

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4562628号
(P4562628)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int.Cl. F I
G O 3 F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 O 3 A
G O 3 F 7/039 (2006.01) G O 3 F 7/039 6 O 1
H O 1 L 21/027 (2006.01) H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 7 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2005-272074 (P2005-272074)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年9月20日 (2005. 9. 20)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2007-86166 (P2007-86166A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成19年4月5日 (2007. 4. 5)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成20年2月8日 (2008. 2. 8)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	山本 慶
			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	漢那 慎一
			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	古妻 泰一

最終頁に続く

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

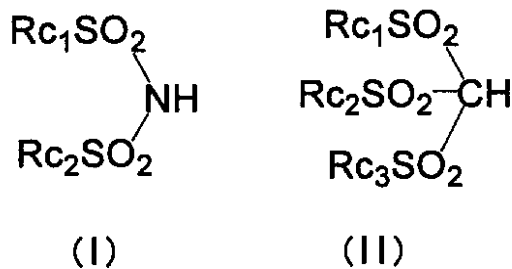
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A1) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(I)で表される酸を発生する化合物及び活性光線又は放射線の照射により下記一般式(II)で表される酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物並びに

(A2) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(III)で表される酸を発生す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。

【化1】



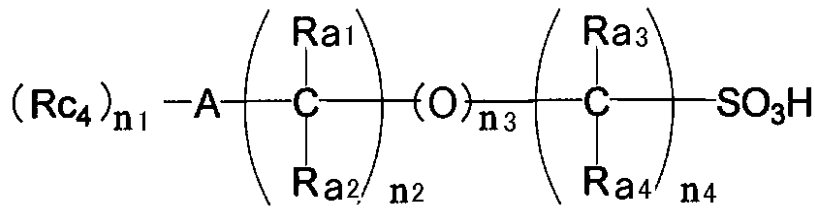
10

一般式(I)及び(II)に於いて、

20

Rc_1 、 Rc_2 及び Rc_3 は、各々独立に、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアリール基を表す。 Rc_1 と Rc_2 は、互いに結合して環を形成してもよい。

【化2】



10

(III)

一般式(III)に於いて、

Ra_1 、 Ra_2 、 Ra_3 及び Ra_4 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフロロメチル基を表す。

Aは、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、イミノ基、ウレタン基、ウレア基及びこれらの2つ以上を組合せた基から選ばれる2価又は3価の連結基を表す。

20

Rc_4 は、有機基を表す。 n_1 が2の場合に、2つの Rc_4 は、同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

n_1 は、1又は2を表す。

n_2 は、1～3の整数を表す。

n_3 は、0又は1を表す。

n_4 は、1～3の整数を表す。

【請求項2】

(A1)成分の化合物の添加量と(A2)成分の化合物の添加量の総和に占める(A2)成分の化合物の割合が、20～80mol%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

30

【請求項3】

更に、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

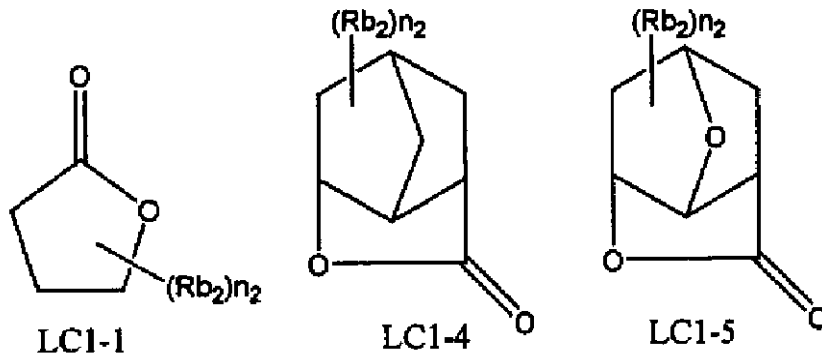
(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】

(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造及び下記一般式(LC1-1)、(LC1-4)及び(LC1-5)のいずれかで示すラクトン構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

40

【化 3】



10

Rb_2 は置換基を表す。 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 Rb_2 は同一でも異なってもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

【請求項 6】

請求項 1～5のいずれか一項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、該レジスト膜を、露光し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 7】

液浸液を介してレジスト膜を露光することを特徴とする請求項 6に記載のパターン形成方法。

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アプリケーションのリソグラフィ工程に使用されるポジ型レジスト組成物及びそれ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ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

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。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda / NA)$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot \lambda / NA^2$$

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 はプロセスに関する係数である。

【0003】

40

更なる波長の短波化による高解像力化のために157nmの波長を有するF₂エキシマレーザーを光源とする露光機が検討されているが、短波長化のために露光装置に使用するレンズ素材とレジストに使用する素材が非常に限定されるため、装置や素材の製造コストや品質安定化が非常に困難であり、要求される期間内に十分な性能と安定性を有する露光装置及びレジストが間に合わない可能性が出てきている。

【0004】

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。

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屈折率、 θ を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta$ とすると、液浸した場合、前述の解像力及

50

び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / \text{NA}_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / \text{NA}_0^2$$

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。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。

【0005】

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（特開昭57-153433号公報）、特許文献2（特開平7-220990号公報）等にて紹介されている。

10

最近の液浸露光技術進捗が非特許文献1（SPIE Proc 4688,11(2002)）、非特許文献2（J.Vac.Sci.Tecnol.B 17(1999)）、非特許文献3（SPIE Proc 3999,2(2000)）、特許文献3（特開平10-303114号公報）、特許文献4（国際公開WO2004-077158号パンフレット）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。F₂エキシマレーザーを光源とする場合は、157nmにおける透過率と屈折率のバランスからフッ素を含有する溶液が検討されているが、環境安全性の観点や屈折率の点で十分な物は未だ見出されていない。液浸の効果の度合いとレジストの完成度から液浸露光技術はArF露光機に最も早く搭載されると考えられている。

20

【0006】

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、露光後のバーク（PEB：PostExposureBake）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶性に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

【0007】

化学増幅型レジスト組成物の主要構成成分である酸発生剤についても種々の化合物が見出されており、例えば、特許文献6（特開2004-002252号公報）では放射線の照射によりスルホン酸を発生するオニウム塩が開示されている。

30

また、特許文献7（特開2003-261529号公報）、特許文献8（米国特許第2003/0148211A号明細書）、特許文献9（米国特許第5554664号明細書）、特許文献10（特開2002-341539号公報）、特許文献11（特開2002-268223号公報）等には、ビススルホニルイミドアニオン又はトリススルホニルメチドアニオンを有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩を含有する感光性組成物が開示されている。

【0008】

しかしながら、未だ不十分な点が多く、ラインエッジラフネス（LER）の改善が望まれている。

40

ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することをいう。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹（±数nm～数十nm程度）に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになる。

【0009】

一方で、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5（国際公開WO2004-06

50

8242号パンフレット)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。

例えば、液浸露光時に於ける、露光 - PEB間の引き置きにより線幅が変動することが指摘されており、改善が望まれている。

【0010】

【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】特開平10-303114号公報

【特許文献4】国際公開WO2004-077158号パンフレット

【特許文献5】国際公開WO2004-068242号パンフレット

10

【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.Tecnol.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

【特許文献6】特開2004-002252号公報

【特許文献7】特開2003-261529号公報

【特許文献8】米国特許第2003/0148211A号明細書

【特許文献9】米国特許第5554664号明細書

【特許文献10】特開2002-341539号公報

【特許文献11】特開2002-268223号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、上記の様な従来技術の問題点に鑑み、通常露光時及び液浸露光時に於ける、ラインエッジラフネスに優れ、且つ、露光 - PEB間の引き置きによる線幅の変動が低減されたポジ型レジスト及びそれ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】

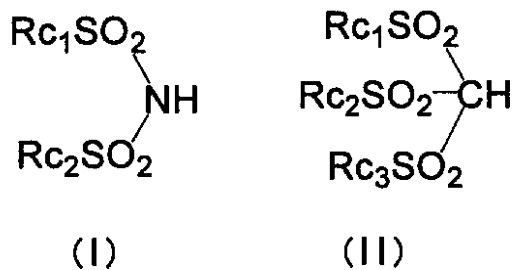
【0012】

< 1 > (A1) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(I)で表される酸を発生する化合物及び活性光線又は放射線の照射により下記一般式(II)で表される酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物並びに

30

(A2) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(III)で表される酸を発生す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。

【化4】

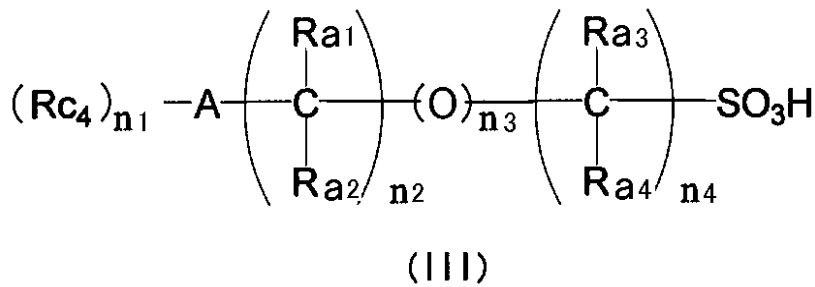


40

一般式(I)及び(II)に於いて、

Rc₁、Rc₂及びRc₃は、各々独立に、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアリール基を表す。Rc₁とRc₂は、互いに結合して環を形成してもよい。

【化5】



10

一般式(III)に於いて、

Ra_1 、 Ra_2 、 Ra_3 及び Ra_4 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフロロメチル基を表す。

Aは、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、イミノ基、ウレタン基、ウレア基及びこれらの2つ以上を組合せた基から選ばれる2価又は3価の連結基を表す。

Rc_4 は、有機基を表す。 n_1 が2の場合に、2つの Rc_4 は、同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

n_1 は、1又は2を表す。

n_2 は、1～3の整数を表す。

n_3 は、0又は1を表す。

n_4 は、1～3の整数を表す。

20

< 2 > (A1)成分の化合物の添加量と(A2)成分の化合物の添加量の総和に占める(A2)成分の化合物の割合が、20～80mol%であることを特徴とする上記< 1 >に記載のポジ型レジスト組成物。

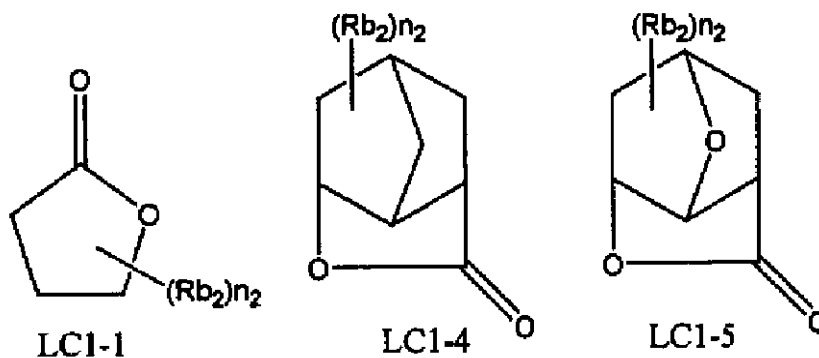
< 3 > 更に、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂を含有することを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載のポジ型レジスト組成物。

< 4 > (B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることを特徴とする上記< 3 >に記載のポジ型レジスト組成物。

30

< 5 > (B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂が、単環又は多環の脂環炭化水素構造及び下記一般式(LC1-1)、(LC1-4)及び(LC1-5)のいずれかで示すラクトン構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂であることを特徴とする上記< 3 >に記載のポジ型レジスト組成物。

【化6】



40

Rb_2 は置換基を表す。 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

50

R b₂は同一でも異なってもよく、また、複数存在する R b₂同士が結合して環を形成してもよい。

< 6 > 上記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか一項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、該レジスト膜を、露光し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

< 7 > 液浸液を介してレジスト膜を露光することを特徴とする上記 < 6 > に記載のパターン形成方法。

本発明は、上記 < 1 > ~ < 7 > に係る発明であるが、以下、他の事項も含めて記載している。

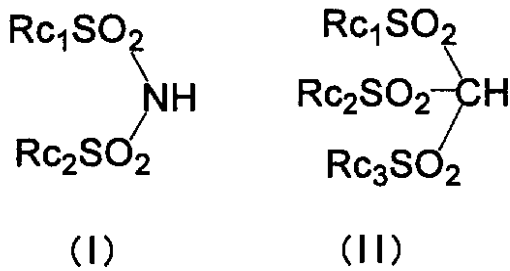
(1) (A 1) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (I) で表される酸を発生する化合物及び活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (I I) で表される酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物並びに

10

(A 2) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (I I I) で表される酸を発生す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。

