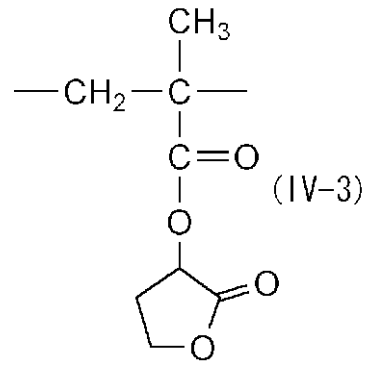
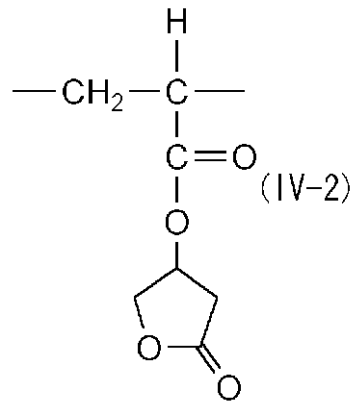
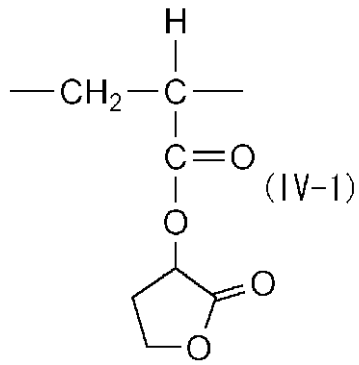
40

【0057】

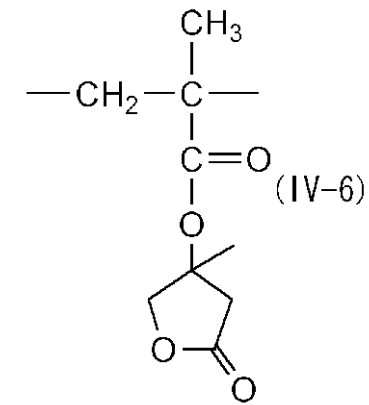
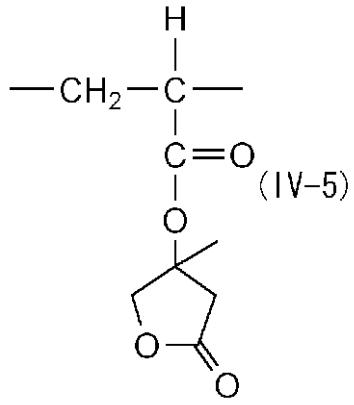
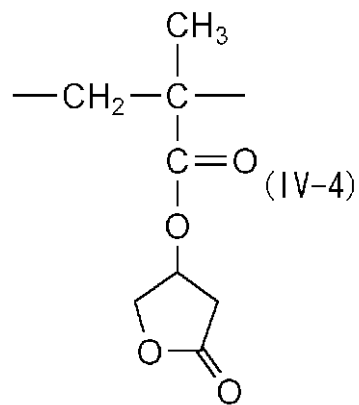
以下、一般式(IV)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0058】

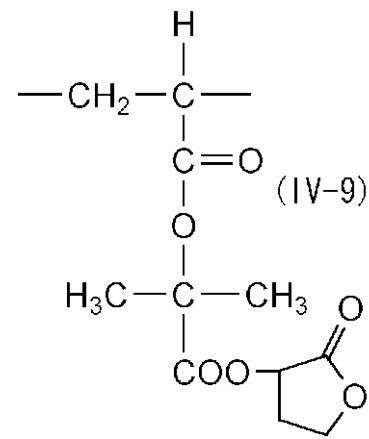
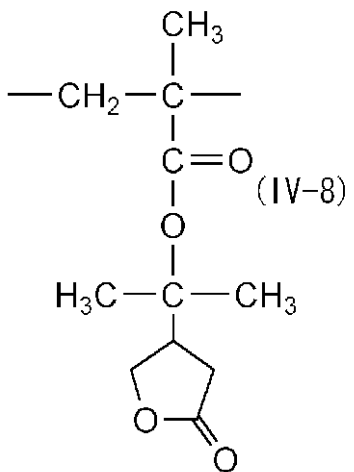
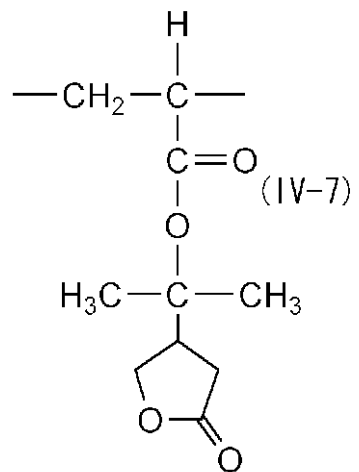
【化24】



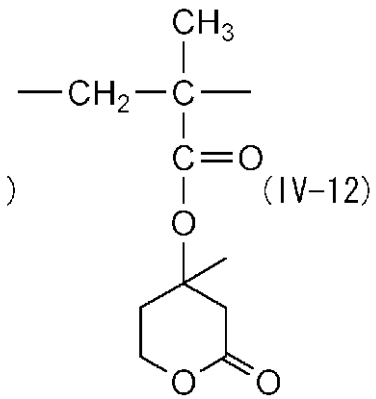
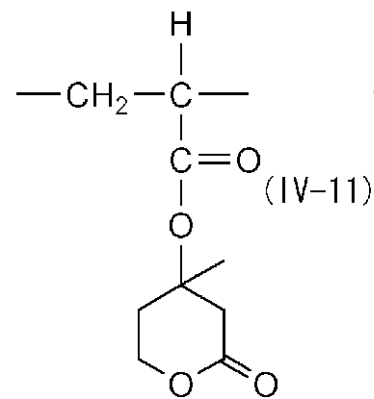
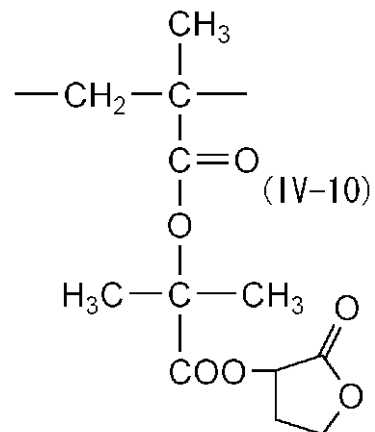
10



20



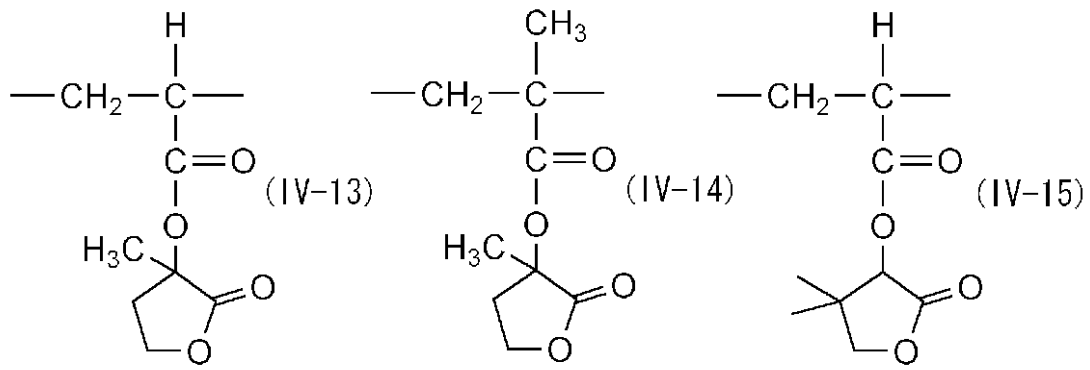
30



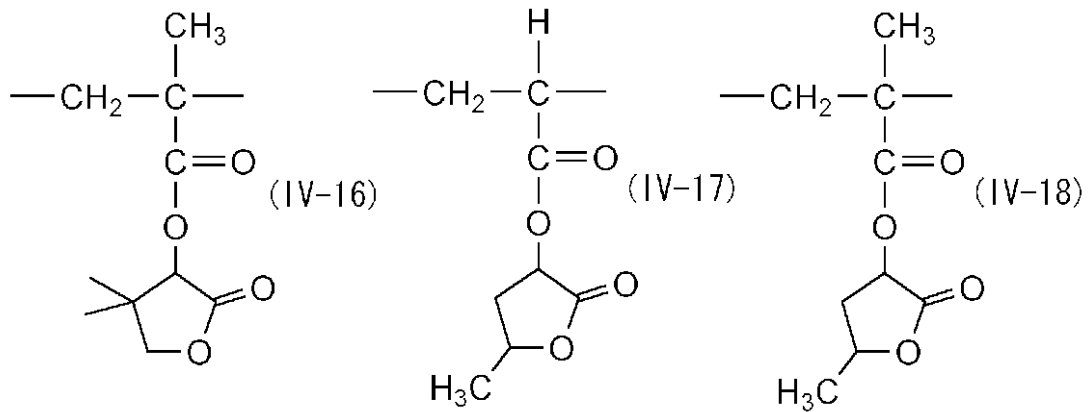
40

【 0 0 5 9 】

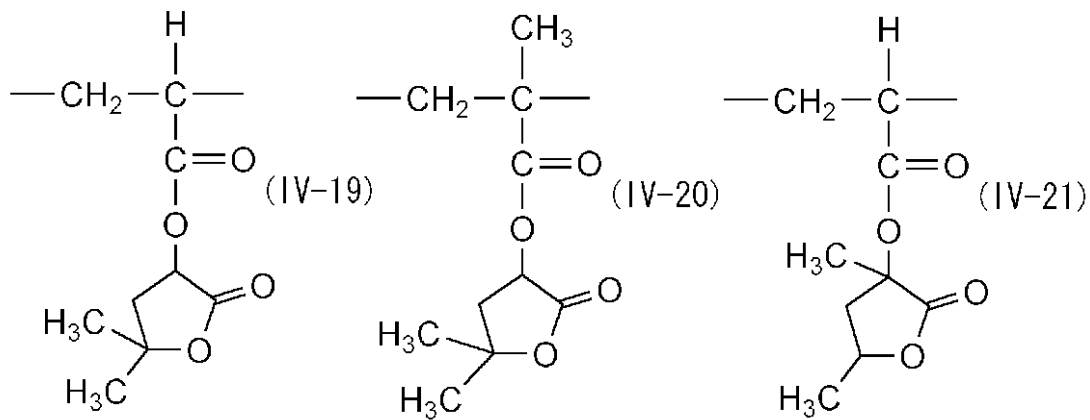
【 化 2 5 】



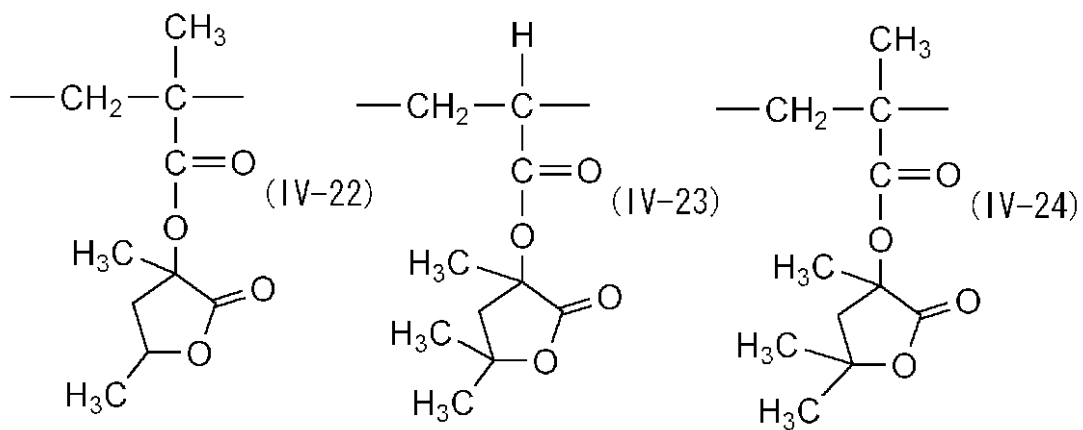
10



20



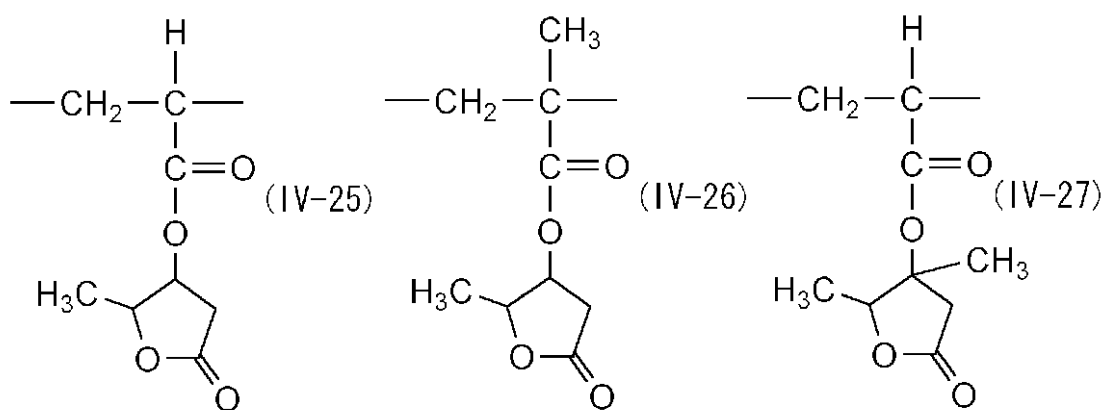
30



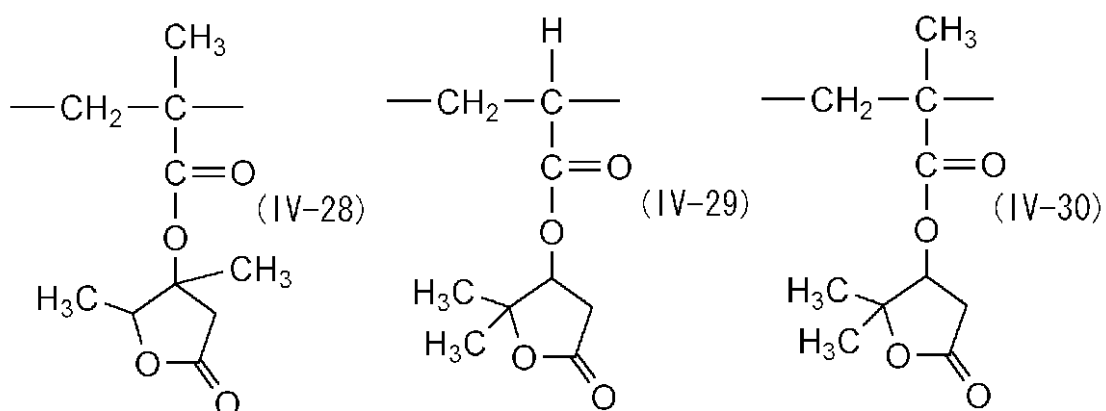
40

【 0 0 6 0 】

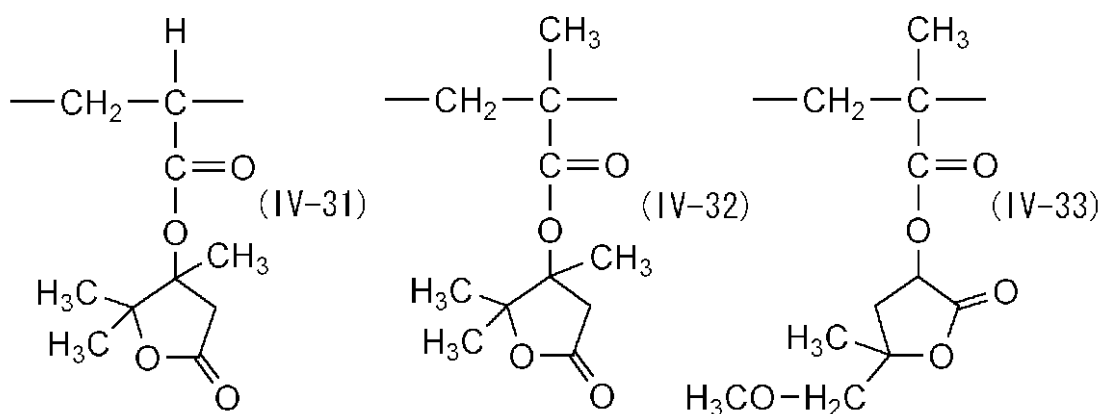
【 化 2 6 】



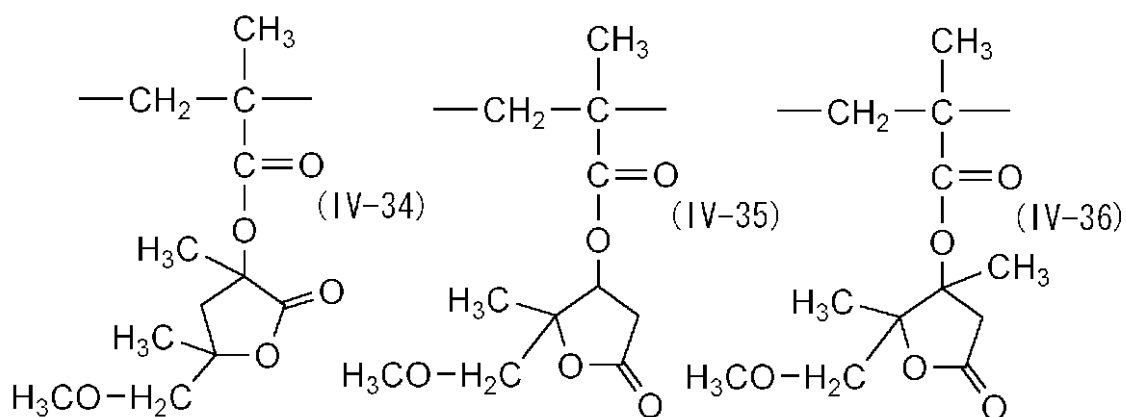
10



20



30



40

【 0 0 6 1 】

上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)~(IV-36)が好ましい。

更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレー

50

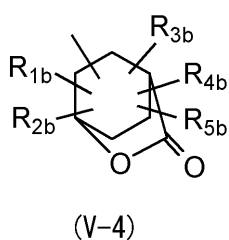
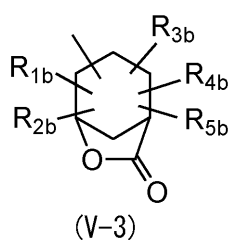
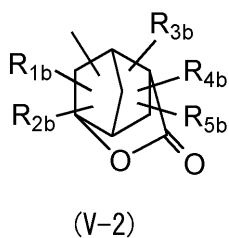
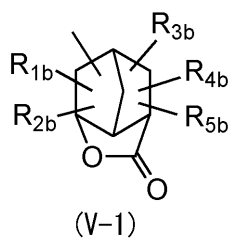
ト構造を有するものが好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、下記一般式 (V - 1) ~ (V - 4) のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【 0 0 6 3 】

【 化 2 7 】



【 0 0 6 4 】

一般式 (V - 1) ~ (V - 4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 0 6 5 】

一般式 (V - 1) ~ (V - 4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。

なお、一般式 (V - 1) ~ (V - 4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【 0 0 6 6 】

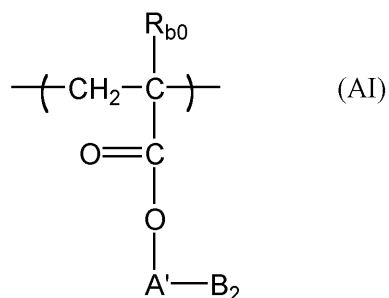
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

一般式 (V - 1) ~ (V - 4) で表される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等を挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 8 】



10

【 0 0 6 9 】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} 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、前記一般式 (V - 1) ~ (V - 4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していても

20

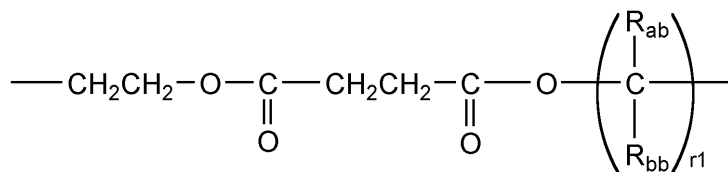
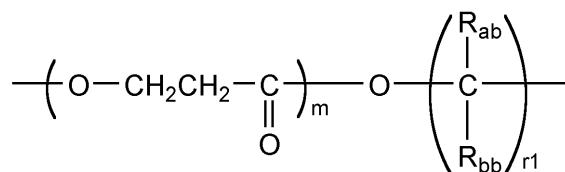
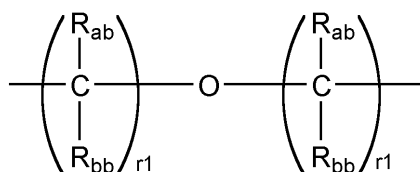
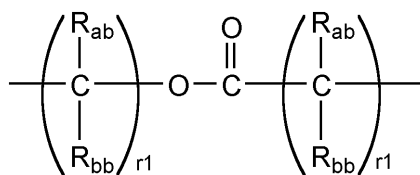
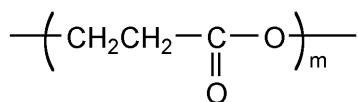
よい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。 R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

B_2 は、一般式 (V - 1) ~ (V - 4) のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

【 化 2 9 】



【 0 0 7 1 】

上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r₁は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【 0 0 7 2 】

以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

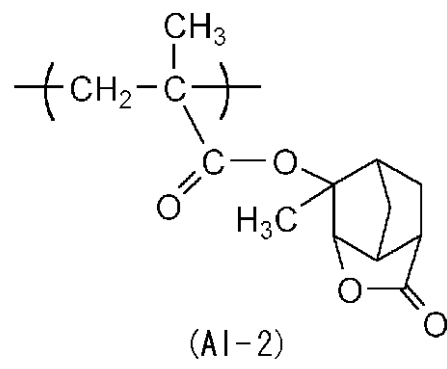
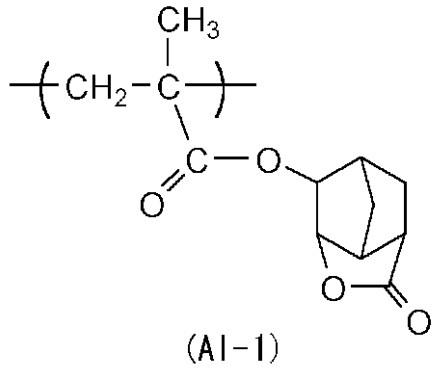
【 化 3 0 】

10

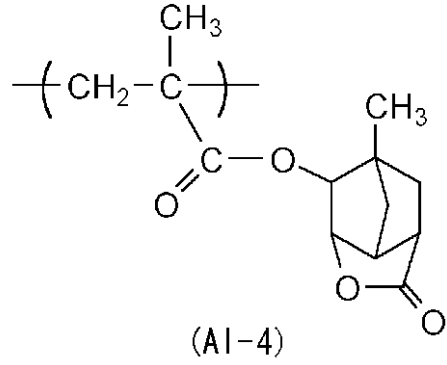
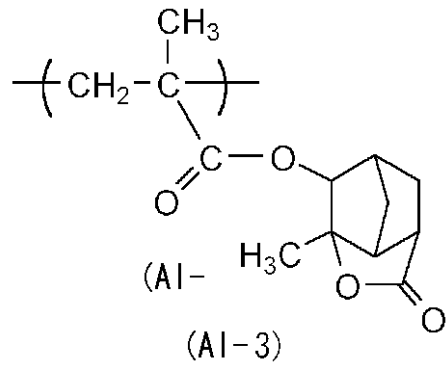
20

30

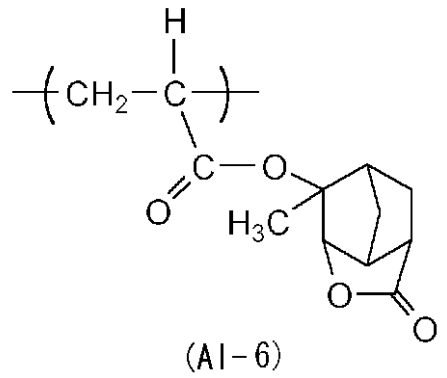
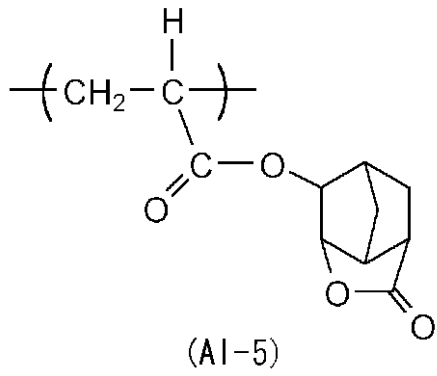
40



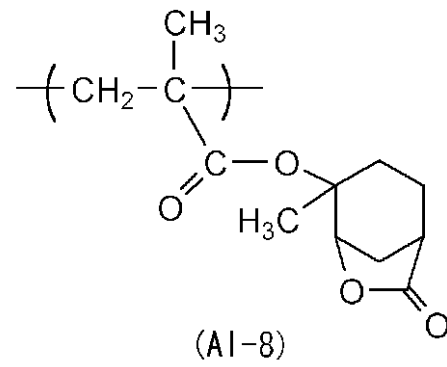
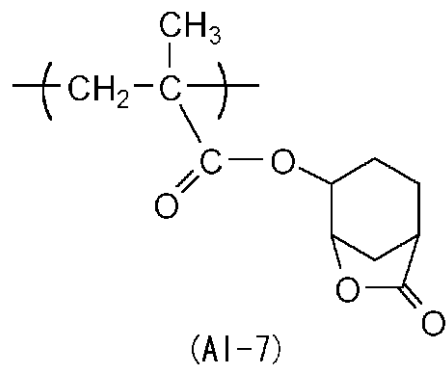
10



20



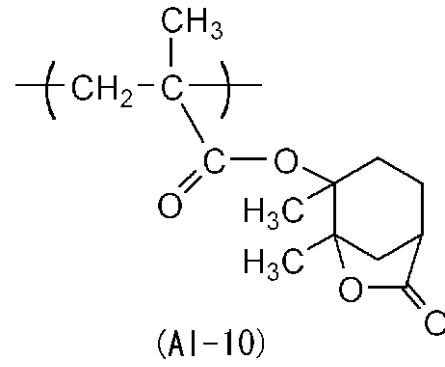
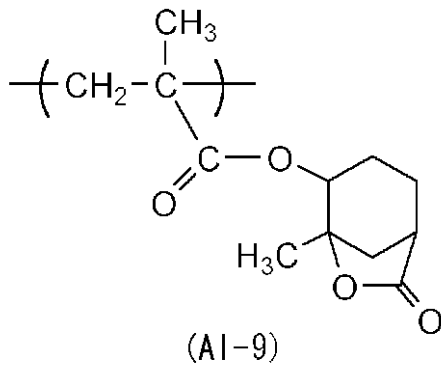
30



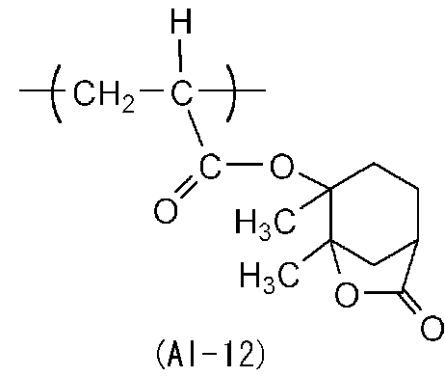
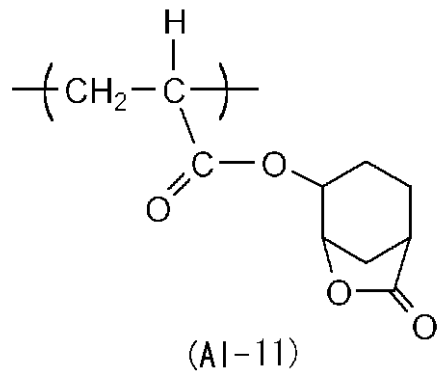
40

【 0 0 7 4 】

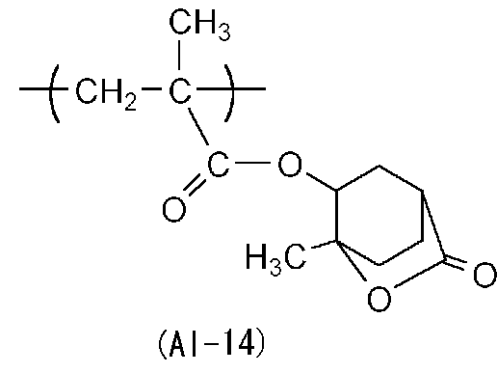
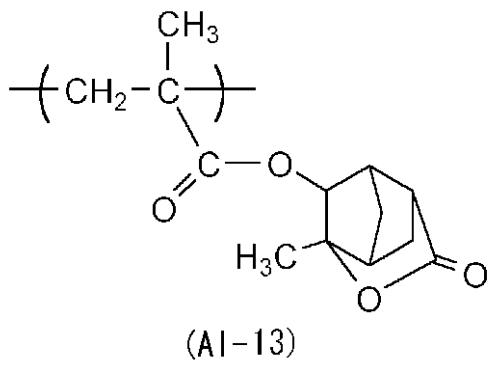
【 化 3 1 】



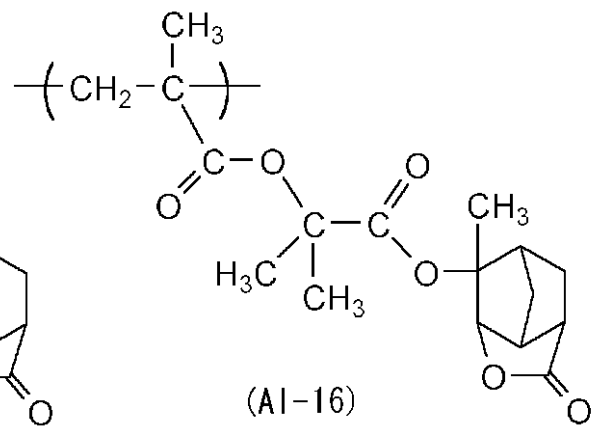
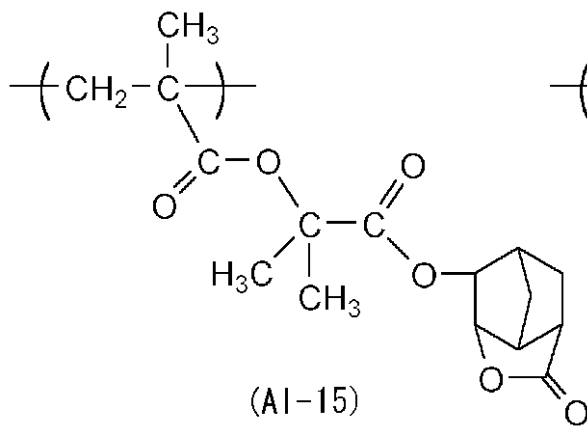
10