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



20

【 0 0 1 4 】

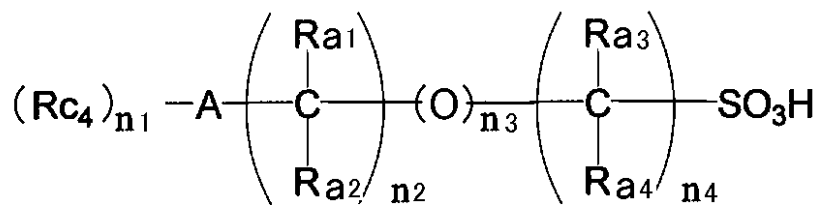
一般式 (I) 及び (I I) に於いて、

R c₁、R c₂及び R c₃は、各々独立に、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基又は少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアリール基を表す。R c₁と R c₂は、互いに結合して環を形成してもよい。

30

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



40

(III)

【 0 0 1 6 】

一般式 (I I I) に於いて、

R a₁、R a₂、R a₃及び R a₄は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフロロメチル基を表す。

A は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、イミノ基、ウレタン基、ウレア基及びこれらの 2 つ以上を組

50

合せた基から選ばれる2価又は3価の連結基を表す。

Rc_4 は、有機基を表す。 n_1 が2の場合に、2つの Rc_4 は、同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

n_1 は、1又は2を表す。

n_2 は、1～3の整数を表す。

n_3 は、0又は1を表す。

n_4 は、1～3の整数を表す。

【0017】

(2) (A1)成分の化合物の添加量と(A2)成分の化合物の添加量の総和に占める(A2)成分の化合物の割合が、20～80mol%であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

10

【0018】

(3) (1)又は(2)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、該レジスト膜を、露光し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【0019】

(4) 液浸液を介してレジスト膜を露光することを特徴とする(3)に記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明により、通常露光時及び液浸露光時に於ける、ラインエッジラフネスに優れ、且つ、露光-PEB間の引き置きによる線幅の変動が低減されたポジ型レジスト及びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

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

【0022】

30

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。)について以下に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、以下の(A1)及び(A2)の化合物を含有する。

【0023】

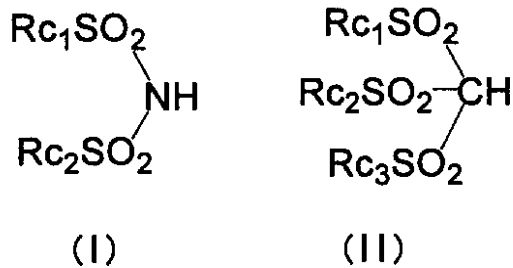
(A1) 活性光線又は放射線の照射により下記一般式(I)で表される酸を発生する化合物及び活性光線又は放射線の照射により下記一般式(II)で表される酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式(I)で表される酸を発生する化合物及び活性光線又は放射線の照射により下記一般式(II)で表される酸を発生する化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物(「化合物(A1)」ともいう)を含有する。

40

【0024】

【化3】



10

【0025】

一般式(I)及び(II)に於いて、

Rc_1 、 Rc_2 及び Rc_3 は、各々独立に、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアリール基を表す。 Rc_1 と Rc_2 は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0026】

一般式(I)及び(II)に於ける、 $\text{Rc}_1 \sim \text{Rc}_3$ の少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換された炭素数1~15のアルキル基を挙げることができ、好ましくは少なくとも1位がフッ素原子で置換された炭素数1~15のアルキル基、より好ましくは炭素数1~15のパーフロロアルキル基、更により好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルキル基、特に好ましくは炭素数1~4のパーフロロアルキル基である。

20

$\text{Rc}_1 \sim \text{Rc}_3$ の少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアリール基は、例えば、少なくとも1つのフッ素原子又は少なくとも1つのフロロアルキル基で置換された炭素数6~15のアリール基を挙げることができ、好ましくは少なくとも1つのフッ素原子又は少なくとも1つのフロロアルキル基(好ましくは炭素数1~8パーフロロアルキル基)で置換されたフェニル基、より好ましくはパーフロロフェニル基である。

$\text{Rc}_1 \sim \text{Rc}_3$ は、フッ素原子を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

30

Rc_1 と Rc_2 が結合して環を形成する際に、 Rc_1 と Rc_2 が結合して形成する基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子を有する1~10のアルキレン基、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数6~10のアリーレン基を挙げることができ、好ましくは炭素数2~4のパーフロロアルキレン基、より好ましくは、パーフロロプロピレン基である。 Rc_1 と Rc_2 が結合して環を形成することで環を形成しないものと比べて酸性度が向上し、組成物の感度が向上する。

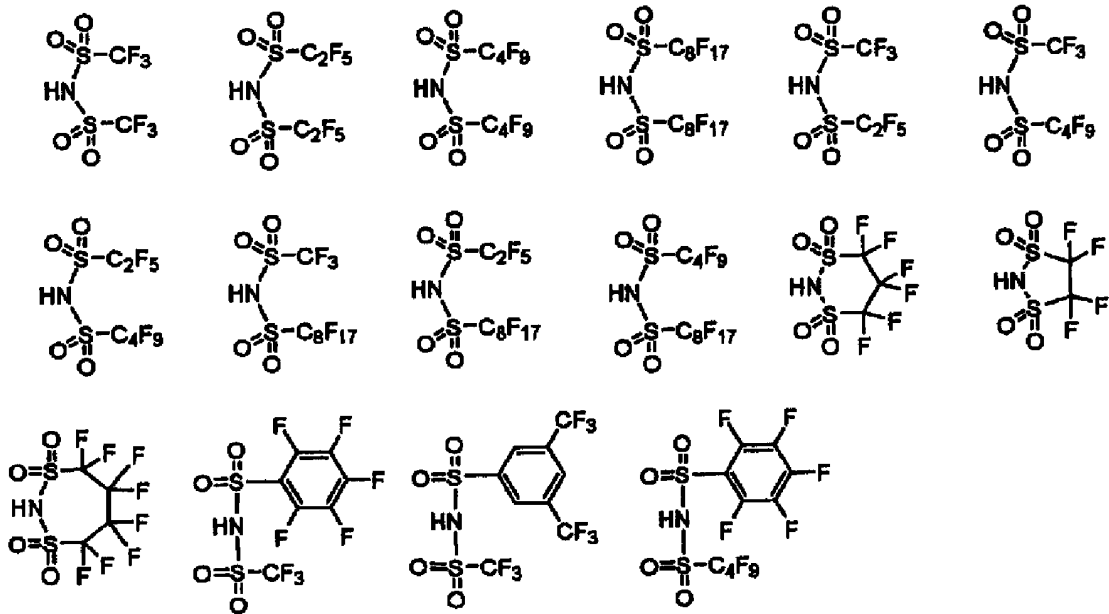
【0027】

一般式(I)で表される酸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。

【0028】

40

【化4】



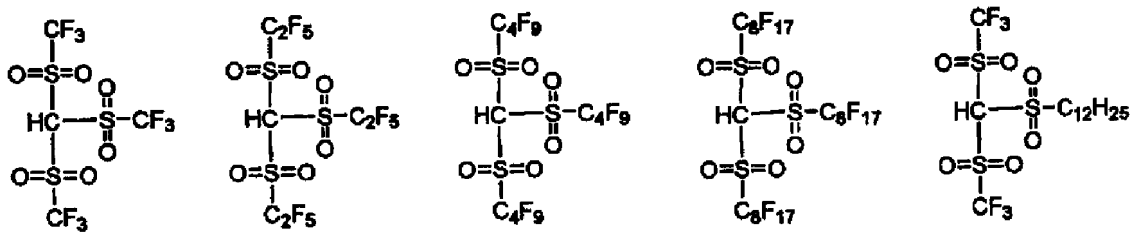
10

【0029】

一般式 (I I) で表される酸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。

【0030】

【化5】



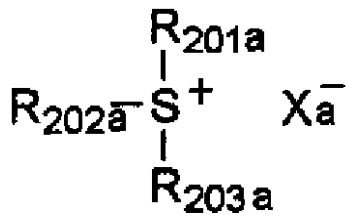
30

【0031】

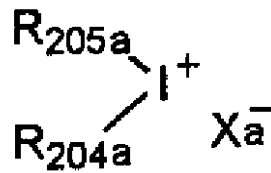
活性光線又は放射線の照射により一般式 (I) 又は (I I) で表される酸を発生する化合物としては、一般式 (I) 又は (I I) で表される酸のスルホニウム塩又はヨードニウム塩が好ましく、より好ましくは、下記一般式 (A 1 a) 又は (A 2 a) に於いて、 X a^- が、一般式 (I) 又は (I I) で表される酸から水素原子が取れたアニオンである化合物が挙げられる。

【0032】

【化6】



(A1a)



(A2a)

10

【0033】

一般式(A1a)に於いて、

R_{201a} 、 R_{202a} 及び R_{203a} は、各々独立に、有機基を表す。 R_{201a} 、 R_{202a} 及び R_{203a} 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_{201a} ~ R_{203a} の内の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、アミド結合又はカルボニル基を含んでいてもよい。 R_{201a} ~ R_{203a} 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。

20

R_{201a} 、 R_{202a} 及び R_{203a} としての有機基の具体例としては、後述する化合物(A1a)、(A1ab)、及び(A1ac)における対応する基を挙げることができる。

【0034】

尚、一般式(A1a)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(A1a)で表される化合物の R_{201a} ~ R_{203a} の少なくともひとつが、一般式(A1a)で表されるもうひとつの化合物の R_{201a} ~ R_{203a} 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。

【0035】

更に好ましい(A1a)成分として、以下に説明する化合物(A1aa)、(A1ab)及び(A1ac)を挙げることができる。

30

【0036】

化合物(A1aa)は、上記一般式(A1a)の R_{201a} ~ R_{203a} 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_{201a} ~ R_{203a} の全てがアリール基でもよいし、 R_{201a} ~ R_{203a} 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、また、これらの化合物におけるアルキル基がシクロアルキル基である化合物を挙げることができる。

40

アリールスルホニウム化合物のアリール基としては炭化水素で構成されたアリール基及び窒素原子、硫黄原子、酸素原子などのヘテロ原子を含有するヘテロアリール基が挙げられる。炭化水素で構成された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。ヘテロアリール基としてはピロール基、インドール基、カルバゾール基、チオフェン基などが挙げられ、好ましくはインドール基である。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又は炭素数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

50

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。

【0037】

$R_{201a} \sim R_{203a}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有してもよい置換基としては、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、フェニルチオ基などを挙げることができる。また、各基におけるアリール環、シクロ環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基（例えば炭素数1～15）を挙げることができる。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、特に好ましくは炭素数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 $R_{201a} \sim R_{203a}$ 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、アリール基については、さらに置換基としてアルキル基（例えば炭素数1～15）を挙げることができる。また、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。

10

【0038】

次に、化合物(A1ab)について説明する。

化合物(A1ab)は、一般式(A1a)における $R_{201a} \sim R_{203a}$ が、各々独立に、芳香環を有さ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、ヘテロ原子を有する芳香族環も包含するものである。

20

$R_{201a} \sim R_{203a}$ としての芳香環を有さない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

$R_{201a} \sim R_{203a}$ 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、分岐、環状2-オキソアルキル基、特に好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

$R_{201a} \sim R_{203a}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～20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)である。 $R_{201a} \sim R_{203a}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状2-オキソアルキル基、アルコキシメチル基がより好ましい。

$R_{201a} \sim R_{203a}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数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。 $R_{201a} \sim R_{203a}$ としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソシクロアルキル基がより好ましい。

30

【0039】

$R_{201a} \sim R_{203a}$ としての直鎖状、分岐状、環状2-オキソアルキル基は、二重結合を有していてもよく、好ましくは、上記のアルキル基、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。

$R_{201a} \sim R_{203a}$ 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のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

40

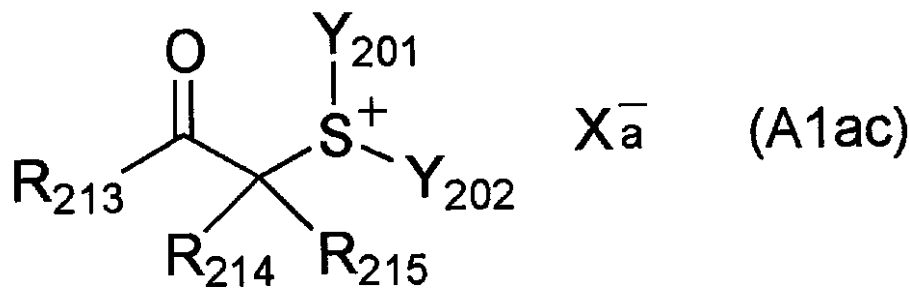
$R_{201a} \sim R_{203a}$ としての各基は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基等によって置換されていてもよい。

【0040】

化合物(A1ac)とは、以下の一般式(A1ac)で表される化合物であり、アリールアシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0041】