20



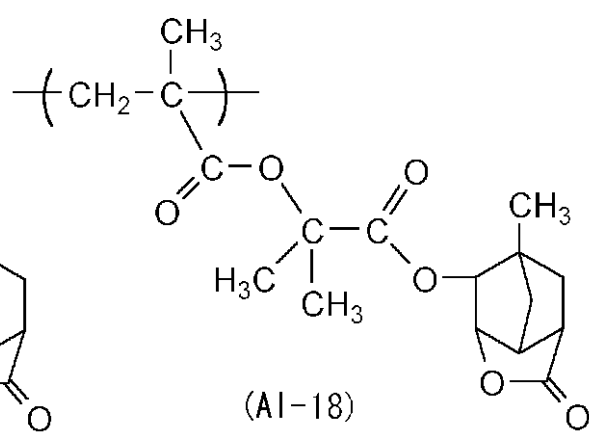
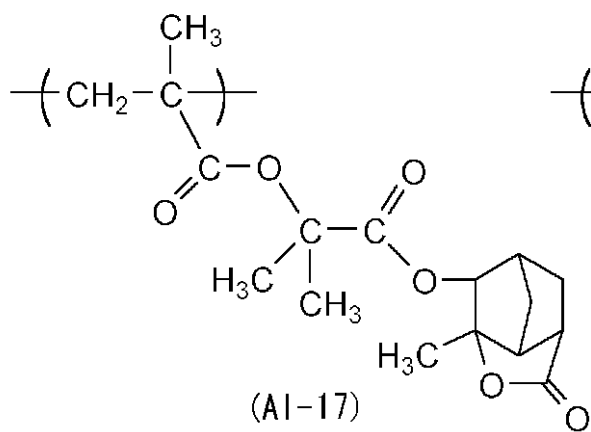
30



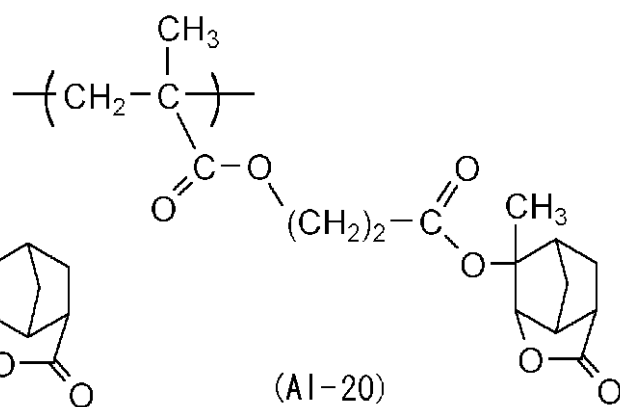
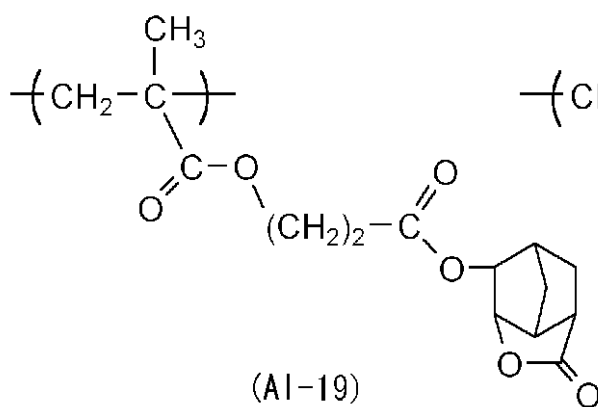
40

【 0 0 7 5 】

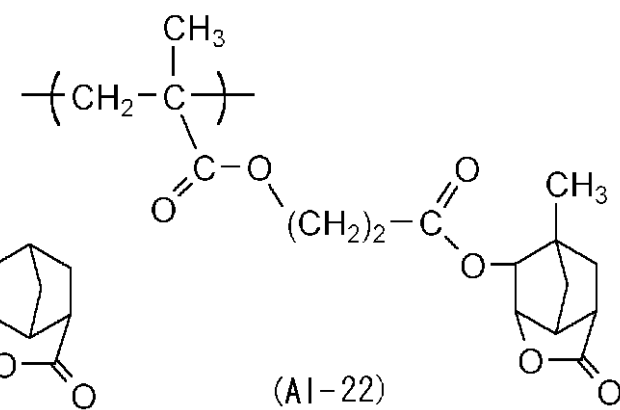
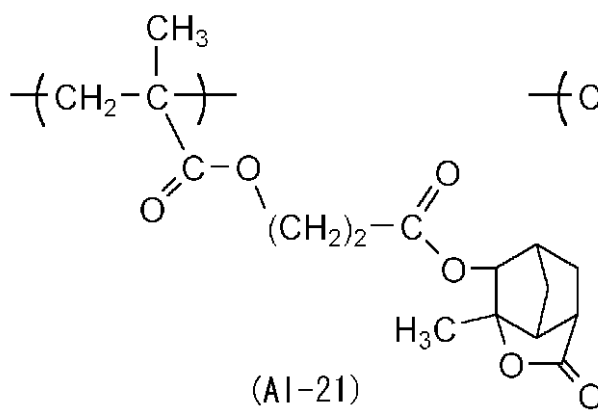
【 化 3 2 】



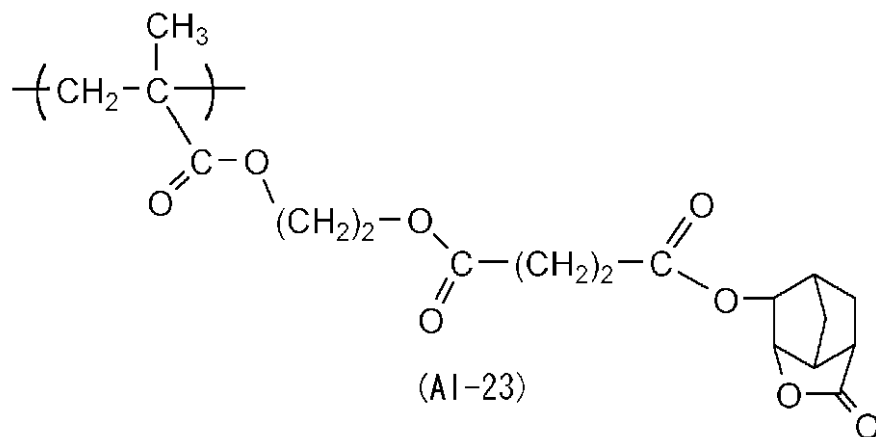
10



20



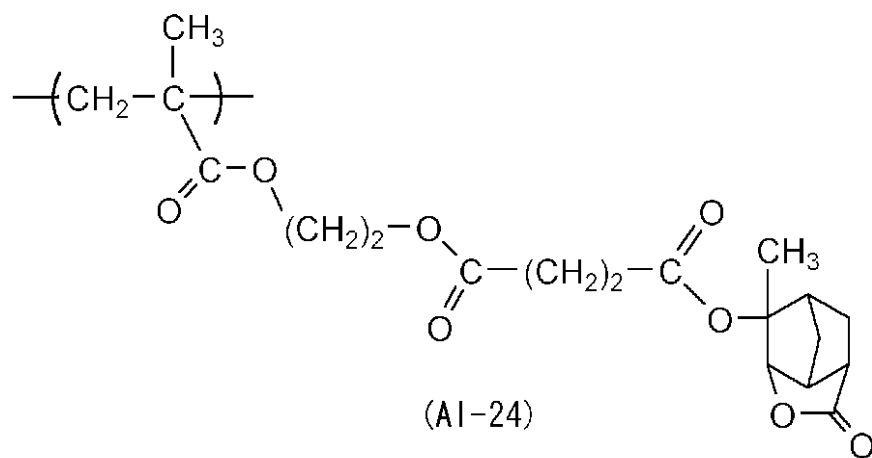
30



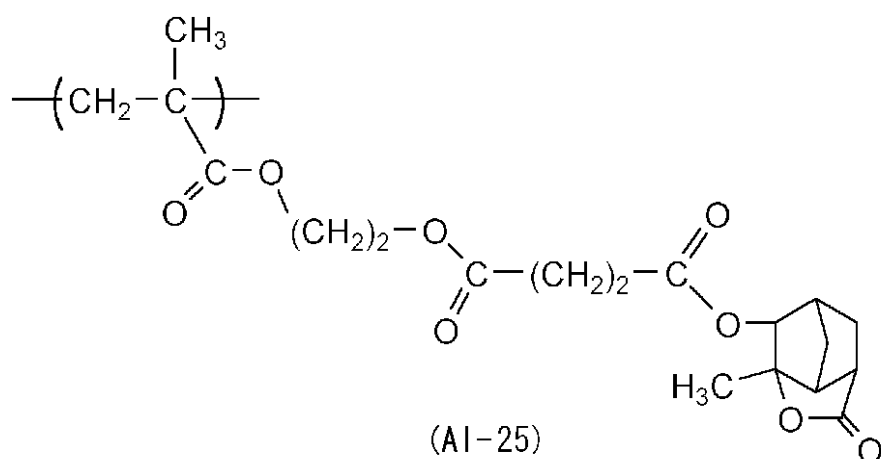
40

【 0 0 7 6 】

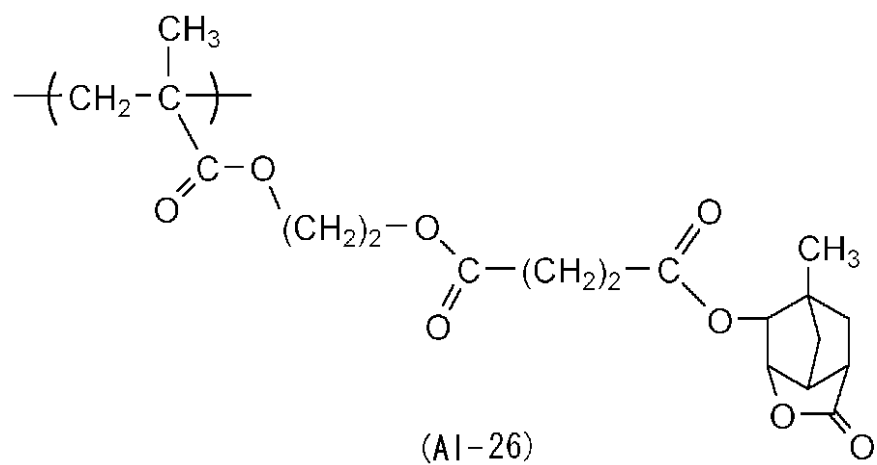
【 化 3 3 】



10



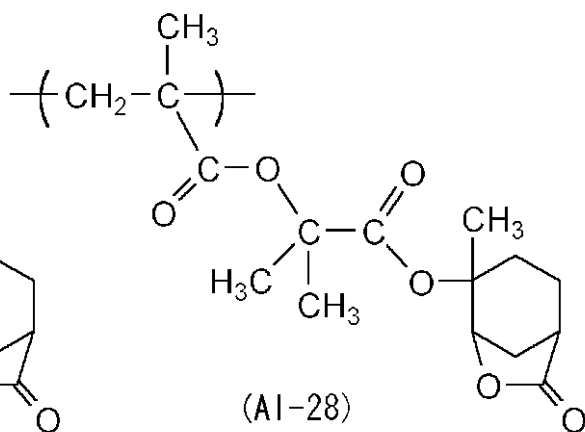
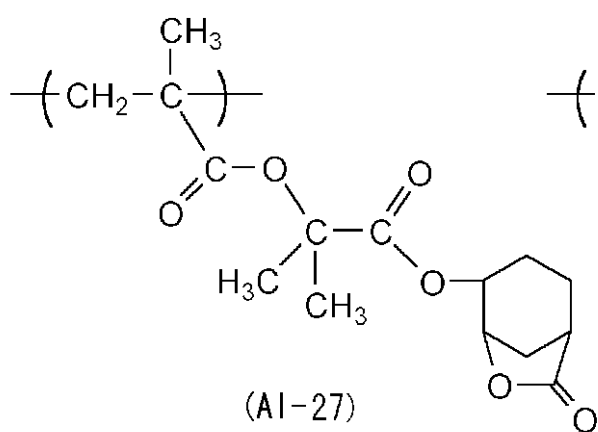
20



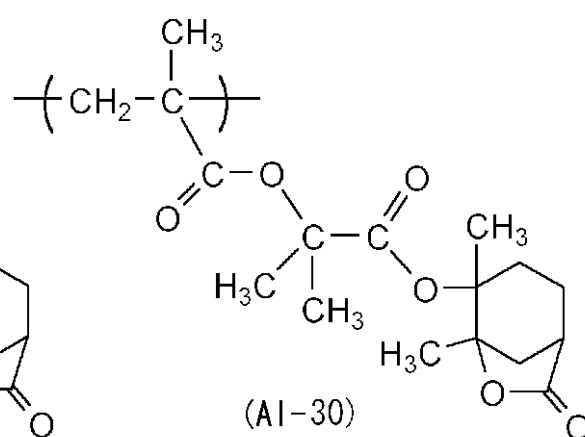
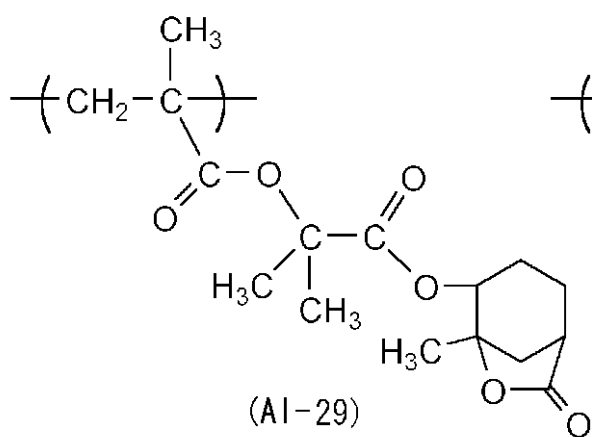
30

【 0 0 7 7 】
【 化 3 4 】

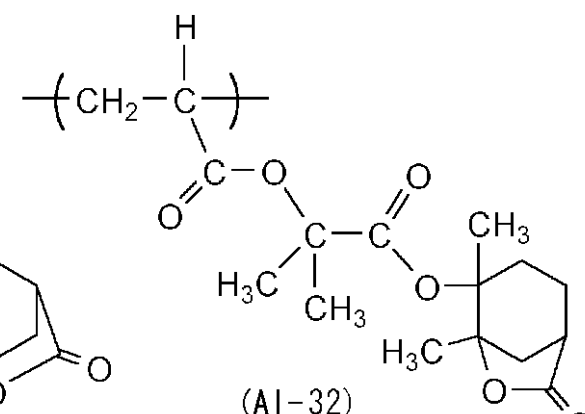
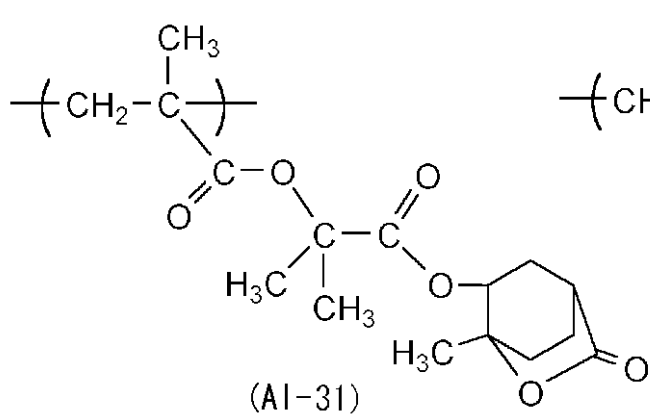
40



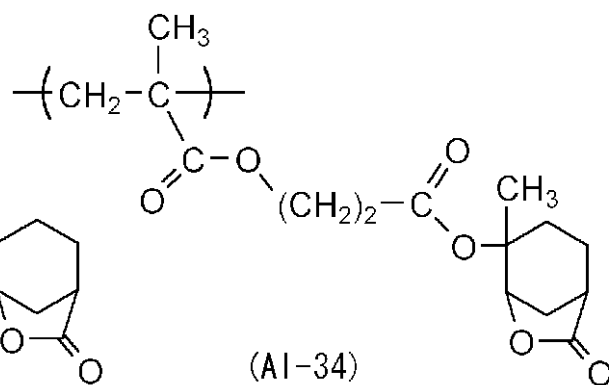
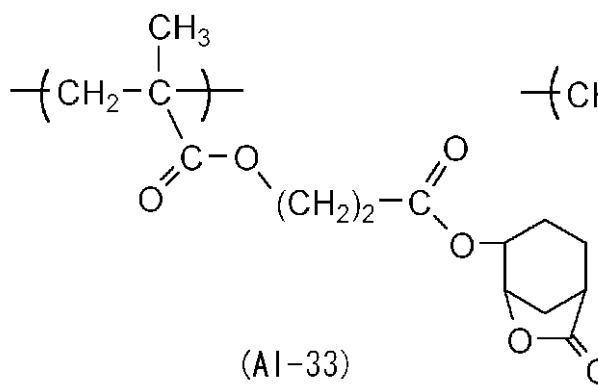
10



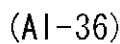
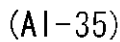
20



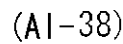
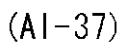
30



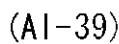
40



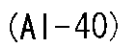
10



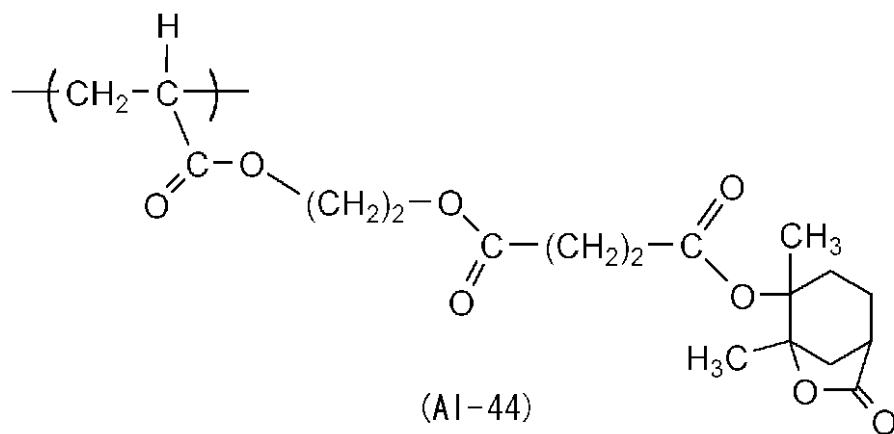
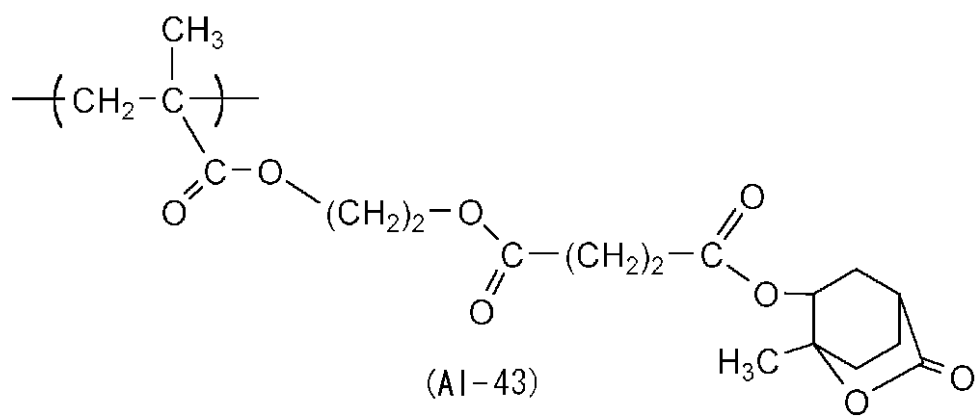
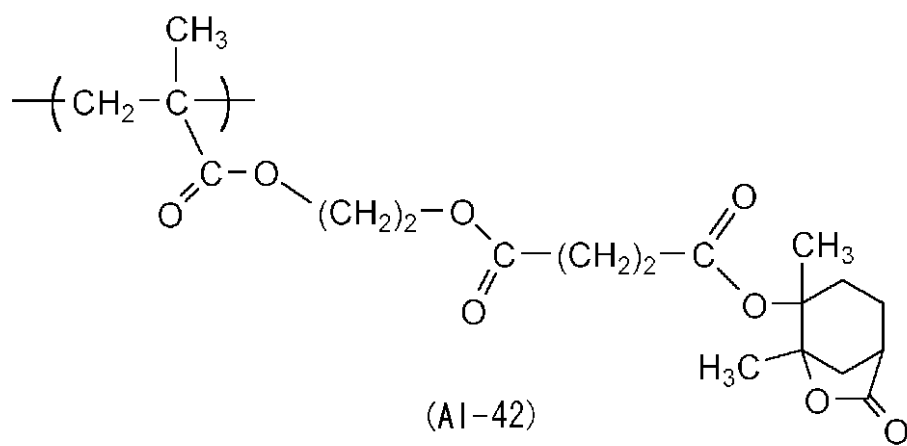
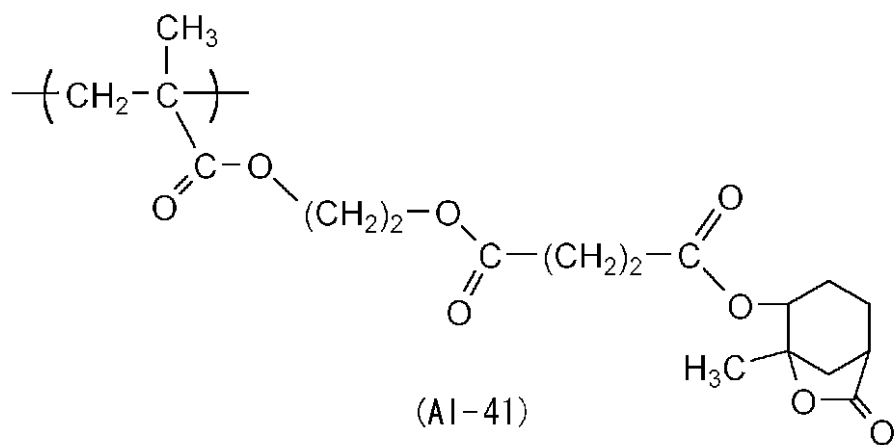
20



30



40

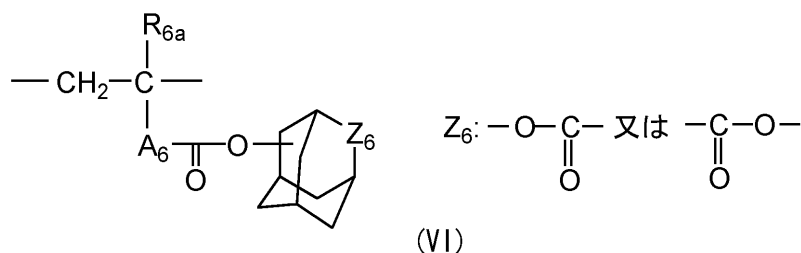


【 0 0 8 0 】

また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式（VI）で表される繰り返し単位を含有することができる。

【 0 0 8 1 】

【 化 3 7 】



10

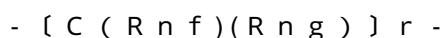
【 0 0 8 2 】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【 0 0 8 3 】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



20

上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は 1 ~ 10 の整数である。

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数 3 から 10 個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

30

【 0 0 8 4 】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 5)、アシル基 (例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基 (例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-CONHSO_2CH_3$ 等) が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) 等で置換されていてもよい。

【 0 0 8 5 】

40

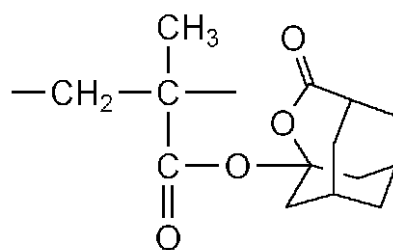
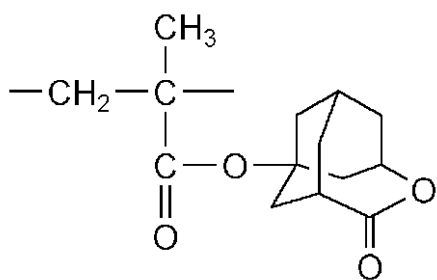
一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【 0 0 8 6 】

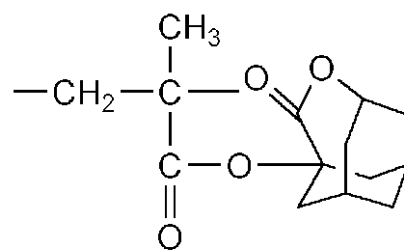
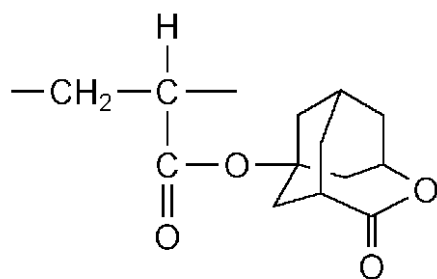
以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 7 】

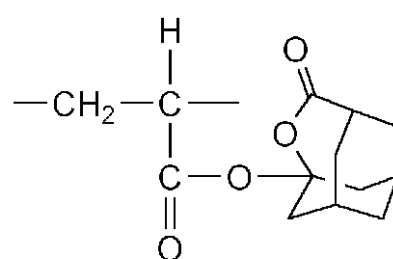
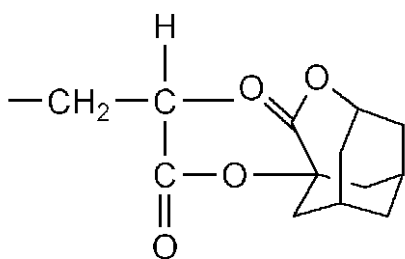
【 化 3 8 】



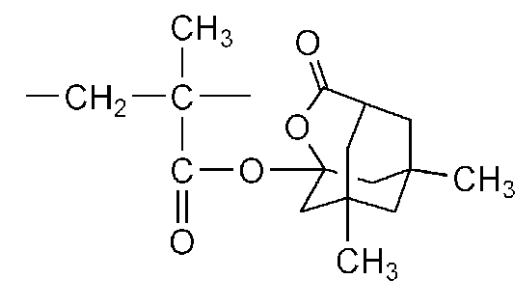
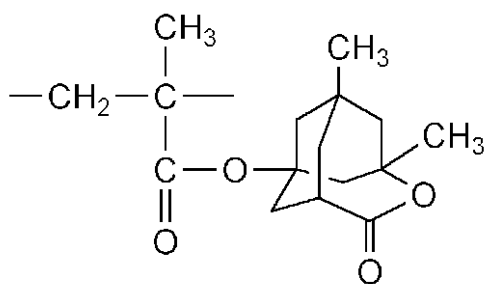
10



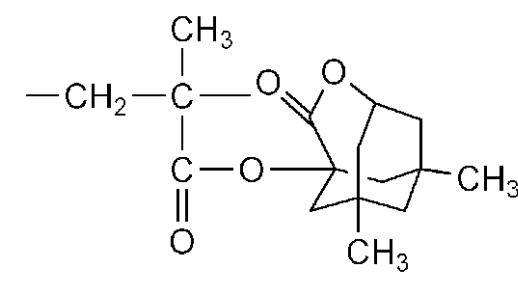
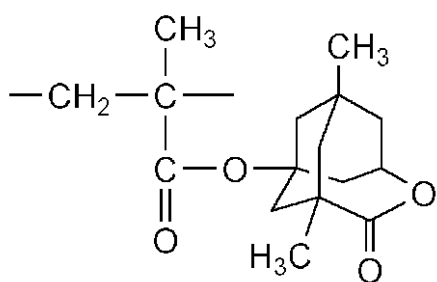
20



30

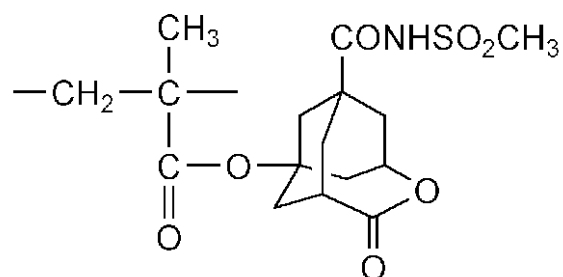
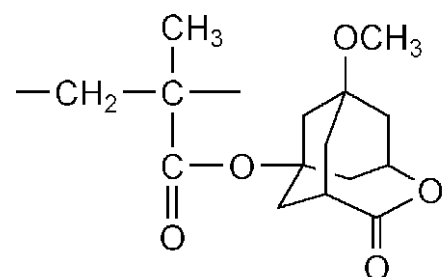
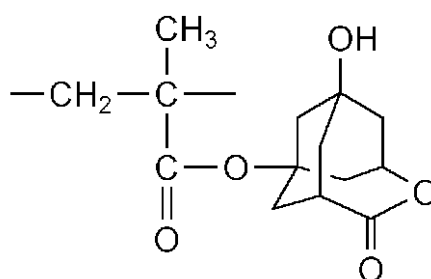
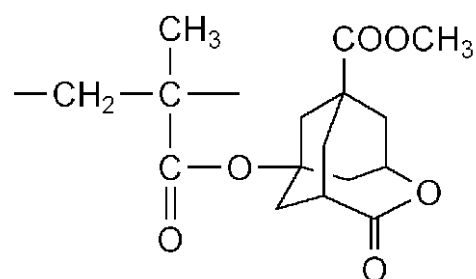
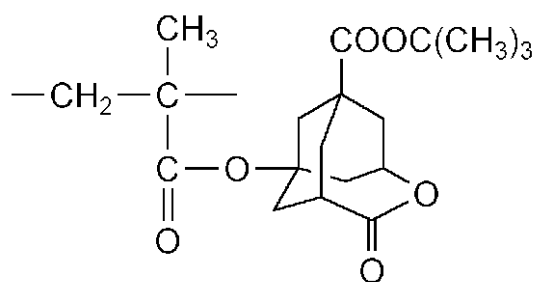
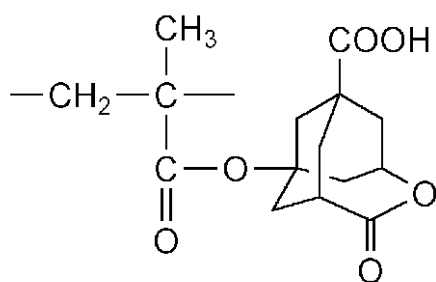