【化7】



10

【0042】

一般式(A1ac)に於いて、

R₂₁₃は、アリアル基を表し、置換基を有していてもよく、好ましくはフェニル基又はナフチル基である。R₂₁₃のアリアル基が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基が挙げられる。

R₂₁₄及びR₂₁₅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。

Y₂₀₁及びY₂₀₂は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はビニル基を表す。

20

X^{a-}は、一般式(I)又は(II)で表される酸から水素原子が取れたアニオンを表す。

【0043】

R₂₁₃とR₂₁₄は、それぞれ結合して環構造を形成してもよく、R₂₁₄とR₂₁₅は、それぞれ結合して環構造を形成してもよく、Y₂₀₁とY₂₀₂は、それぞれ結合して環構造を形成してもよい。これらの環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。R₂₁₃とR₂₁₄とがそれぞれ結合して形成する基、R₂₁₄とR₂₁₅とがそれぞれ結合して形成する基、Y₂₀₁とY₂₀₂とがそれぞれ結合して形成する基としては、プチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0044】

R₂₁₄及びR₂₁₅としてのアルキル基は、炭素数1～20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、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基)が好ましい。

R₂₁₄及びR₂₁₅としてのシクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基)が好ましい。

【0045】

Y₂₀₁及びY₂₀₂としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、アルキレン鎖中にオキシ基を有していてもよく、炭素数1～20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、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基)が好ましい。置換基を有するアルキル基としては、特に、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基を挙げることができ、オキシ基を有するアルキル基としては、2-オキシアルキル基を挙げることができる。2-オキシアルキル基は、アルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることができる。アルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシカルボニル基については、炭素数2～20アルコキシカルボニル基が好ましい。

40

Y₂₀₁及びY₂₀₂としてのシクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基)が好ましく、上記アルキル基と同様に、置換基を有していてもよく、アルキレン鎖中にオキシ基を有していてもよい。

Y₂₀₁及びY₂₀₂としてのアリアル基は、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。

50

【 0 0 4 6 】

R_{214} 、 R_{215} 、 Y_{201} 及び Y_{202} としての各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、アルコキシカルボニル基（炭素数2～20）、カルボキシル基、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。また、各基におけるアリール環、シクロ環などの環状構造については、置換基として更にアルキル基（例えば炭素数1～15）を挙げることができる。

【 0 0 4 7 】

Y_{201} 及び Y_{202} 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4～16、更に好ましくは4～12のアルキル基又はシクロアルキル基である。

10

また、 R_{214} 又は R_{215} の少なくとも1つはアルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、更に好ましくは R_{214} 、 R_{215} の両方がアルキル基又はシクロアルキル基である。

【 0 0 4 8 】

前記一般式（A2a）に於いて、

R_{204a} 及び R_{205a} 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。

【 0 0 4 9 】

R_{204a} 及び R_{205a} 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。

20

R_{204a} 及び R_{205a} としてのアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、一般式（A1a）で表される化合物であり、更に好ましくは一般式（A1aa）～（A1ac）で表される化合物である。

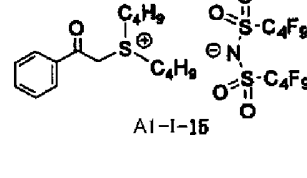
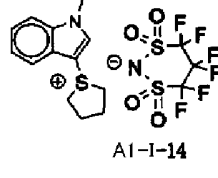
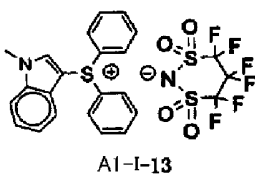
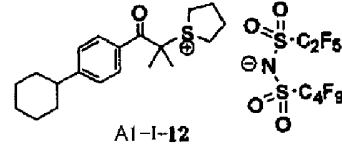
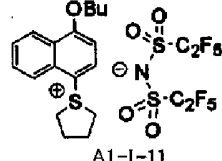
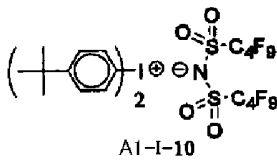
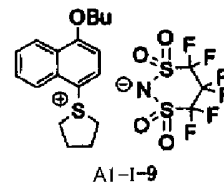
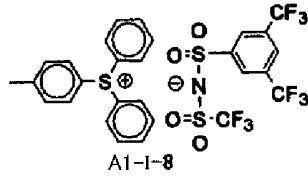
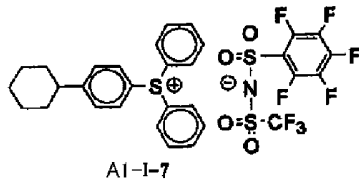
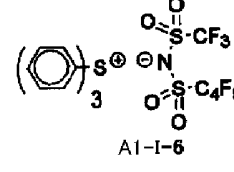
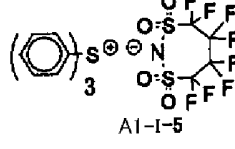
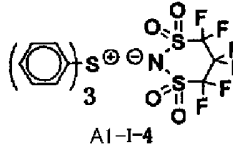
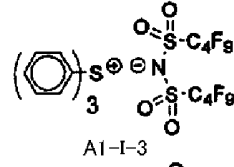
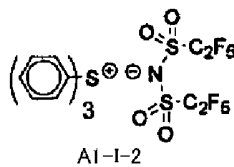
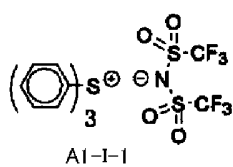
【 0 0 5 1 】

活性光線又は放射線の照射により一般式（I）で表される酸を発生する化合物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。

30

【 0 0 5 2 】

【化8】



10

20

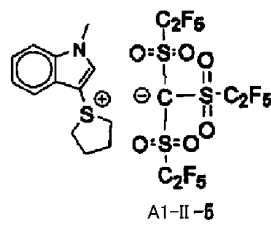
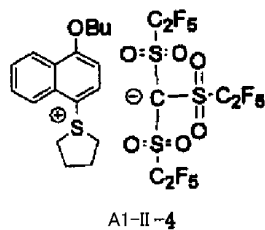
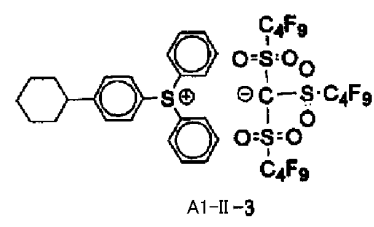
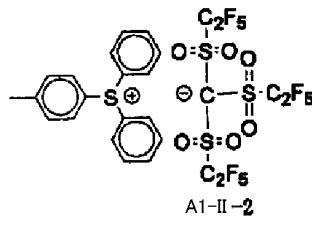
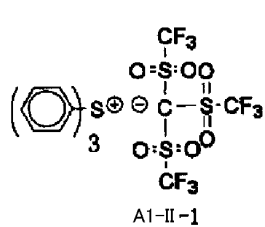
【0053】

活性光線又は放射線の照射により一般式(II)で表される酸を発生する化合物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。

30

【0054】

【化9】



40

【0055】

(A2) 活性光線又は放射線の照射により一般式(III)で表される酸を発生する化合物

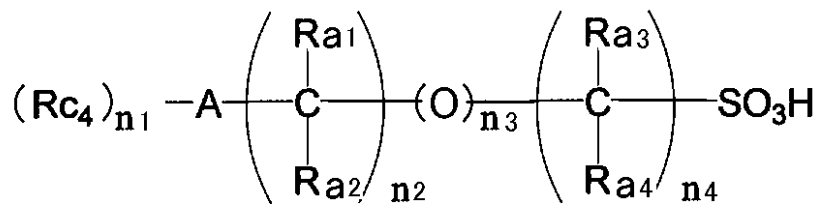
本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式(II

50

I) で表される酸を発生する化合物(「化合物(A2)」ともいう)を含有する。

【0056】

【化10】



10

(III)

【0057】

一般式(III)に於いて、

Ra_1 、 Ra_2 、 Ra_3 及び Ra_4 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフロロメチル基を表す。

Aは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、イミノ基、ウレタン基、ウレア基及びこれらの2つ以上を組合せた基から選ばれる2価又は3価の連結基を表す。

20

Rc_4 は、有機基を表す。 n_1 が2の場合に、2つの Rc_4 は、同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

n_1 は、1又は2を表す。

n_2 は、1～3の整数を表す。

n_3 は、0又は1を表す。

n_4 は、1～3の整数を表す。

【0058】

Ra_1 、 Ra_2 、 Ra_3 及び Ra_4 は、フッ素原子であることが好ましい。

30

【0059】

Rc_4 の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基から選ばれる単独の基、及びこれらの基から選ばれる2つ以上の基が直接又は連結基を介して結合した基が好ましい。

【0060】

Rc_4 におけるアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数3～20、さらに好ましくは炭素数6～20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ドデシル基、 n -テトラデシル基、 n -オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げることができる。

40

Rc_4 におけるシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20、より好ましくは炭素数6～20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げることができる。

Rc_4 におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

Rc_4 におけるアラルキル基は、好ましくは炭素数7～20のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられ

50

る。

Rc_4 におけるアルケニル基は、上記アルキル基の任意の位置に2重結合を有する基が挙げられる。

更に、 Rc_4 の有機基として、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びアルケニル基から選ばれる基が、2つ以上、直接、又はAで表される連結基を介して結合した基を挙げることができる。

なお、置換基を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基として、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基にシクロアルキル基が置換した基を挙げることができる。この際、Aで表される連結基を介して、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基とシクロアルキル基が結合してもよい。

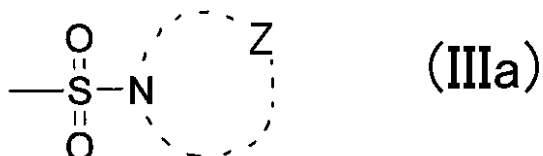
10

【0061】

一般式(III)に於いて、 n_1 が2であり、且つ2つの Rc_4 が互いに結合して環を形成する場合の $-A-(Rc_4)_2$ 基の好ましい具体例として、下記一般式(IIIa)で表される基を挙げることができる。

【0062】

【化11】



20

【0063】

一般式(IIIa)に於いて、

Zは、窒素原子とともに環を形成する為の原子団を表す。

【0064】

一般式(IIIa)に於いて、Zが窒素原子とともに形成する環は、単環又は多環の、員数5~15の環が好ましく、環内に窒素原子、炭素原子の他に、更にヘテロ原子(好ましくは酸素原子)を有していてもよい。

30

【0065】

一般式(III)で表される酸は、一般式(III)で表されるの酸の Rc_4 基に、更に、 $-A-(C(Ra_1)(Ra_2))_{n_2}-(O)_{n_3}-(C(Ra_3)(Ra_4))_{n_4}-SO_3H$ 基が結合した構造であってもよい。

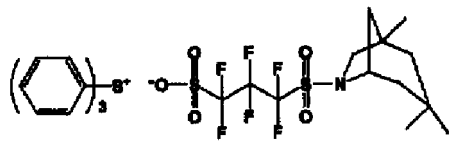
【0066】

一般式(III)で表される酸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。

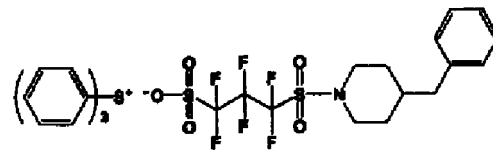
【0067】

40

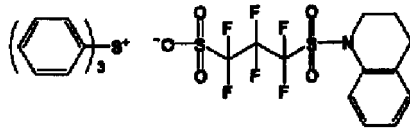
【化 1 5】



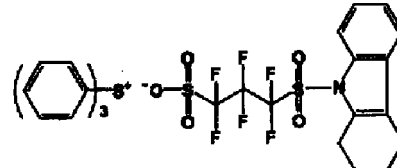
A2-III-13



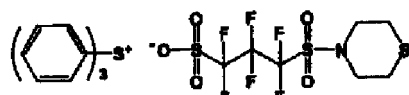
A2-III-14



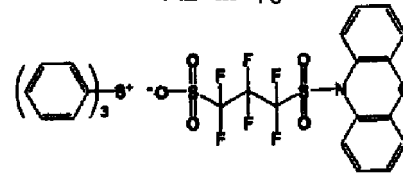
A2-III-15



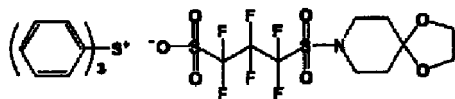
A2-III-16



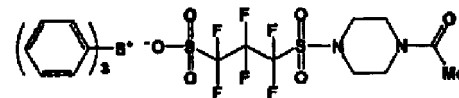
A2-III-17



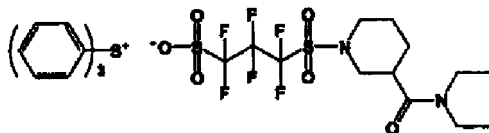
A2-III-18



A2-III-19



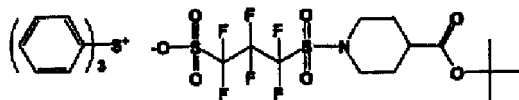
A2-III-20



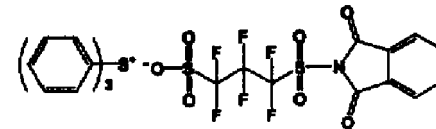
A2-III-21



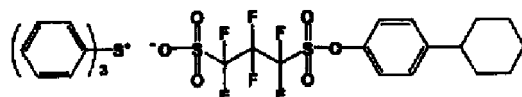
A2-III-22



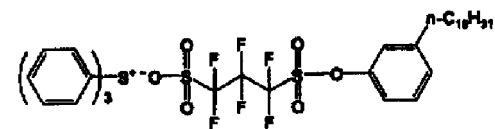
A2-III-23



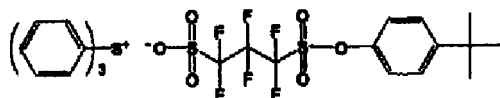
A2-III-24



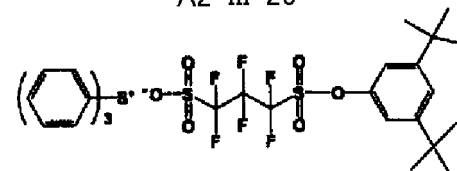
A2-III-25



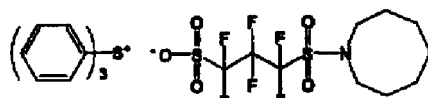
A2-III-26



A2-III-27



A2-III-28



A2-III-29

10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

50

ポジ型レジスト組成物（固形分）中の化合物（A1）及び（A2）の合計の含有量は、0.1～15質量%とすることが好ましく、0.5～10質量%とすることがより好ましく、1～8質量%とすることが特に好ましい。