40



【 0 0 8 8 】

【 化 3 9 】

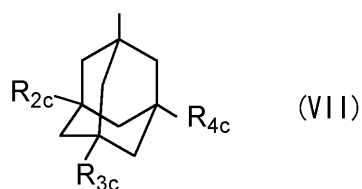


【 0 0 8 9 】

更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【 0 0 9 0 】

【 化 4 0 】



【 0 0 9 1 】

一般式 (VII) 中、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【 0 0 9 2 】

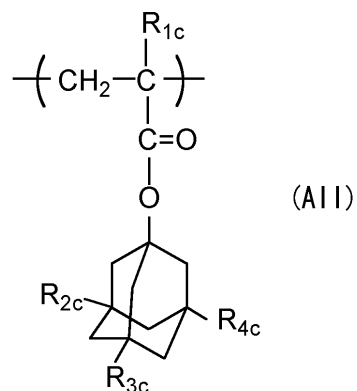
一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【 0 0 9 3 】

一般式 (VII) で表される基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等を挙げることができる。

【 0 0 9 4 】

【 化 4 1 】



10

【 0 0 9 5 】

一般式 (A II) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

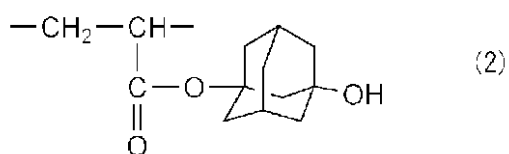
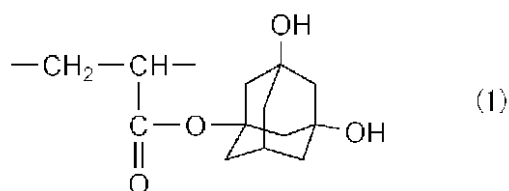
【 0 0 9 6 】

以下に、一般式 (A II) で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

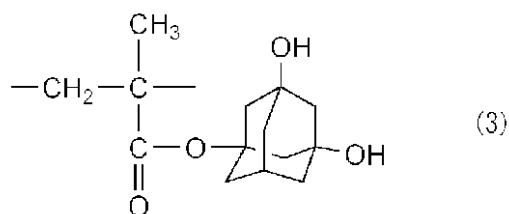
20

【 0 0 9 7 】

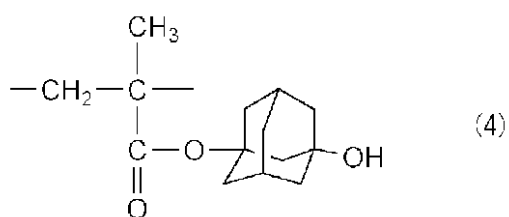
【 化 4 2 】



30



40



【 0 0 9 8 】

(A) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必

50

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含有することができる。

【0099】

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。

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

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

10

等の微調整が可能となる。

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。

【0100】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート)：

20

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0101】

メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート)：

30

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0102】

アクリルアミド類：

40

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0103】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10

50

のもの、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある)、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド等。

【0104】

アリル化合物：

アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0105】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0106】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルプトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0107】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0108】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0109】

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。

【0110】

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

【0111】

酸分解性樹脂中、一般式(Ia)で表される繰り返し単位と一般式(Ib)で表される繰り返し単位の総量は、全繰り返し構造単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

一般式(Ia)で表される繰り返し単位：一般式(Ib)で表される繰り返し単位(モル比)の範囲は、一般的には99/1~1/99、好ましくは90/10~10/90、更に好ましくは80/20~20/80である。

酸分解性樹脂中、一般式(pIII)~(pV)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。

10

20

30

40

50

一般式 (I V) ~ (V II) の繰返し単位の含有量は、総量として、全繰返し構造単位中 5 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 10 ~ 65 モル%、更に好ましくは 15 ~ 60 モル% である。

一般式 (I a) 又は (I b) で表される繰返し単位、(p III) ~ (p V) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し単位等を含む酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

【0112】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、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、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のような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、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。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 20 質量% 以上であり、好ましくは 30 質量% 以上、さらに好ましくは 40 質量% 以上である。反応温度は 10 ~ 150 であり、好ましくは 30 ~ 120、さらに好ましくは 50 ~ 100 である。

10

20

【0113】

本発明に係る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 である。重量平均分子量が 1, 000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200, 000 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

本発明の組成物が Ar F 露光用であるとき、Ar F 光への透明性の点から樹脂は芳香環を有しないことが好ましい。

また、樹脂の主鎖に脂環基を有しないことが、コンタクトホールの抜け性に優れる点、またデフォーカスラチチュード (焦点ずれの許容範囲) が顕著に向上する点から好ましい。

30

【0114】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 40 ~ 99.99 質量% が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 質量% である。

【0115】

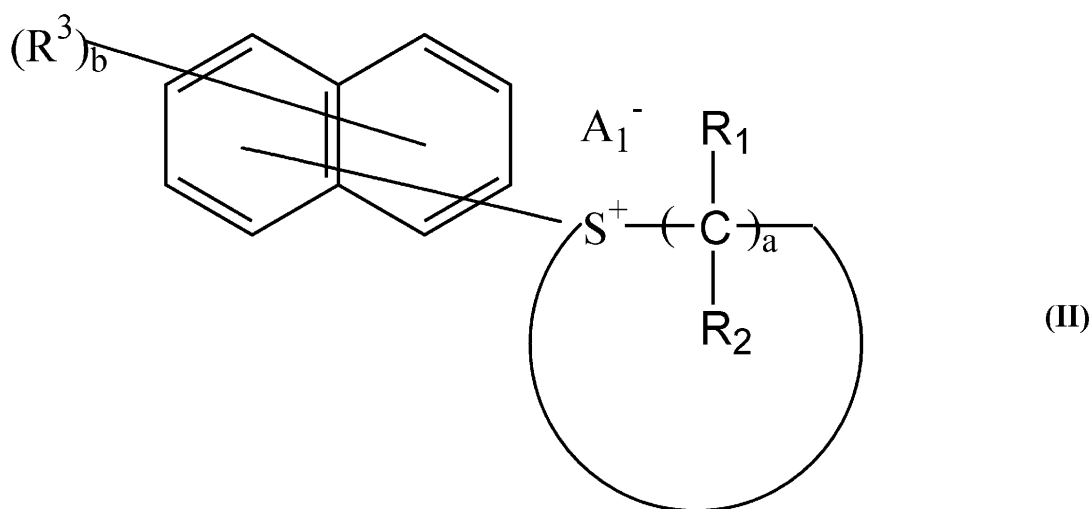
(2) (B) 一般式 (I I) で表される化合物

本発明における (B) 一般式 (I I) で表される化合物は、光 (400 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、Kr F エキシマレーザー光)、Ar F エキシマレーザー光、電子線、X 線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物である。

40

【0116】

【化 43】



10

【0117】

式 (II) 中、

R^1 および R^2 は、各々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R^3 は水酸基または $-OR^4$ を表す。(但し、 R^4 は炭素数 1 ~ 15 の 1 価の有機基を示す。) を表す。

A_1^- は 1 価のアニオンを表す。

a は 4 ~ 7 の整数、 b は 0 ~ 7 の整数である。

20

【0118】

式 (II) において、 R^1 および R^2 の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

【0119】

また、 R^3 の $-OR^4$ としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、 n -プロポキシメトキシ基、 i -プロポキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1- n -プロポキシエトキシ基、1- i -プロポキシエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2- n -プロポキシエトキシ基、2- i -プロポキシエトキシ基、1-メトキシプロポキシ基、2-メトキシプロポキシ基、3-メトキシプロポキシ基、1-エトキシプロポキシ基、2-エトキシプロポキシ基、3-エトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 n -プロポキシカルボニルオキシ基、 i -プロポキシカルボニルオキシ基、 n -ブトキシカルボニルオキシ基、 i -ブトキシカルボニルオキシ基、 sec -ブトキシカルボニルオキシ基、 t -ブトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基；2-テトラヒドロフランニルオキシ基、2-テトラヒドロピランニルオキシ基等の環式アセタール基；ベンジルオキシ基、 o -メチルベンジルオキシ基、 m -メチルベンジルオキシ基、 p -メチルベンジルオキシ基、 p - t -ブチルベンジルオキシ基、 p -メトキシベンジルオキシ基等の(置換)ベンジルオキシ基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、 i -プロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 i -ブトキシカルボニルメチル基、 sec -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等のアルコキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

30

40

【0120】

また、 A_1^- の 1 価アニオンとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸(例えば、式 $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3H$ で表される n -フルオロブタンスルホン酸)、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸

50

、ピレンスルホン酸、カンファースルホン酸等のスルホン酸類に由来するスルホン酸アニオンのほか、 BF_4^- 、 F_6P^- 、 F_6As^- 、 F_6Sb^- 、 ClO_4^- 等を挙げることができる。

【0121】

このような酸発生剤(B)は、例えば、下記式で示される公知の方法、例えば特開平10-232490号公報に記載の方法で合成することができる。

【0122】

酸発生剤(A)の具体例としては、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウム-n-ノナフルオロブタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウム-n-ノナフルオロブタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウム-n-ノナフルオロブタンスルホネート、4-t-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウム-n-ノナフルオロブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、4-t-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパラトルエンスルホネート等の4-置換-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウム塩類；

【0123】

5-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-n-プロポキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-(2-メ

10

20

30

40

50

トキシエトキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - メトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - エトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - n - プロポキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - i - プロポキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - n - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - t - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - (2 - テトラヒドロフラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、7 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモネート、7 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパラトルエンスルホネート等の7 - 置換 - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウム塩類；

【0126】

これらの酸発生剤(A)のうち、特に、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - t - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウム - n - ノナフルオロブタンスルホネート、4 - メトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウム - n - ノナフルオロブタンスルホネート、4 - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウム - n - ノナフルオロブタンスルホネート、4 - t - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウム - n - ノナフルオロブタンスルホネート等が好ましい。

【0127】

(B)成分の最も好ましい具体例を以下に示す。

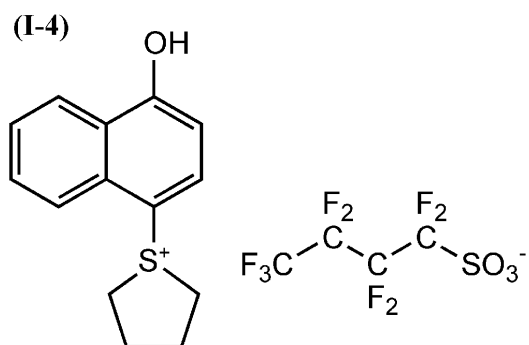
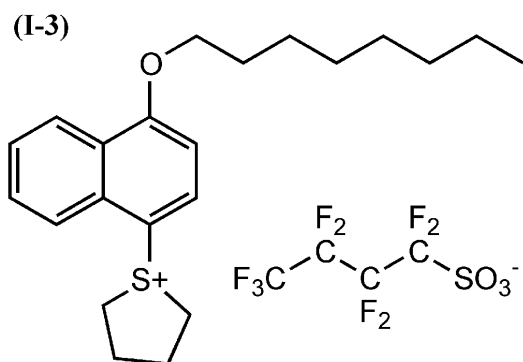
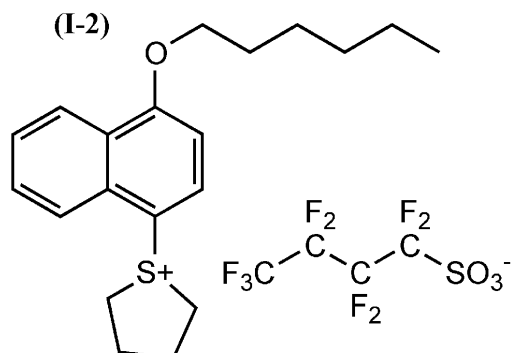
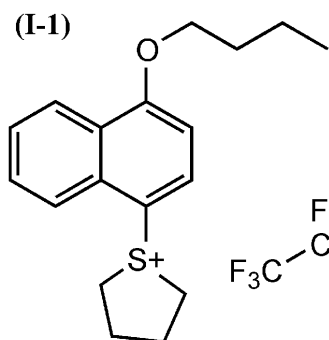
【0128】

【化44】

10

20

30



【 0 1 2 9 】

(B) 成分の化合物の本発明のレジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1 ~ 2.0 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 1.0 質量%、更に好ましくは 1 ~ 7 質量% である。

【 0 1 3 0 】

(B) 成分以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分 (B) 以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。

本発明の (B) 成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比 (成分 (A) / その他の酸発生剤) で、通常 100 / 0 ~ 20 / 80、好ましくは 100 / 0 ~ 40 / 60、更に好ましくは 100 / 0 ~ 50 / 50 である。

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

【 0 1 3 1 】

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

【 0 1 3 2 】

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

【 0 1 3 3 】

さらに米国特許第 3、779、778 号、欧州特許第 126、712 号等に記載の光によ

10

20

30

40

50

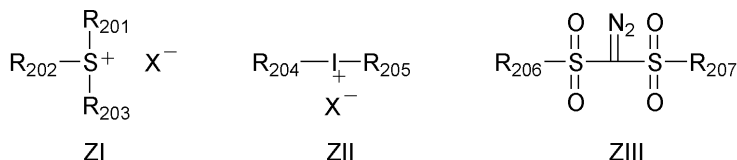
り酸を発生する化合物も使用することができる。

【 0 1 3 4 】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で特に好ましい化合物として、下記一般式 (Z I)、(Z I I)、(Z I I I) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 5 】

【 化 4 5 】



10

【 0 1 3 6 】

上記一般式 (Z I) において、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に有機基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表し、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。

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。

20

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリール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、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【 0 1 3 7 】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

30

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【 0 1 3 8 】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおける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。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、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。

40

【 0 1 3 9 】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、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、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、例えば、メト

50

キシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数 1 ~ 15 のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n - ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec - ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0140】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

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

【0141】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリール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、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリール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、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0142】

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。

【0143】

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、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【0144】

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

【0145】

X - 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アルカン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アリール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。X - の非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 のパーフロロアルカンスルホン酸アニオン、最も好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。

【0146】

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

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

R_{201} ~ R_{203} の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレ

10

20

30

40

50

ン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物(Z1-1)、(Z1-2)、(Z1-3)における対応する基を挙げることができる。

【0147】

尚、一般式(Z1)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(Z1)で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(Z1)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0148】

更に好ましい(Z1)成分として、以下に説明する化合物(Z1-1)、(Z1-2)、及び(Z1-3)を挙げることができる。

【0149】

化合物(Z1-1)は、上記一般式(Z1)の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

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を挙げることができる。

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。

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は、炭素数1～15の直鎖、分岐又は環状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。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基は、アルキル基(例えば炭素数1～15)、アリール基(例えば炭素数6-から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、分岐又は環状アルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数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。

【0150】

次に、化合物(Z1-2)について説明する。

化合物(Z1-2)は、式(Z1)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アシル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

【0151】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、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の環状アルキル基(シクロペンチル基、

10

20

30

40

50

シクロヘキシル基、ノルボルニル基)を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状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。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての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のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