【0074】

本発明においては、化合物（A1）及び化合物（A2）の使用割合は、モル比で、化合物（A1）/化合物（A2）が、90/10～10/90が好ましく、より好ましくは80/20～20/80である。

【0075】

（併用酸発生剤）

本発明においては、化合物（A1）及び化合物（A2）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（以下、「併用酸発生剤」ともいう）を更に併用してもよい。

【0076】

併用酸発生剤の添加量は、モル比（化合物（A1）及び化合物（A2）/併用酸発生剤）で、通常100/0～50/50、好ましくは100/0～60/40、更に好ましくは100/0～70/30である。

【0077】

そのような併用酸発生剤としては、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。

【0078】

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等を挙げることができる。

【0079】

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。

【0080】

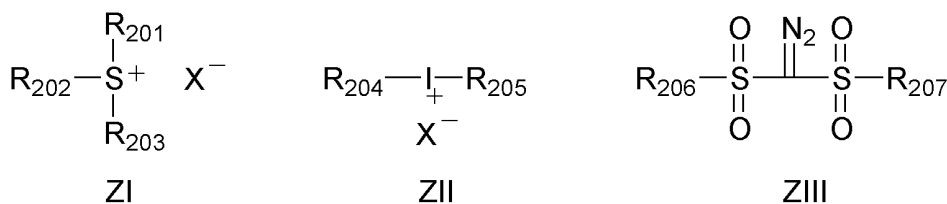
さらに米国特許第3,779,778号明細書、欧州特許第126,712号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0081】

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

【0082】

【化16】



【0083】

上記一般式（ZI）において、

10

20

30

40

50

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す。

【0084】

X^- 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等を挙げることができる。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

芳香族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。

【0090】

上記脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン及びカンファー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、アリール基及び樟脳残基は、置換基を有していてもよい。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及び樟脳残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1～5）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～12）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

10

20

30

40

50

上記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。上記アルキル基、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。

【0095】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【0096】

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。

【0097】

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が好ましい。非求核性アニオンとして、特に好ましくは炭素数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、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、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。

【0098】

上記一般式(ZI)に於ける、R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、R₂₀₁～R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。

R₂₀₁～R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

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。

【0102】

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

【0103】

アリアルスルホニウム化合物は、R₂₀₁～R₂₀₃の全てがアリアル基でもよいし、R₂₀₁～R₂₀₃の一部がアリアル基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

【0104】

アリアルスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリアルスルホニウム化合物、ジアリアルアルキルスルホニウム化合物、アリアルジアルキルスルホニウム化合物、ジアリアルシクロアルキル化合物、アリアルジシクロアルキル化合物等を挙げることができる。

【0105】

10

20

30

40

50

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。

【0106】

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。

【0107】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、フェニルチオ基等を置換基として有してもよい。好ましい置換基は、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。

【0108】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

化合物(ZI-2)は、式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す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。

【0109】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、最も好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

【0110】

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

【0111】

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。

【0112】

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。

【0113】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0114】

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

10

20

30

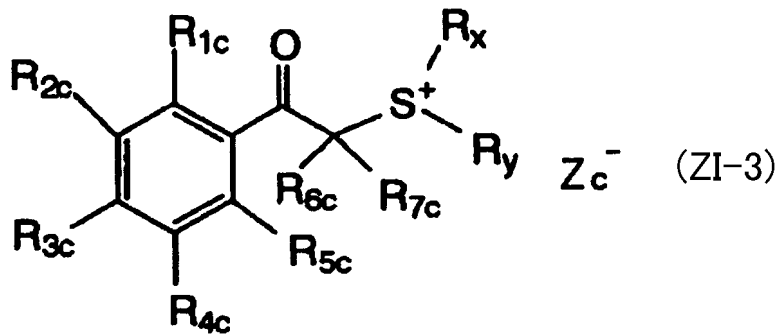
40

50

シルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0115】

【化17】



10

【0116】

一般式(ZI-3)中、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

20

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

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

【0117】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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よい。これら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。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。

【0118】

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

30

【0119】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。

【0120】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

40

【0121】

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうち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。

【0122】

50

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。

【0123】

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。

【0124】

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。

【0125】

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。

【0126】

上記一般式 (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。

【0127】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0128】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0129】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0130】

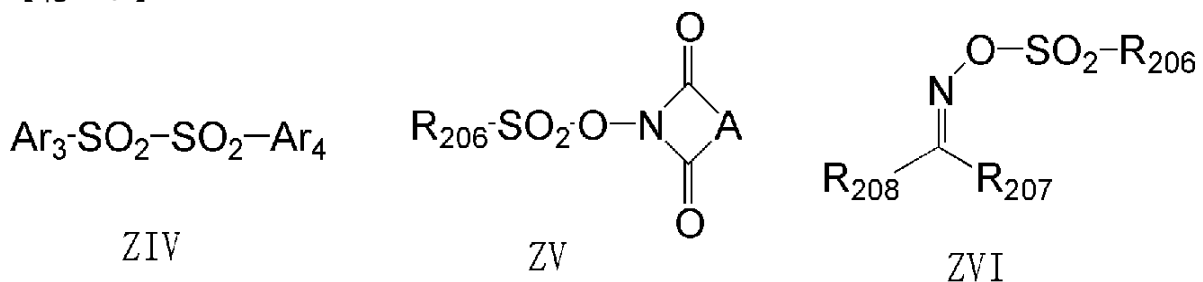
X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (ZI) に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0131】

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

【0132】

【化18】



【0133】

一般式 (ZIV) ~ (ZVI) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{206} 、 R_{207} 及び R_{208} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

10

20

30

40

50

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。

【0134】

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

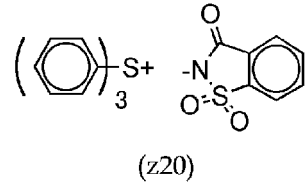
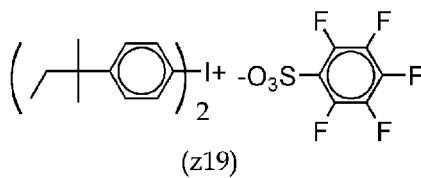
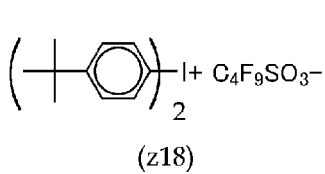
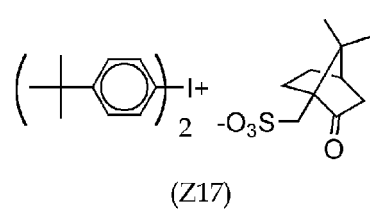
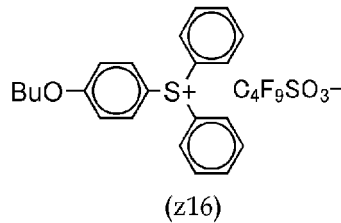
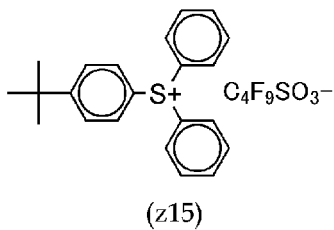
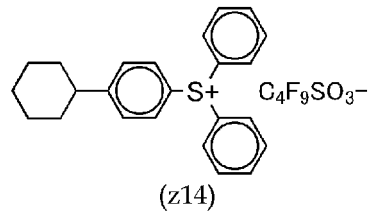
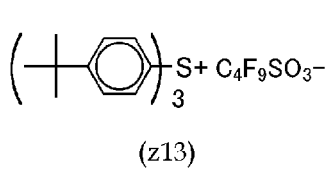
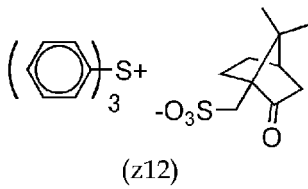
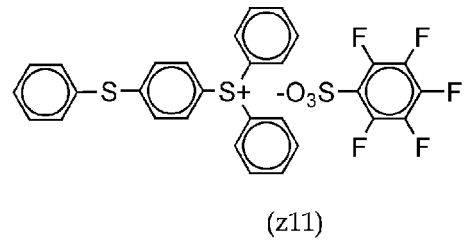
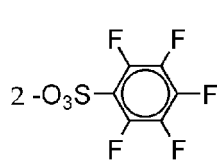
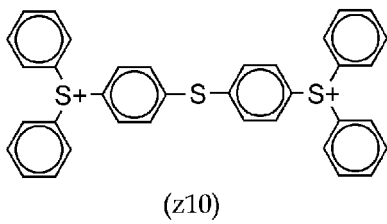
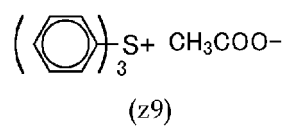
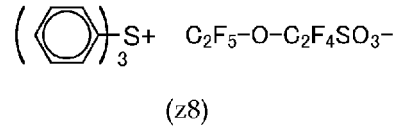
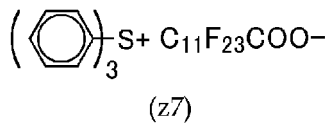
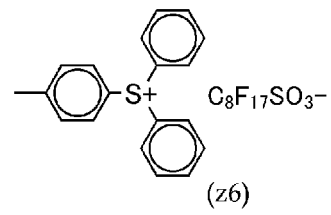
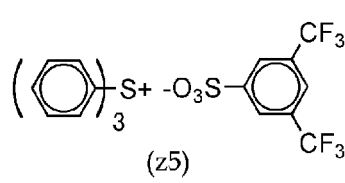
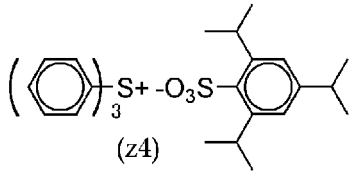
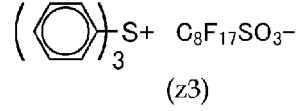
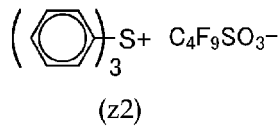
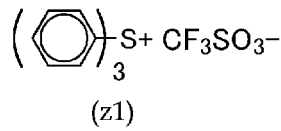
また、併用酸発生剤として、スルホン酸基を1つ有するスルホン酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、またはフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物であり、特に好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸のスルホニウム塩である。

【0135】

併用酸発生剤の中で、好ましい具体例を以下に挙げる。

【0136】

【化 1 9】



【 0 1 3 7 】

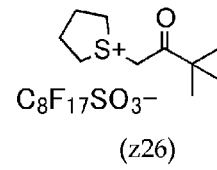
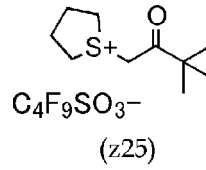
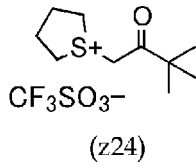
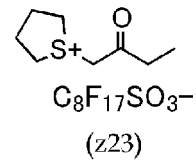
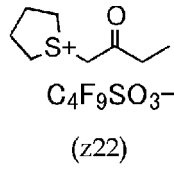
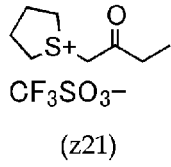
10