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

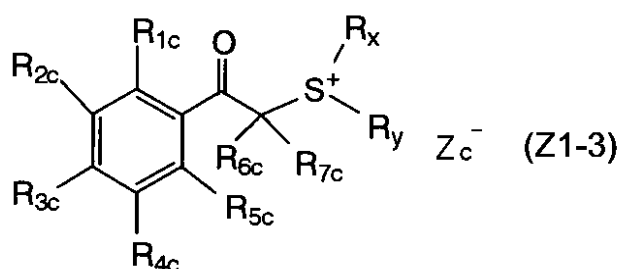
10

【0152】

化合物(Z1-3)とは、以下の一般式(Z1-3)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。

【0153】

【化46】



20

【0154】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、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、水素原子を表す。

30

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、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。

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、前記Z1の X^- と同様のものがあげられる。

【0155】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、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のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5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)、炭素数3～8の環状アルキル基(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。

40

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から 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。

50

【 0 1 5 6 】

R_x及びR_yとしてのアルキル基は、R_{1c} ~ R_{5c}としてのアルキル基と同様のものを挙げる
ことができる。

2 - オキソアルキル基は、R_{1c} ~ R_{5c}としてのアルキル基の2位に > C=Oを有する基を
挙げるができる。

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} ~ R_{5c}としてのア
ルコキシ基と同様のものを挙げるができる。

R_x及び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。

【 0 1 5 7 】

10

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、R₂₀₄ ~ R₂₀₇は、各々独立に、置換基を有してても
よいアリアル基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R₂₀₄ ~ R₂₀₇のアリアル基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくは
フェニル基である。

R₂₀₄ ~ R₂₀₇としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、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の環状アルキル基(シクロペンチル基、
シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げるができる。

R₂₀₄ ~ R₂₀₇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)、アリアル基(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ができる。

20

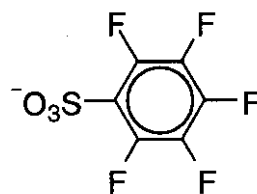
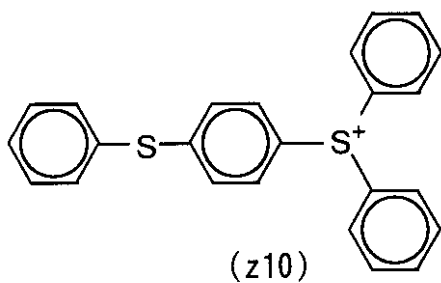
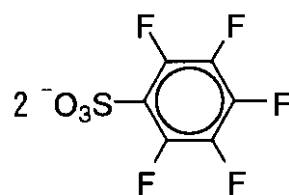
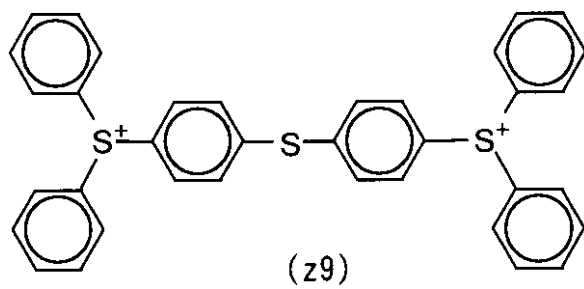
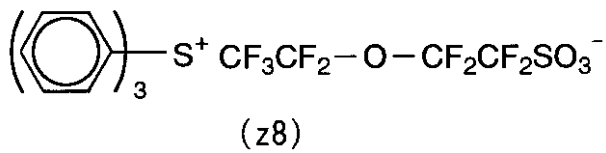
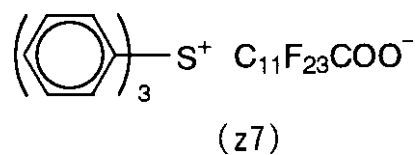
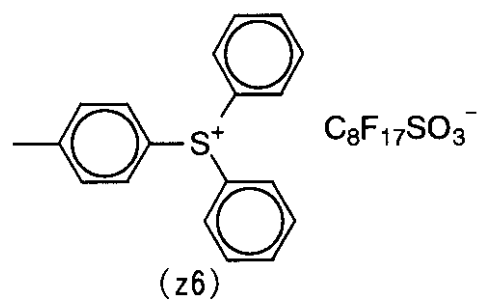
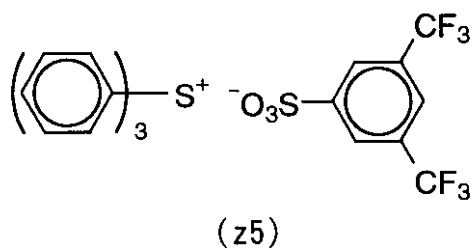
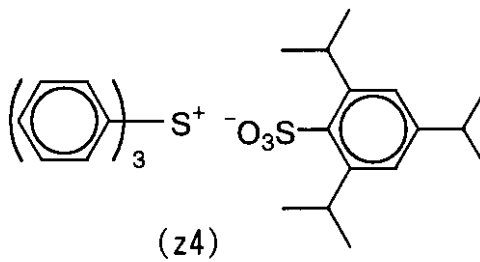
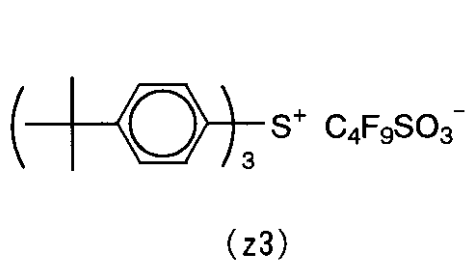
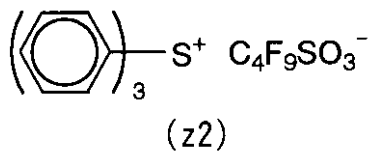
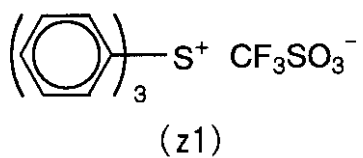
X⁻は、非求核性アニオンを表し、前記Z 1に於けるX⁻の非求核性アニオンと同様のもの
を挙げることができる。

【 0 1 5 8 】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特
に好ましいものの例を以下に挙げる。

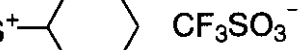
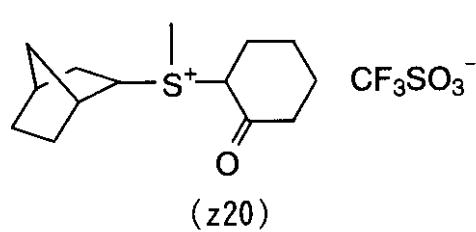
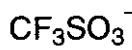
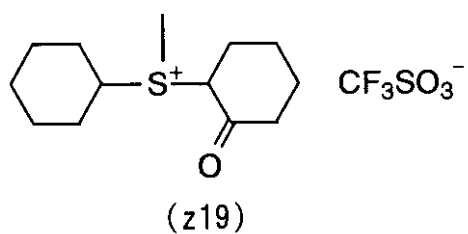
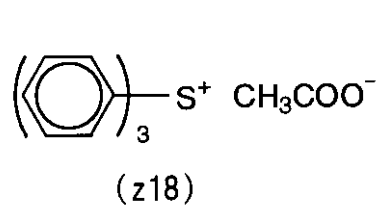
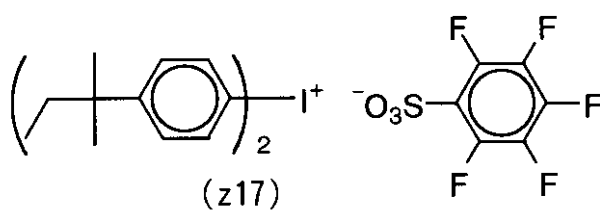
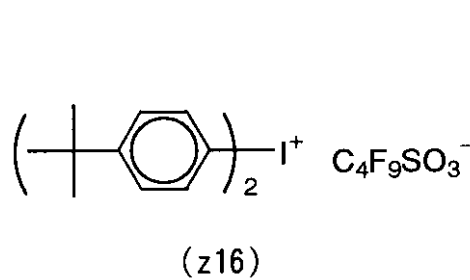
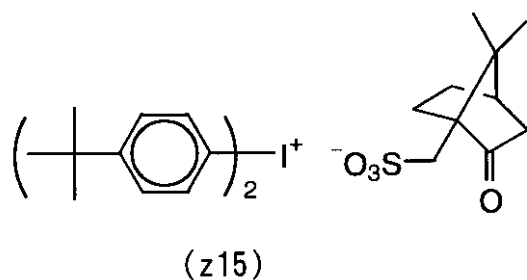
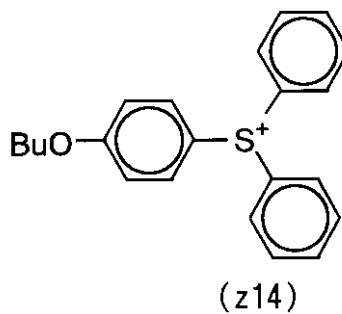
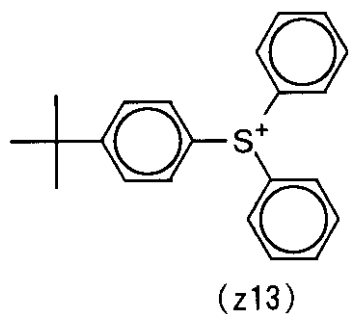
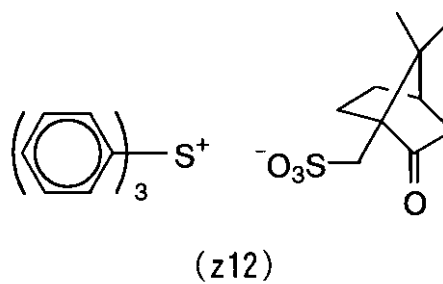
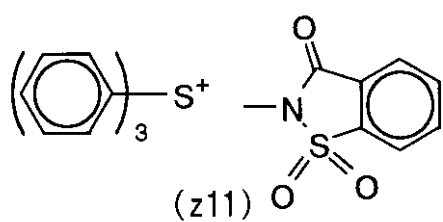
【 0 1 5 9 】

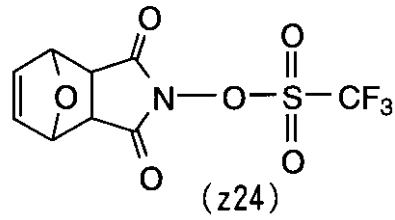
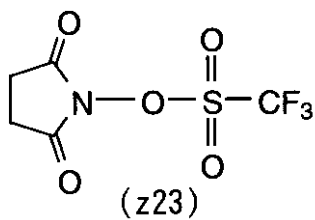
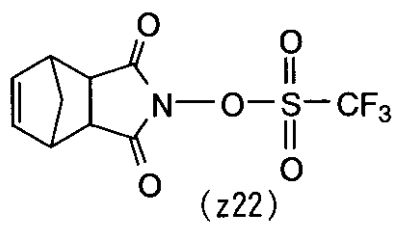
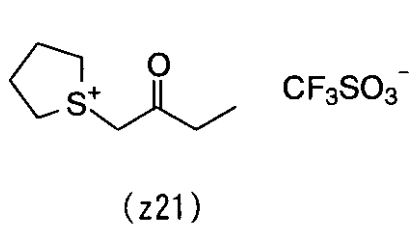
【 化 4 7 】



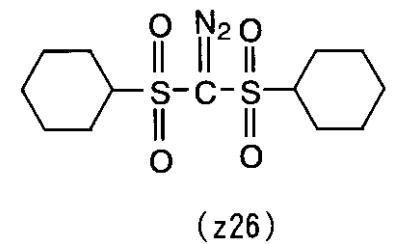
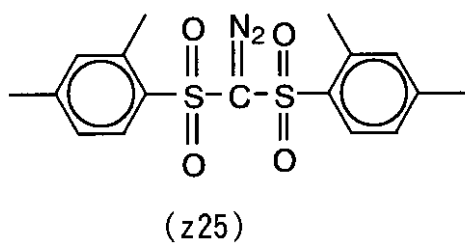
【 0 1 6 0 】

【 化 4 8 】

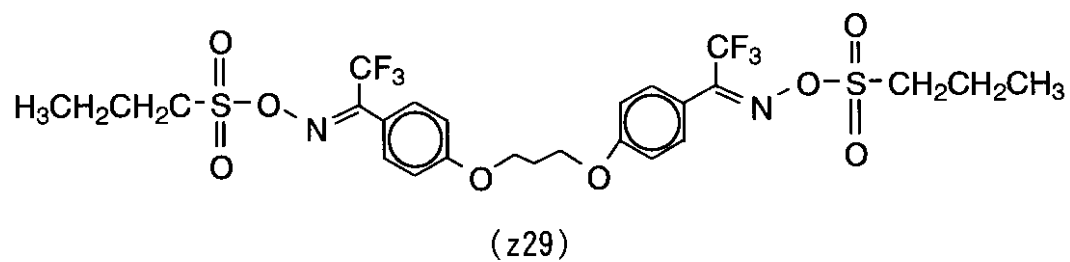
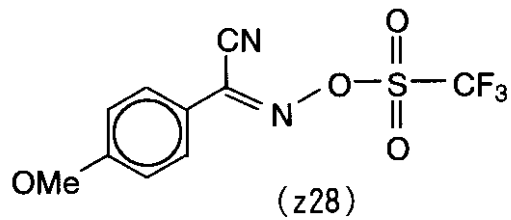
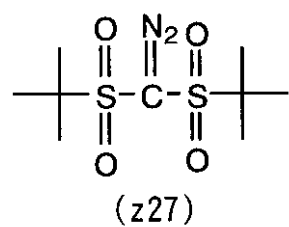




10



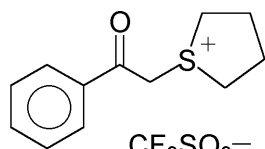
20



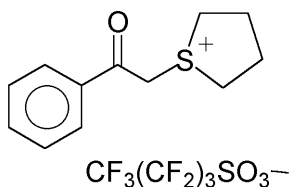
30

【 0 1 6 2 】

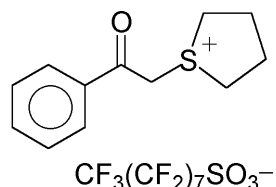
【 化 5 0 】



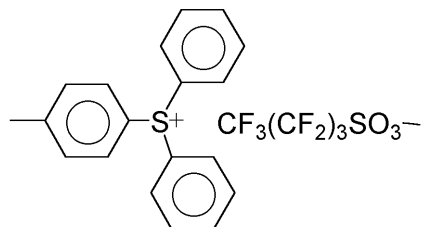
(z 30)



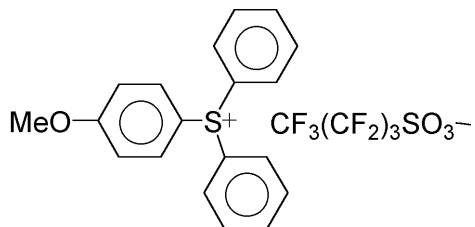
(z 31)



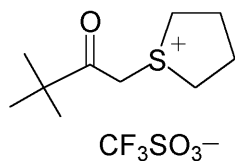
(z 32)



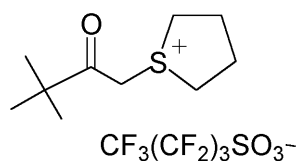
(z 33)



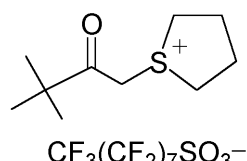
(z 34)



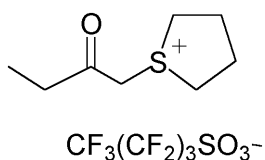
(z 35)



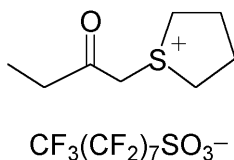
(z 36)



(z 37)



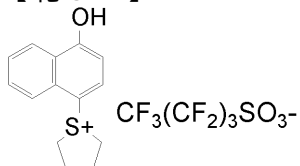
(z 38)



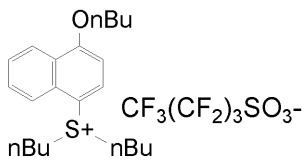
(z 39)

【 0 1 6 3 】

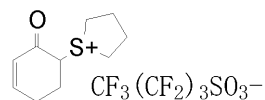
【 化 5 1 】



(z40)



(z41)



(z42)

【 0 1 6 4 】

〔 3 〕 その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【 0 1 6 5 】

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

本発明のレジスト組成物がフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤とを含有することによ

10

20

30

40

50

り、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

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

10

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

【0166】

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。

20

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基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。

30

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_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

40

【0167】

フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%で

50

ある。

【 0 1 6 8 】

本発明で用いることのできる好ましい (D) 有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

【 0 1 6 9 】

【 化 5 2 】



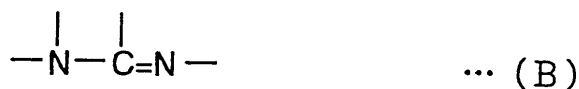
10

【 0 1 7 0 】

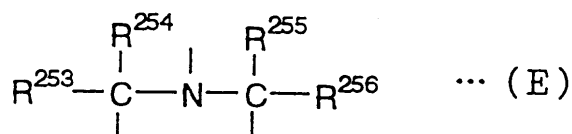
ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシルアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 1 7 1 】

【 化 5 3 】



20



30

【 0 1 7 2 】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

40

50

【 0 1 7 3 】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1、1 - ジメチルグアニジン、1、1、3、3、- テトラメチルグアニジン、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジエチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリジン、2 - アミノ - 5 - メチルピリジン、2 - アミノ - 6 - メチルピリジン、3 - アミノエチルピリジン、4 - アミノエチルピリジン、3 - アミノピロリジン、ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、4 - アミノ - 2、2、6、6 - テトラメチルピペリジン、4 - ピペリジノピペリジン、2 - イミノピペリジン、1 - (2 - アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3 - アミノ - 5 - メチルピラゾール、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - p - トリルピラゾール、ピラジン、2 - (アミノメチル) - 5 - メチルピラジン、ピリミジン、2、4 - ジアミノピリミジン、4、6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル)モルフォリン、1、5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ - 7 - エン、1、4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N - ヒドロキシエチルモルホリン、N - ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11 - 52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報〔0005〕に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

20

【 0 1 7 4 】

特に好ましい具体例は、1、5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ - 7 - エン、1、4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4、4 - ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1、2、2、6、6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1、5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ - 7 - エン、1、4 - ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4 - ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1、2、2、6、6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバゲートが好ましい。

30

【 0 1 7 5 】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001 ~ 10質量%、好ましくは0.001 ~ 5質量%である。0.001質量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10質量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【 0 1 7 6 】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、- ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N、N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

40

【 0 1 7 7 】

50

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0178】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この薄膜の膜厚は0.2~1.2 μm が好ましい。

本発明において使用することができる無機基板とは、通常のBareSi基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

10

また、本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0179】

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、 γ -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が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

20

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、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0180】

上記レジスト液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（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。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、電子ビーム等が挙げられる。

30

【0181】

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（通常0.1~10質量%）を使用することができる。更に、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。

40

【0182】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

50

【 0 1 8 3 】

樹脂 (1) の合成

2 - エチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、イソアダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、メタクリル酸を 2 5 / 2 5 / 4 0 / 1 0 の割合で仕込みメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分濃度 3 0 % の溶液 1 0 0 m L を調製した。この溶液に和光純薬製 V - 6 0 1 を 4 m o l % 加え、これを窒素雰囲気下、4 時間かけて 8 0 に加熱したメチルイソブチルケトン 1 0 m L に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 / I S O プロピルアルコール = 1 / 1 の混合溶媒 1 L に晶析、析出した白色粉体をメタノール 1 L で洗浄し、目的物である樹脂 (1) を回収した。

C ¹³ NMR から求めたポリマー組成比は 2 2 / 2 7 / 3 9 / 1 2 であった。また、G P C 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 8 7 0 0 であった。

上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂を合成した。(繰り返し単位 1、2、3、4 は構造式の左からの順番を示す)

【 0 1 8 4 】

【 表 1 】

表 1

樹脂	繰り返し単位 1 一般式 Ia (mol%)	繰り返し単位 2 一般式 Ib (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	26	25	36	13	9100
3	25	24	36	15	8900
4	28	26	34	12	9000
5	24	28	22	26	8100
6	29	20	26	25	7100
7	28	20	25	27	9400
8	30	21	47	2	10200
9	26	23	18	33	7800
10	26	28	34	12	9200
11	20	33	30	17	8600
12	30	25	42	3	10200
13	28	28	35	10	9300
14	35	25	20	20	8500
15	26	25	35	14	8200
16	20	18	41	21	9700
17	15	18	40	27	10100
18	17	19	44	20	8400