20

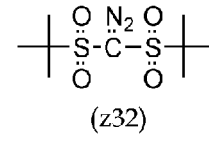
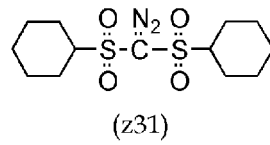
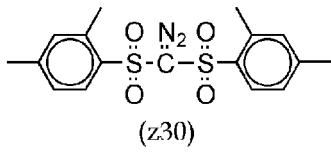
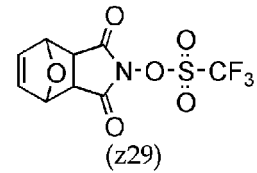
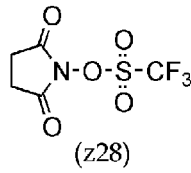
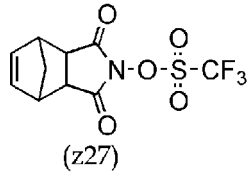
30

40

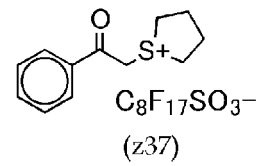
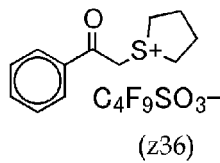
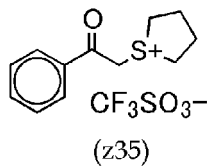
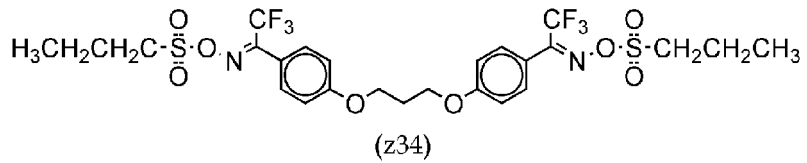
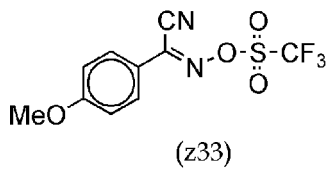
【化 2 0】



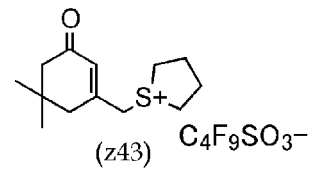
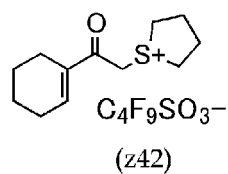
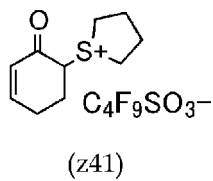
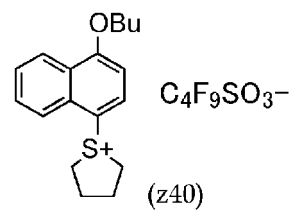
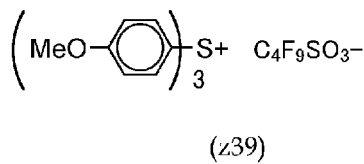
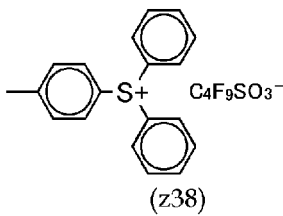
10



20



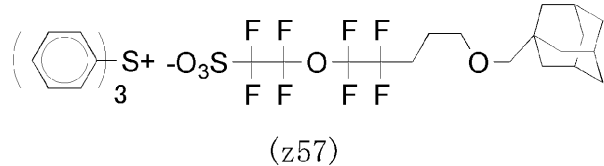
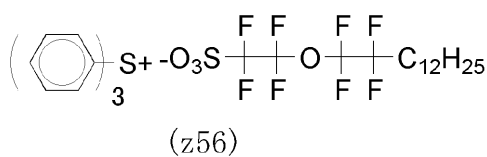
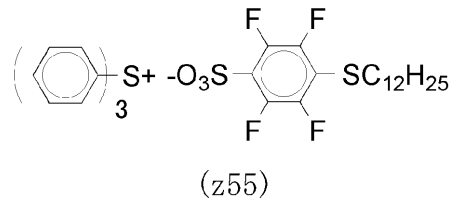
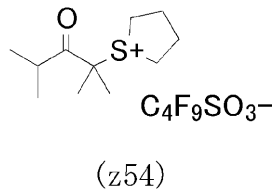
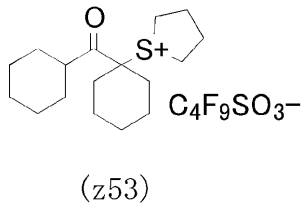
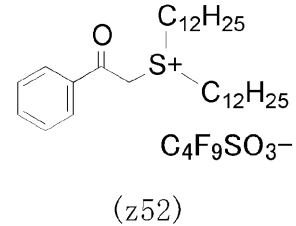
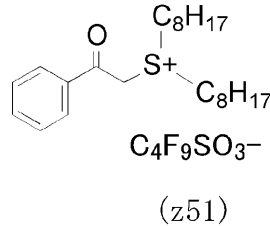
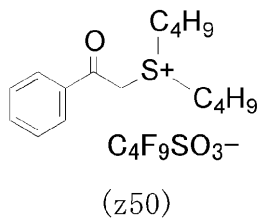
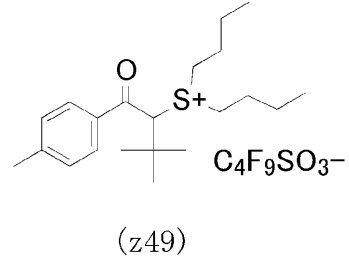
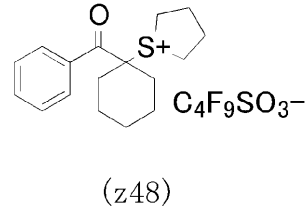
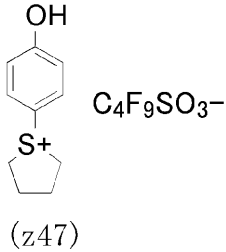
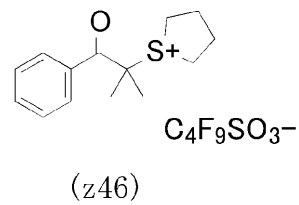
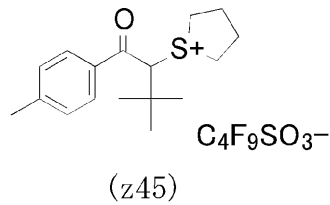
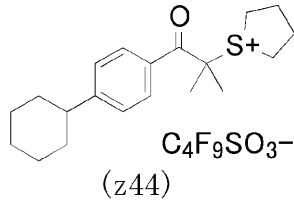
30



40

【 0 1 3 8】

【化 2 1】



【 0 1 3 9 】

ポジ型レジスト組成物（固形分）中の化合物（A 1）及び（A 2）と併用酸発生剤の合計の含有量は、0.1～15質量%とすることが好ましく、0.5～10質量%とすることがより好ましく、1～8質量%とすることが特に好ましい。

併用酸発生剤を使用した場合に、酸発生剤の添加量の総和に占める（A 2）成分の化合物の割合は、20～80モル%であることが好ましい。

【 0 1 4 0 】

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

【 0 1 4 1 】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂（以下、「脂環炭化水素系酸分解性樹脂」ともいう）としては、下記一般式（p I）～一般式（p V）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（II-AB）で示される繰り返し単位の群から選択される少

10

20

30

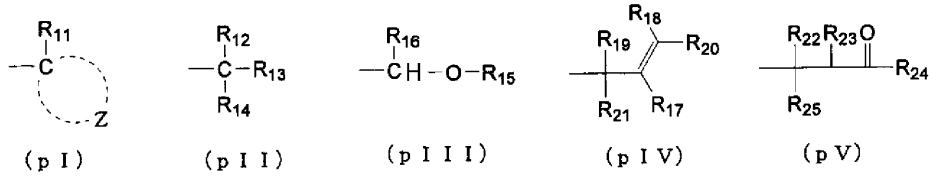
40

50

なくとも 1 種類の繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

【 0 1 4 2 】

【 化 2 2 】



10

【 0 1 4 3 】

一般式 (p I) ~ (p V) 中、

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

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

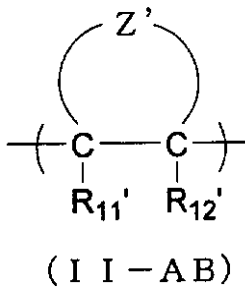
$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも 1 つはシクロアルキル基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

20

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

【 0 1 4 4 】

【 化 2 3 】



30

【 0 1 4 5 】

式 (II-AB) 中、

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

40

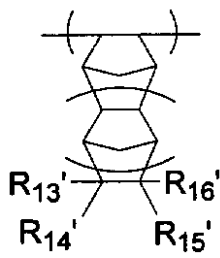
Z' は、結合した 2 つの炭素原子 ($C - C$) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【 0 1 4 6 】

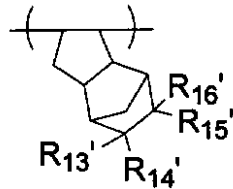
また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-AB1) 又は一般式 (II-AB2) であることが更に好ましい。

【 0 1 4 7 】

【化 2 4】



(I I - AB 1)



(I I - AB 2)

10

【 0 1 4 8】

一般式 (II - AB 1) 及び (II - AB 2) 中、

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

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

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

20

A' は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

R_6 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

n は、0 又は 1 を表す。

【 0 1 4 9】

前記一般式 (p I) ~ (p V)、 $R_{12} \sim R_{25}$ に於ける炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐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*-ブチル基等を挙げることができる。

【 0 1 5 0】

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

30

【 0 1 5 1】

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

40

【 0 1 5 2】

これらのアルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、アルキル基 (炭素数 1 ~ 4)、ハロゲン原子、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) が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

【 0 1 5 3】

上記樹脂における一般式 (p I) ~ (p V) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保

50

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。

【0154】

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

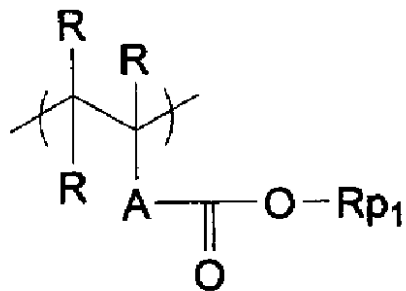
【0155】

一般式 (p I) ~ (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。

10

【0156】

【化25】



20

【0157】

一般式 (P A) に於いて、

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

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

30

R p₁ は、上記式 (p I) ~ (p V) のいずれかの基を表す。

【0158】

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

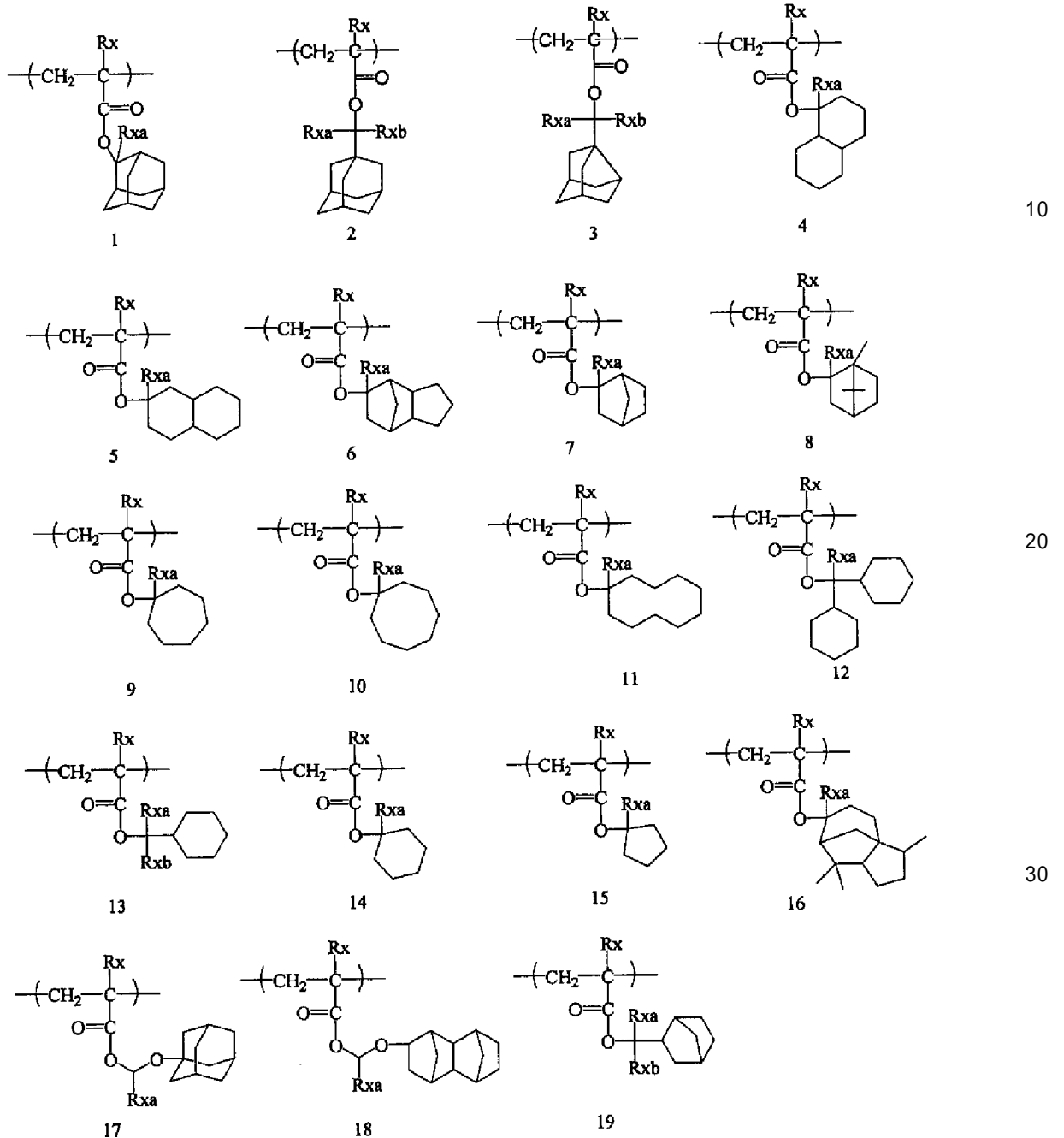
【0159】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位的具体例を示す。

【0160】

【化26】

(式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OH、R_{xa}、R_{xb}はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基)



【0161】

前記一般式(II-AB)、R₁₁'、R₁₂'におけ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。

R₁₁'、R₁₂'におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が挙げられる。

Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式(pI)~(pVI)に於けるR₁₂~R₂₅の脂環式炭化水素基(シクロアルキル基)と同様のものが挙げられる。脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式(II-AB1)ある

いは(II - AB 2)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

【0162】

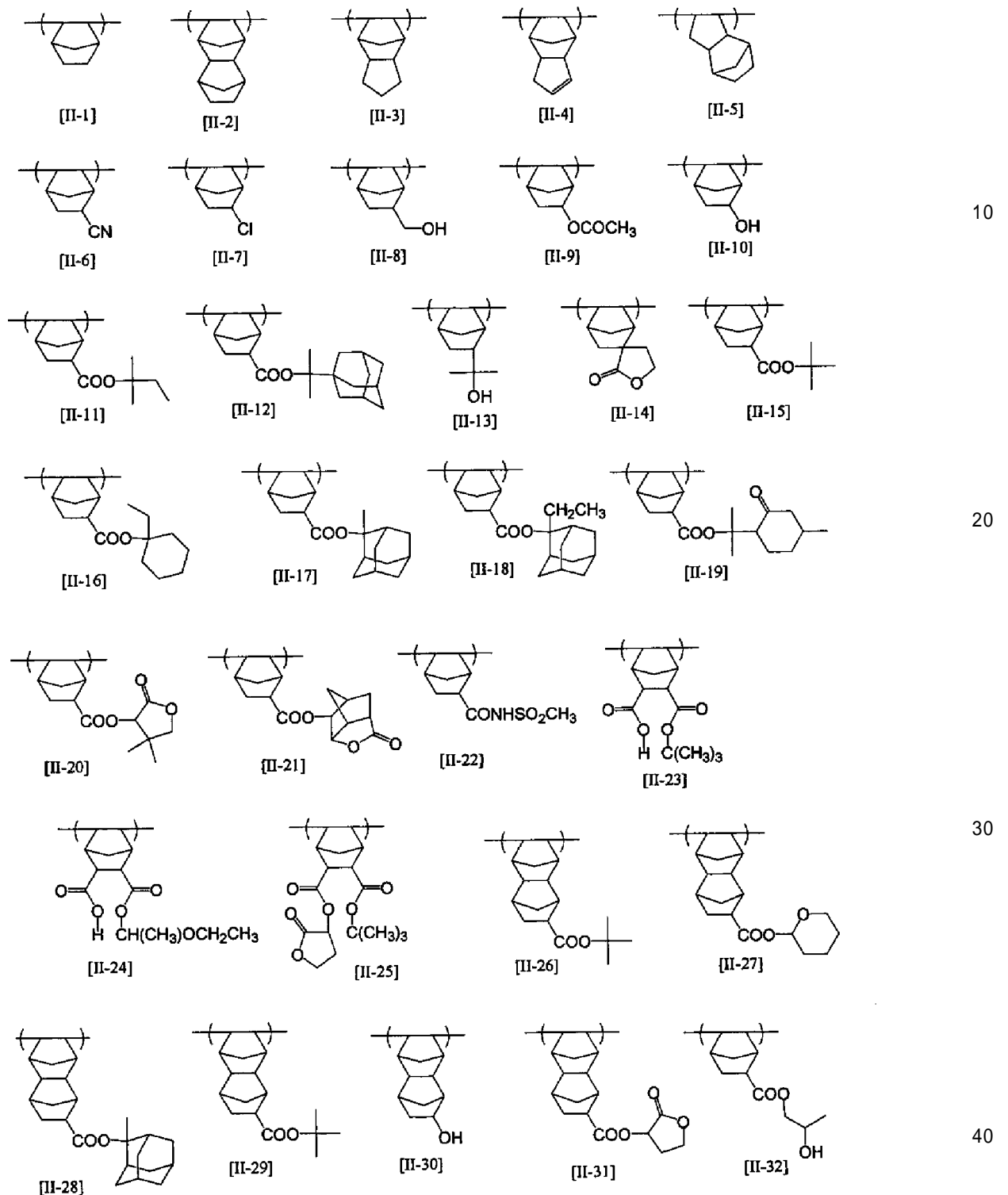
本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(p I)～一般式(p V)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に有することができる。

【0163】

上記一般式(II - AB 1)あるいは一般式(II - AB 2)で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されない。

【0164】

【化 2 7】



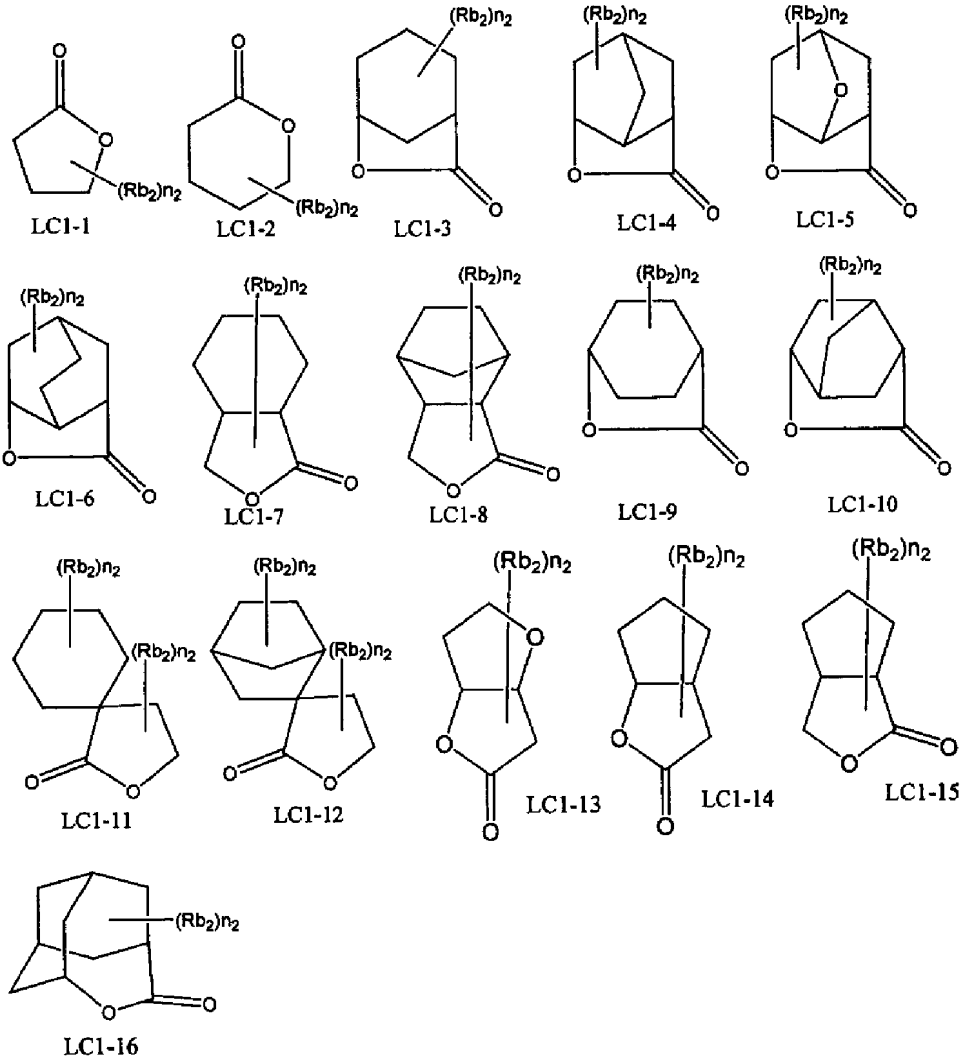
【0165】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、ラクトン基を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を有する基であり、5～7員環ラクトン構造にピシクロ構造、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)～(LC1-16)のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接

結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては (LC1-1)、(LC1-4) (LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14) であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

【0166】

【化28】



10

20

30

【0167】

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。 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 Rb_2 は同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

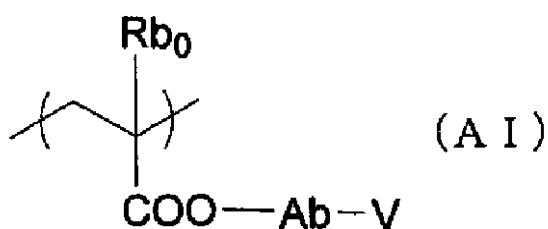
40

【0168】

一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-AB1) 又は (II-AB2) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも一つが一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を有するもの (例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (LC1-1) ~ (LC1-16) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0169】

【化 2 9】



10

【0170】

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、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

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、沃素原子を挙げることができる。

R_{b0} は、水素原子、メチル基が好ましい。

A_b は、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。好ましくは単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基である。 A_{b1} 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、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基である。

20

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

【0171】

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

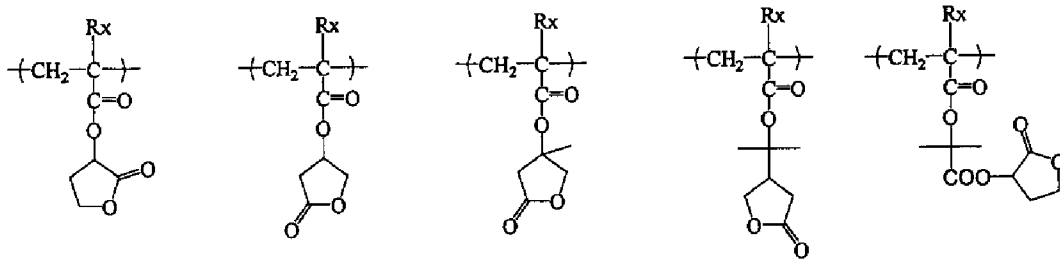
30

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

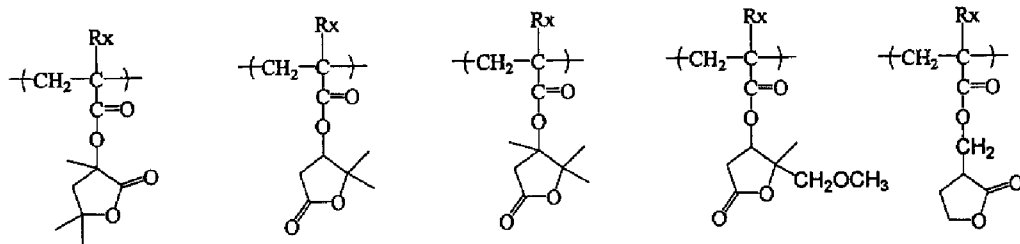
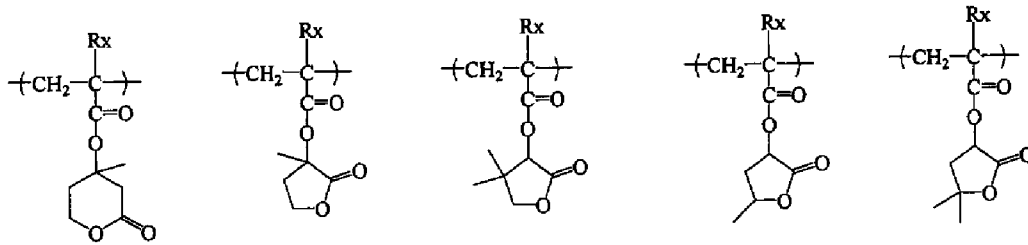
【0172】