【 0 1 8 5 】

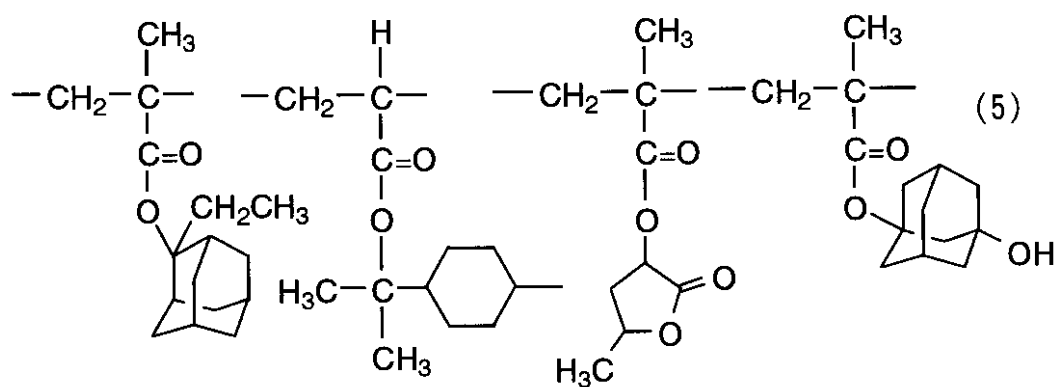
また、以下に上記樹脂 (1) ~ (1 8) の構造を示す。

【 0 1 8 6 】

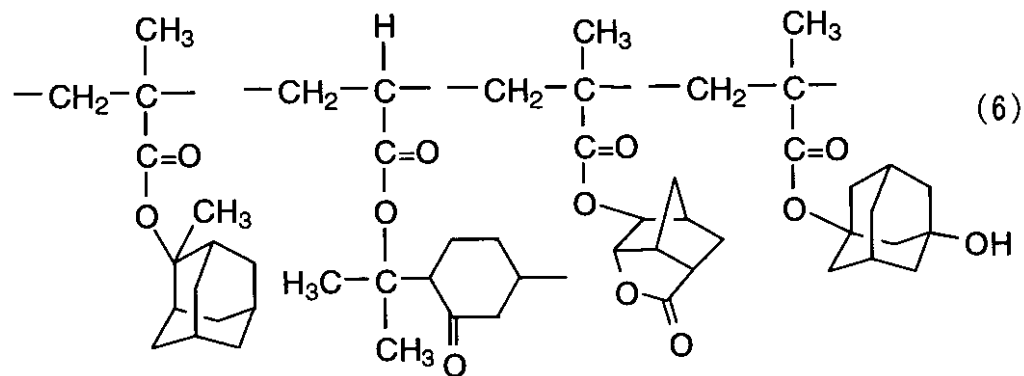
【 化 5 4 】



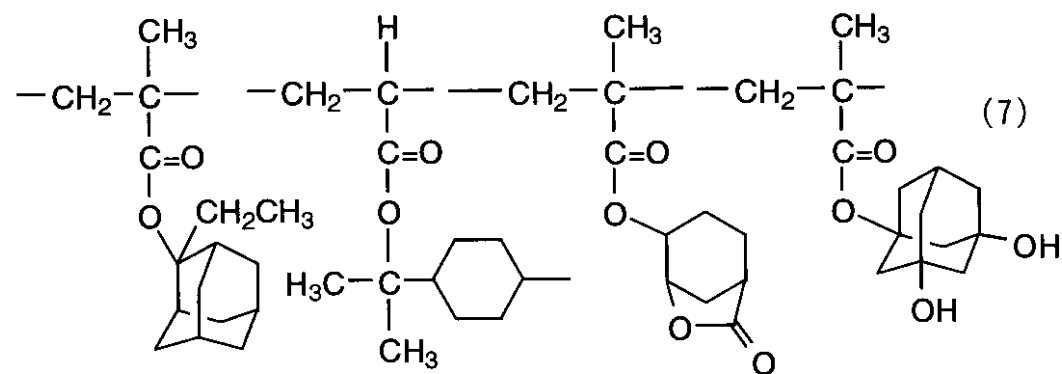
【化 5 5】



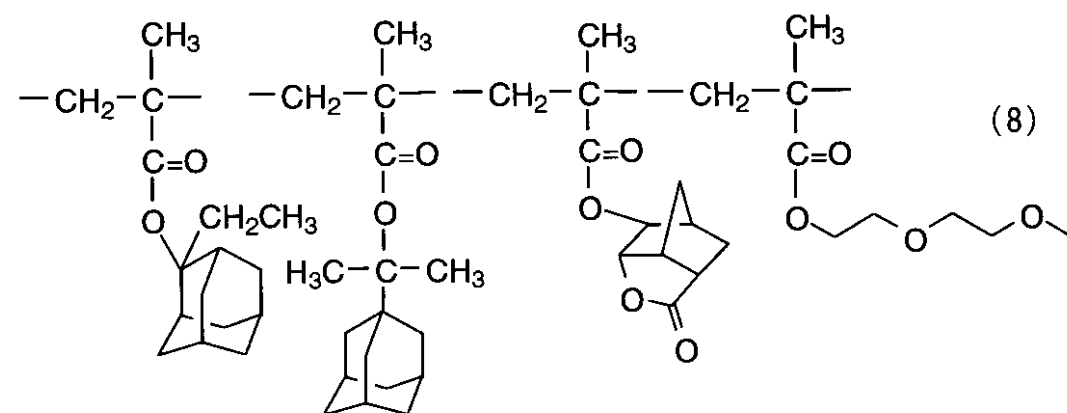
10



20



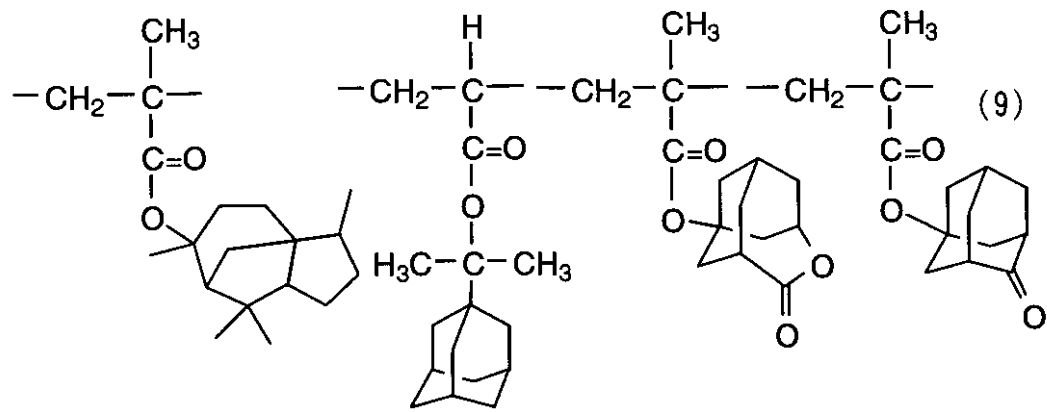
30



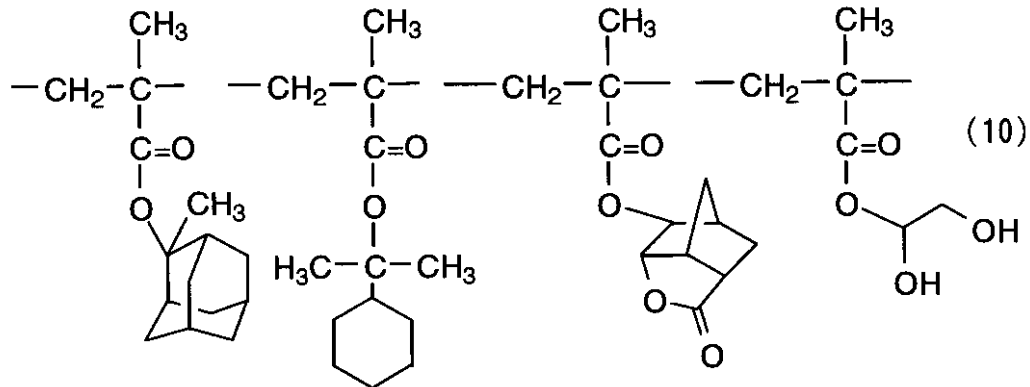
40

【 0 1 8 8 】

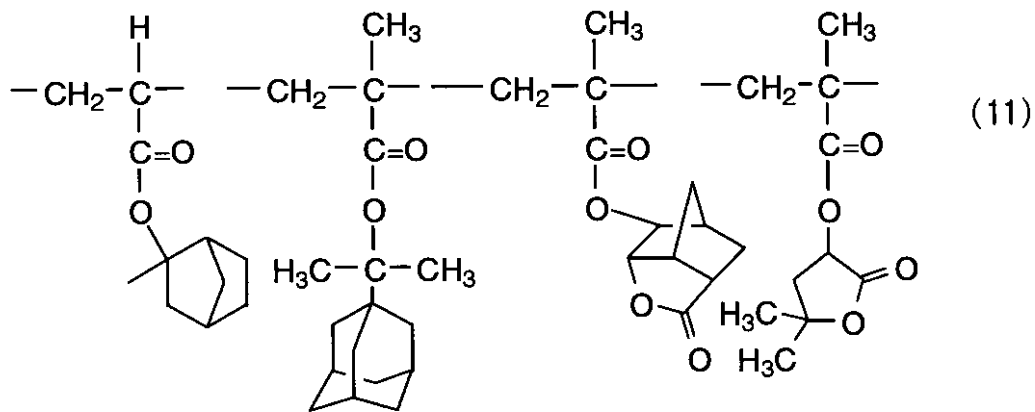
【 化 5 6 】



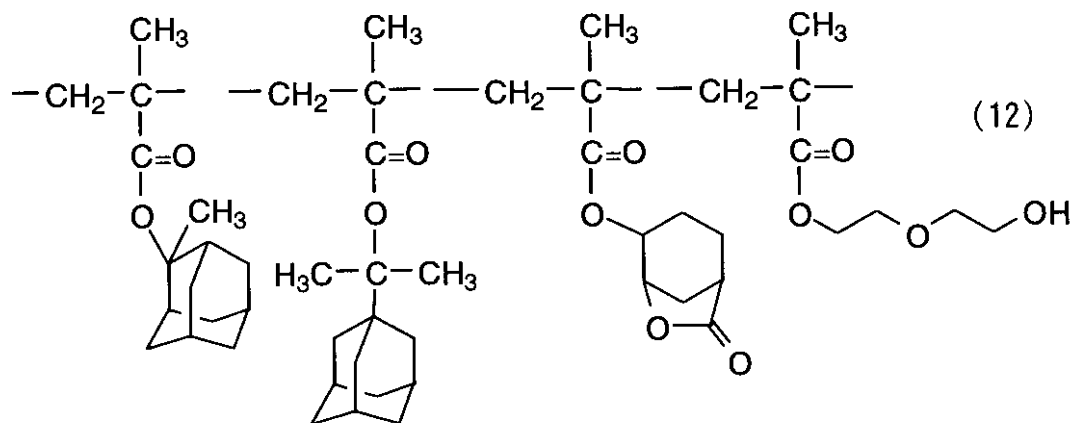
10



20



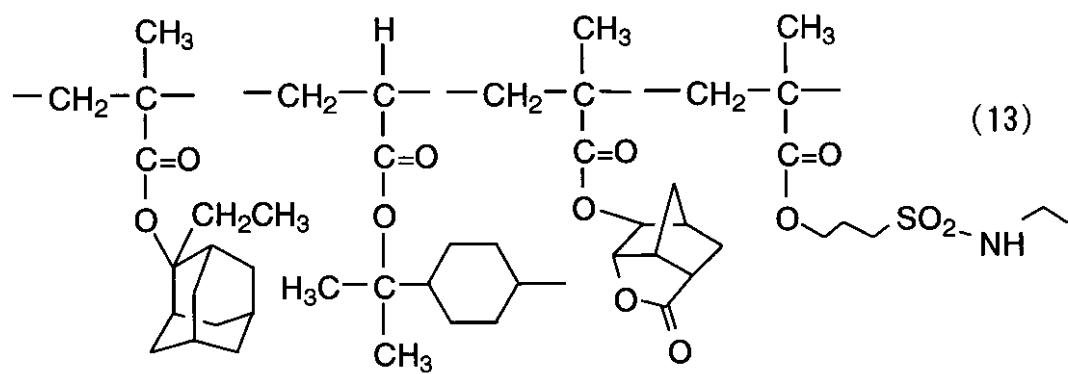
30



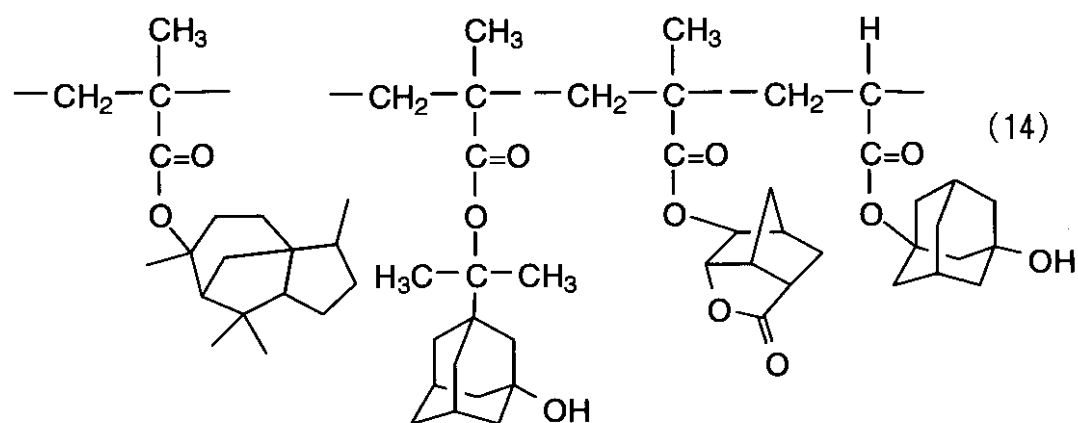
40

【 0 1 8 9 】

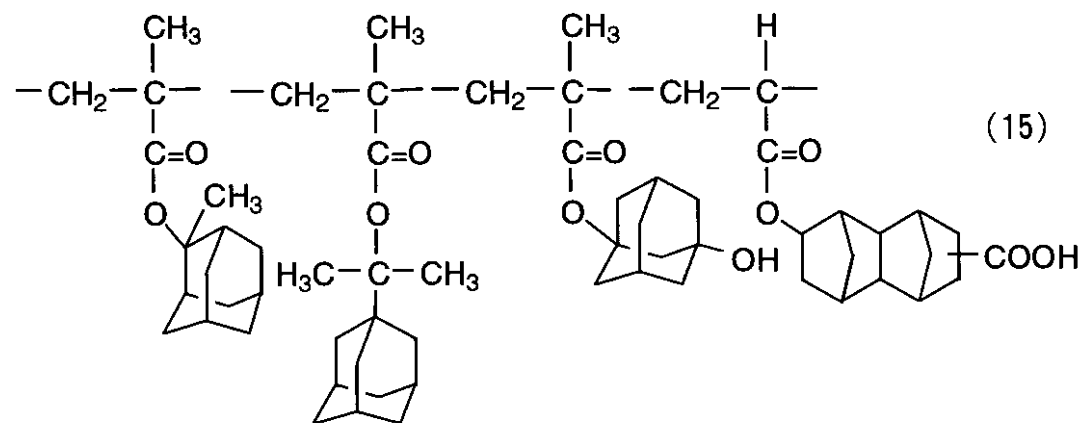
【 化 5 7 】



10



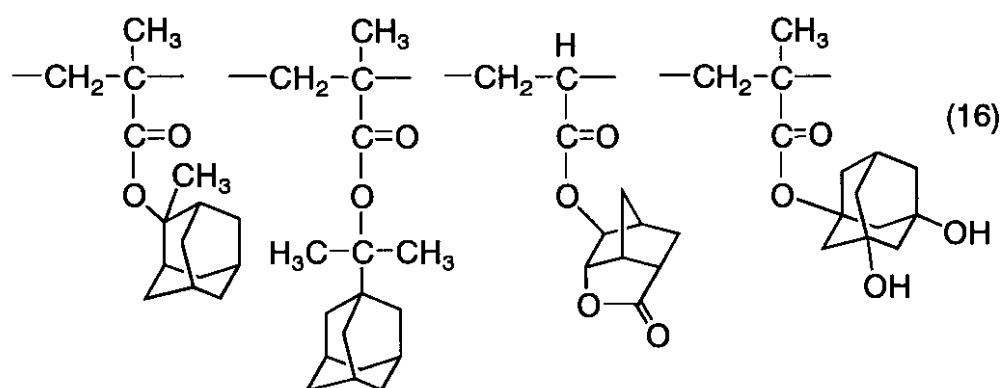
20



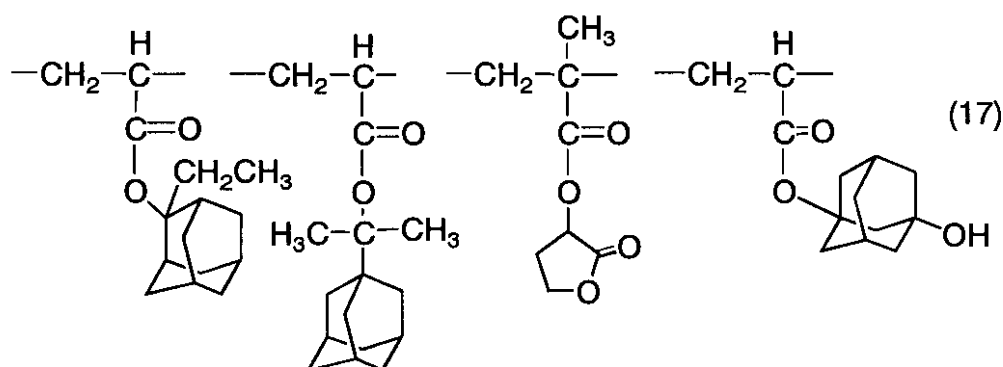
30

【 0 1 9 0 】

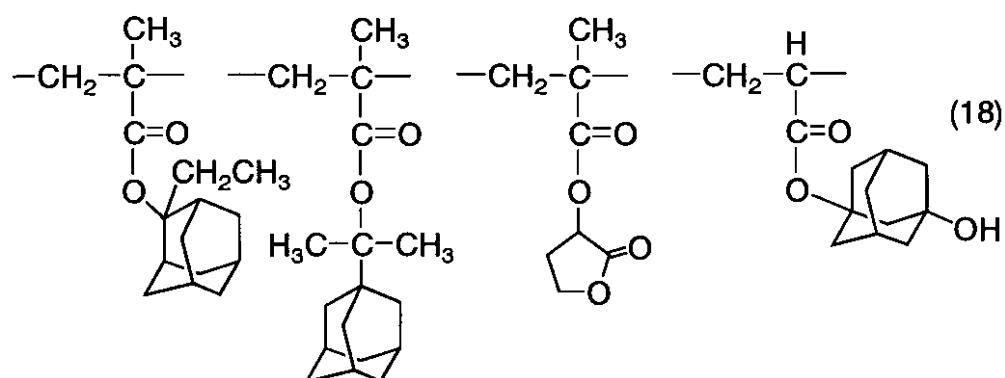
【 化 5 8 】



10



20



30

【 0 1 9 1 】

実施例 1 ~ 2 1 及び比較例 1 ~ 3

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)

下表 2 に示す成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートに溶解させ固形分濃度 1 0 質量 % の溶液を調整し、これを 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフ

40

ィルターまたはポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調整した。

【 0 1 9 2 】

【 表 2 】

表 2

	樹脂 (質量比率)	酸発生剤 (質量比率)	塩基性化合物 (質量比率)	界面活性剤 (質量比率)
実施例 1	(1) (95.9%)	I -1(4%)	なし	W1(0.1%)
2	(2) (95.9%)	I -2(4%)	1 (0.1%)	なし
3	(3) (95.8%)	I -3(4%)	3 (0.1%)	w 5 (0.1%)
4	(4) (95.8%)	I -4(4%)	4 (0.1%)	w 3 (0.1%)
5	(5) (95.8%)	I -2(4%)	6 (0.1%)	W2(0.1%)
6	(6) (95.8%)	I -2(4%)	5 (0.1%)	W4(0.1%)
7	(7) (95.8%)	I -1(4%)	2 (0.1%)	W1(0.1%)
8	(8) (95.8%)	I -3(4%)	6 (0.1%)	W1(0.1%)
9	(9) (95.8%)	I -4(4%)	6 (0.1%)	W5(0.1%)
10	(10) (95.8%)	I -4(4%)	1 (0.1%)	W5(0.1%)
11	(11) (95.8%)	I -2(4%)	3 (0.1%)	W3(0.1%)
12	(12) (95.8%)	I -2(4%)	3 (0.1%)	W3(0.1%)
13	(13) (95.8%)	I -1(4%)	1 (0.1%)	W2(0.1%)
14	(14) (95.8%)	I -3(4%)	5 (0.1%)	W1(0.1%)
15	(15) (95.8%)	I -4(4%)	6 (0.1%)	W2(0.1%)
16	(16) (95.8%)	I -4(4%)	6 (0.1%)	W5(0.1%)
17	(17) (95.8%)	I -1(4%)	6 (0.1%)	W5(0.1%)
18	(18) (95.8%)	I -2(4%)	6 (0.1%)	W5(0.1%)
19	(1) (95.8%)	I -4/z1(2/2%)	6 (0.1%)	W2(0.1%)
20	(5) (95.8%)	I -2/z1(2/2%)	6 (0.1%)	W2(0.1%)
21	(1) (95.8%)	I -4/z2(2/2%)	6 (0.1%)	W5(0.1%)
比較例 1	(1) (95.8%)	z1(4%)	6(0.1%)	W2(0.1%)
2	R (95.8%)	I -4 (4%)	6(0.1%)	W2(0.1%)
3	(5) (95.8%)	z2(4%)	6(0.1%)	W2(0.1%)

【 0 1 9 3 】

界面活性剤としては、

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

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

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

W 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W 5 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

を表す。

【 0 1 9 4 】

塩基性化合物としては、

1 は、1、5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン (D B N) を表し、

2 は、ビス (1、2、2、6、6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバゲート

3 は、トリ n - ブチルアミン

4 は、トリフェニルイミダゾール

5 は、アンチピリン

6 は、2、6 - ジイソプロピルアニリン
を表す。

比較樹脂 R : 特開平 1 1 - 1 1 9 4 3 4 号の実施例に準じて合成した 2 - メチル - 2 - ア
ダマンチルメタクリレート / メバロニックラクトンメタクリレート / t - ブチルメタクリ
レート (モル比 5 0 / 3 0 / 2 0)

【 0 1 9 5 】

Brewer Science社製ARC-29Aをスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 7 8 nm塗
布後、ホットプレート上 2 0 5 で 6 0 秒間乾燥した後、その上に得られたポジ型レジス
ト組成物を塗布し、1 2 0 で 9 0 秒間乾燥、約 3 0 0 nmのポジ型レジスト膜を形成し
、それに A r F エキシマレーザー (波長 1 9 3 nm、NA = 0 . 6 の I S I 社製 A r F ス
テッパ) で、マスクサイズ 1 8 0 nm、ピッチ 4 8 0 nmのコンタクトホールパターンを
有する透過率 6 % のハーフトーンマスクを用いて、露光量を変化させながら露光した。露
光後の加熱処理を 1 2 0 で 9 0 秒間行い、2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウム
ヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、スピン乾燥によりレジストパターンを得
た。

10

このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡で観察し、
得られたレジストパターンを下記のように評価した。

【 0 1 9 6 】

サイドロープマージン : 1 8 0 nmのマスクサイズを 1 4 0 nmに再現する露光量を測長
S E Mにより求めEoptとした。また、更に露光量を上げハーフトーンマスクの透過率 6 %
サイドロープ光起因の膜減り (ディンプルともいう) が観測される最小露光量をElimitとし
た。ここで、サイドロープマージンをElimit/Eoptの比として定義した。この比が大きい
程、サイドロープマージン性能が優れていることを示す。

20

【 0 1 9 7 】

【表 3】

表 3

	サイドロブマージン
実施例 1	1.31
2	1.30
3	1.28
4	1.32
5	1.31
6	1.29
7	1.31
8	1.28
9	1.32
1 0	1.30
1 1	1.31
1 2	1.33
1 3	1.30
1 4	1.29
1 5	1.32
1 6	1.30
1 7	1.31
1 8	1.31
1 9	1.33
2 0	1.31
2 1	1.31
比較例 1	1.02
2	0.99
3	1.03

10

20

30

【 0 1 9 8 】

表 3 の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、サイドロブマージンに優れていることが判る。

【 0 1 9 9 】

40

【 発明の効果 】

本発明は、サイドロブマージンに優れるポジ型レジスト組成物を提供することが出来る。本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に A r F エキシマレーザー光を使用するマイクロファブリケーションに好適に使用できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 西山 文之
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 児玉 邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2004-334156(JP,A)
特開平10-232490(JP,A)
特開2001-147531(JP,A)
特開2002-268223(JP,A)
特開平09-073173(JP,A)
特開2002-145934(JP,A)
特開2002-241442(JP,A)
特開2000-136165(JP,A)
特開2000-066397(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039
G03F 7/004
H01L 21/027