【化 3 0】

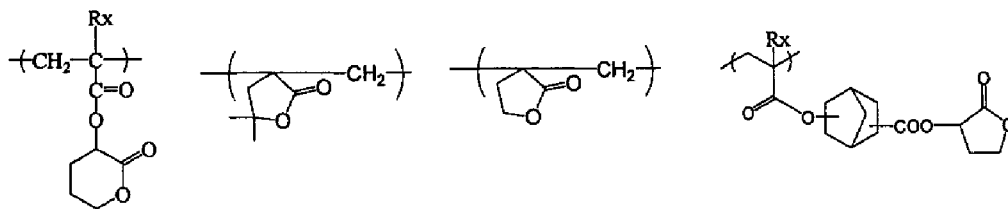
(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



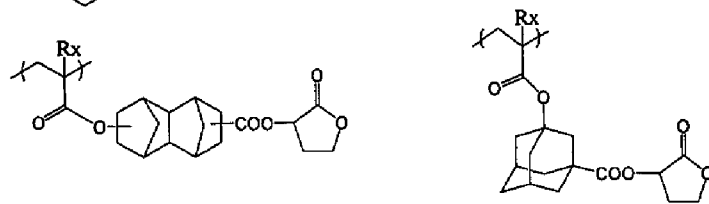
10



20



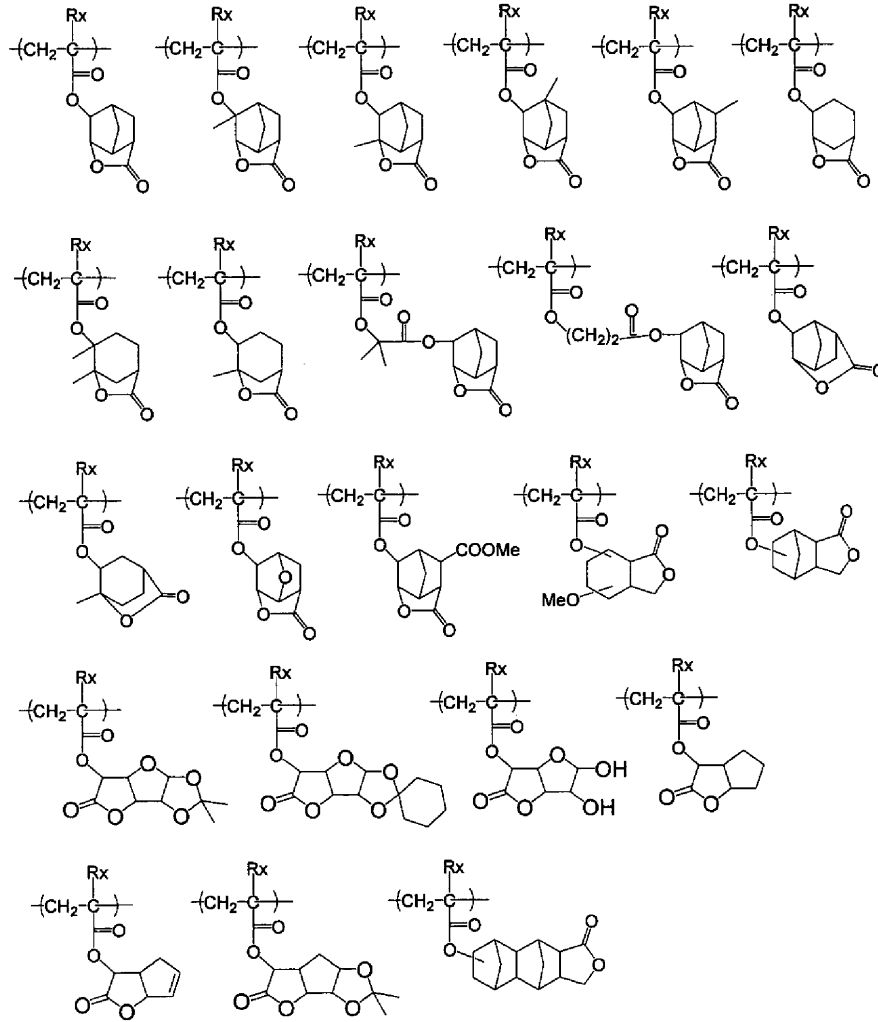
30



【 0 1 7 3 】

【化 3 1】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



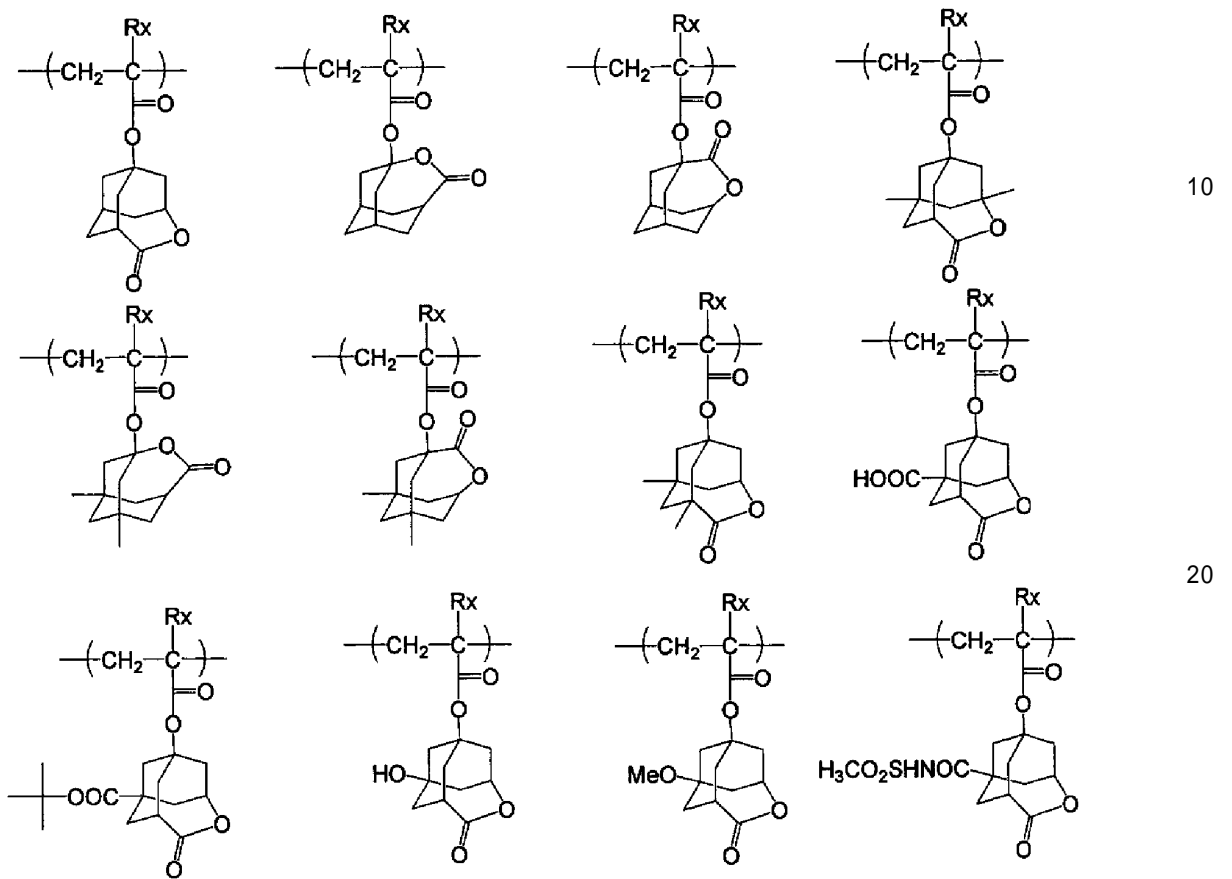
10

20

30

【 0 1 7 4 】

【化 3 2】

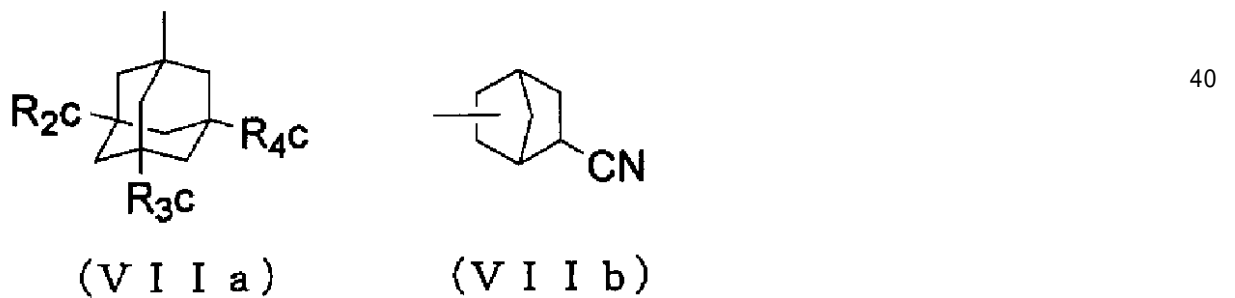
(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

【0175】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する基として、好ましくは下記一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を挙げることができる。

【0176】

【化 3 3】



【0177】

一般式(VII a)中、

R_{2c} ~ R_{4c}は、各々独立に、水素原子又は水酸基、シアノ基を表す。ただし、R_{2c} ~ R 50

$4c$ のうち少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち1つまたは2つが水酸基で残りが水素原子であり、更に好ましくは $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち2つが水酸基で残りが水素原子である。

【0178】

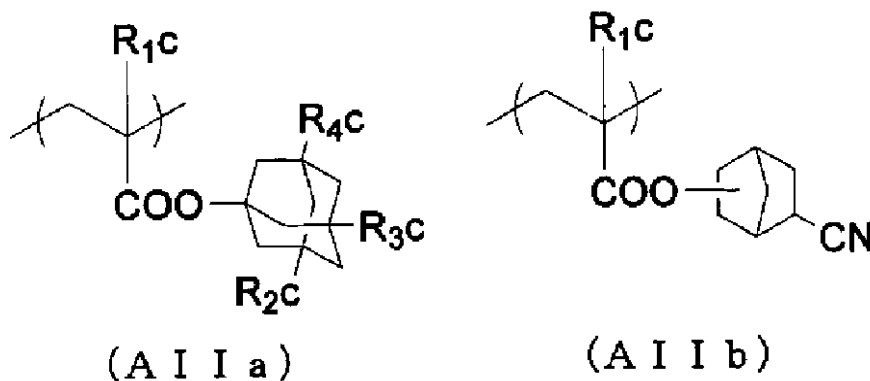
一般式(VII a)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0179】

一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-AB1)又は(II-AB2)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を有するもの(例えば $-\text{COOR}_5$ の R_5 が一般式(VII a)又は(VII b)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII a)又は(AII b)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0180】

【化34】



【0181】

一般式(AII a)、(AII b)中、

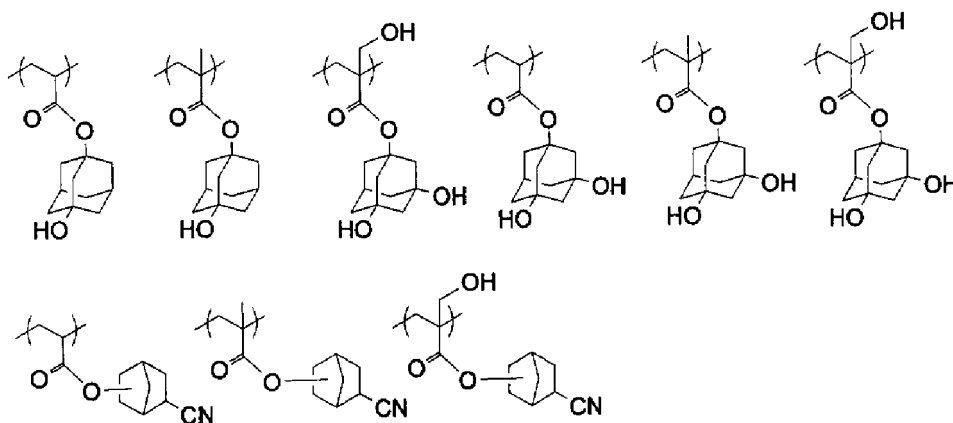
R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフルロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

【0182】

一般式(AII a)又は(AII b)で表される構造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。

【0183】

【化35】



【0184】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、下記一般式(VIII)で表される繰り返し単

10

20

30

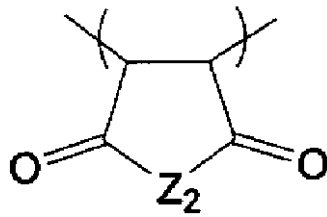
40

50

位を有してもよい。

【0185】

【化36】



(VIII)

10

【0186】

上記一般式(VIII)に於いて、

Z₂は、-O-又は-N(R₄₁)-を表す。R₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基又は-O-SO₂-R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。R₄₁及びR₄₂のアルキル基は、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)等で置換されていてもよい。

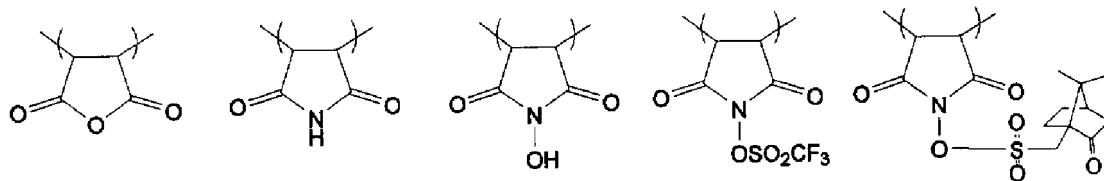
【0187】

上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

20

【0188】

【化37】



30

【0189】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。これを有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位、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、メタクリル酸である。

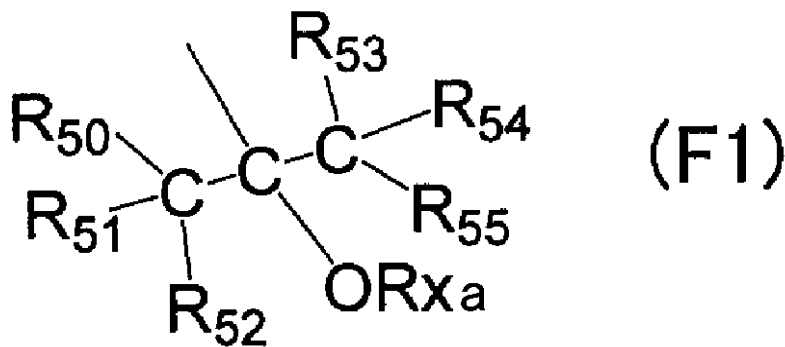
40

【0190】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に、下記一般式(F1)で表される基を1~3個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

【0191】

【化38】



10

【0192】

一般式(Z)中、

$R_{50} \sim R_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_{xa} は、水素原子または有機基(好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基)を表す。

20

【0193】

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

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

【0194】

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

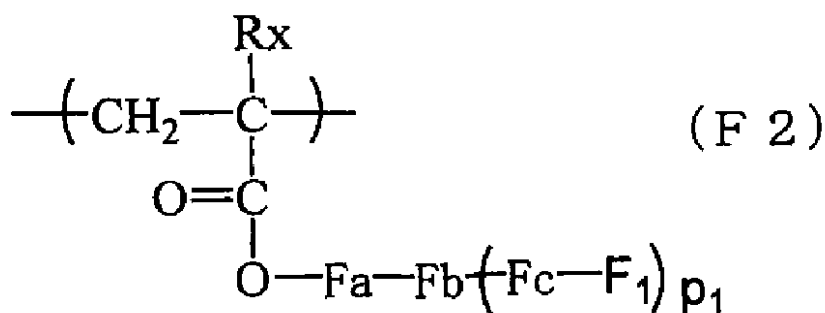
30

【0195】

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

【0196】

【化39】



40

【0197】

一般式(F2)中、

R_x は水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 R_x のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

50

F a は、単結合又は直鎖若しくは分岐のアルキレン基（好ましくは単結合）を表す。

F b は、単環又は多環の環状炭化水素基を表す。

F c は、単結合又は直鎖若しくは分岐のアルキレン基（好ましくは単結合、メチレン基）を表す。

F₁ は、一般式（F 1）で表される基を表す。

P₁ は、1～3の整数を表す。

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

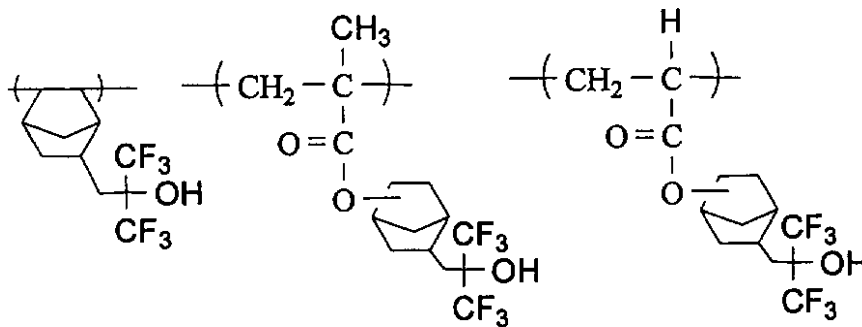
【0198】

以下、一般式（F 1）の構造を有する繰り返し単位的具体例を示す

10

【0199】

【化40】



20

【0200】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、更に、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば1-アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0201】

30

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

【0202】

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。

【0203】

これにより、脂環炭化水素系酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

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

40

【0204】

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。

50

【0205】

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。

【0206】

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

【0207】

本発明の脂環炭化水素系酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。 10

(1) 上記一般式(pI)~(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を含有するもの(側鎖型)。好ましくは(pI)~(pV)の構造を有する(メタ)アクリレート繰り返し単位を有するもの。

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

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

【0208】

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

【0209】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(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20~70モル%が好ましく、より好ましくは20~50モル%、更に好ましくは25~40モル%である。

【0210】

脂環炭化水素系酸分解性樹脂中、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル%が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。 30

【0211】

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

【0212】

本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。 40

【0213】

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

より好ましくは一般式(pI)~(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20~50%、上記ラクトン構造を含有する繰り返し単位20~50%、上記極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位5~30%有する3元共重合ポリマー、または更にその他の繰り返し単位を0~20%含む4元共重合ポリマー 50

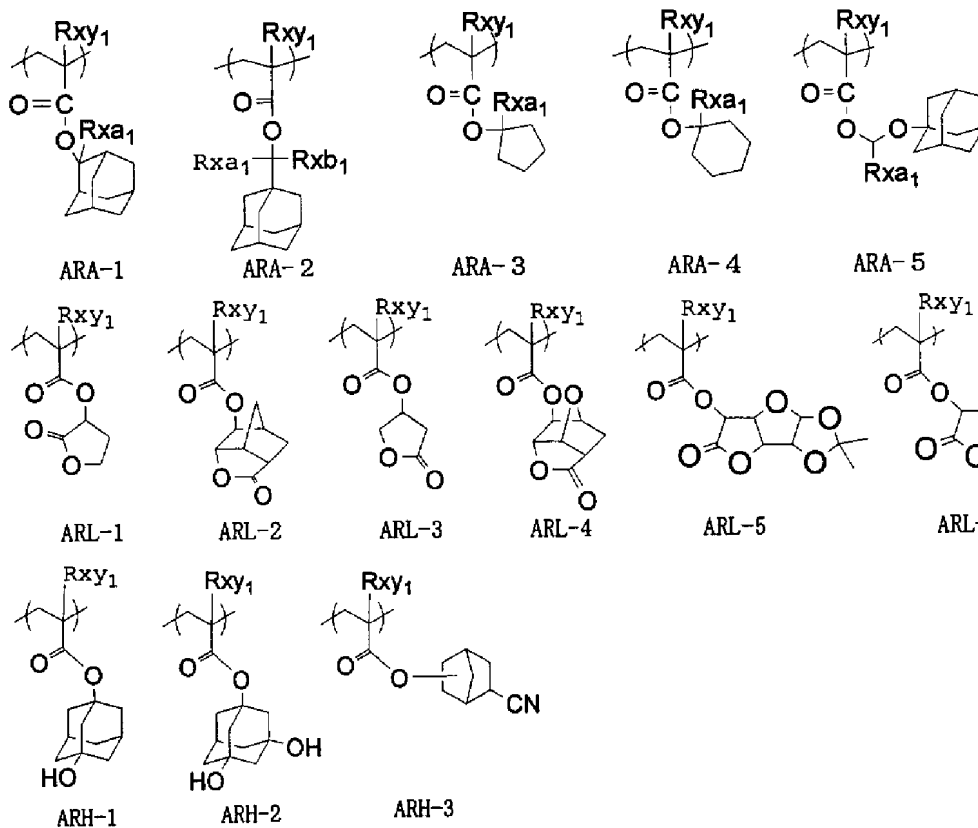
である。

特に好ましい樹脂としては、下記(ARA-1)～(ARA-5)で表される酸分解性基を有する繰り返し単位20～50%、(ARL-1)～(ARL-6)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位20～50%、(ARH-1)～(ARH-3)で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位5～30%有する3元共重合ポリマー、または更にカルボキシル基、あるいは一般式(F1)で表される構造を有する繰り返し単位、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を5～20%含む4元共重合ポリマーである。

(式中、Rxy₁は、水素原子又はメチル基を表し、Rxa₁、Rxb₁は、メチル基又はエチル基を表す。)

【0214】

【化7】



【0215】

本発明に用いる脂環炭化水素系酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、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レジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

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

10

20

30

40

50

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。

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であり、更に好ましくは3,000~20,000、最も好ましくは5,000~15,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。分子量分布は通常1~5であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2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。

【0216】

本発明のポジ型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、全固形分中50~99.99質量%が好ましく、より好ましくは60~99.0質量%である。

また、本発明において、樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0217】

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

本発明のポジ型レジスト組成物は、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増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「(C)成分」或いは「溶解阻止化合物」ともいう)を含有することができる。

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

【0218】

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。

【0219】

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

【0220】

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。

【0221】

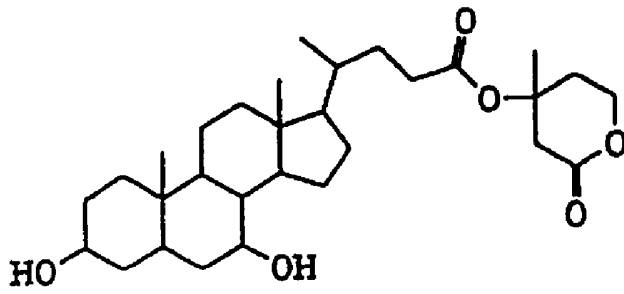
10

20

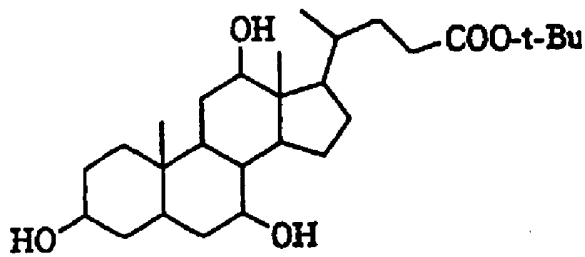
30

40

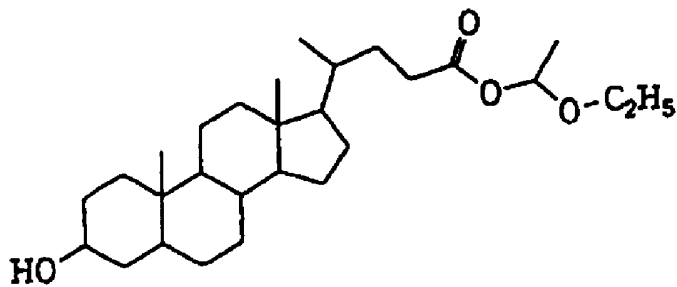
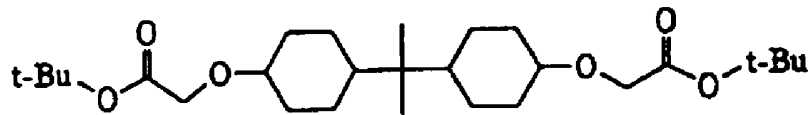
【化 4 2】



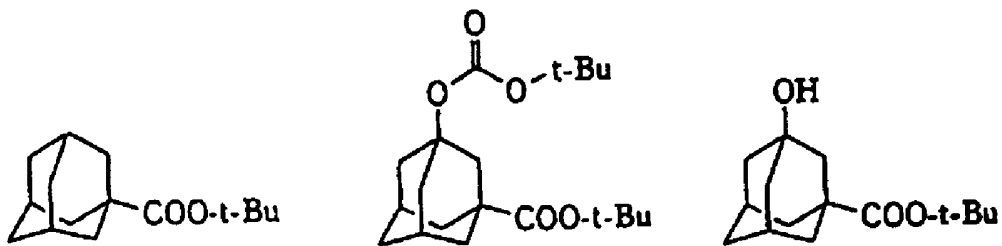
10



20



30



40

【 0 2 2 2】

〔 4 〕 (D) 塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減あるいは、露光によって発生した酸の膜中拡散性を制御するために、(D) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

【 0 2 2 3】

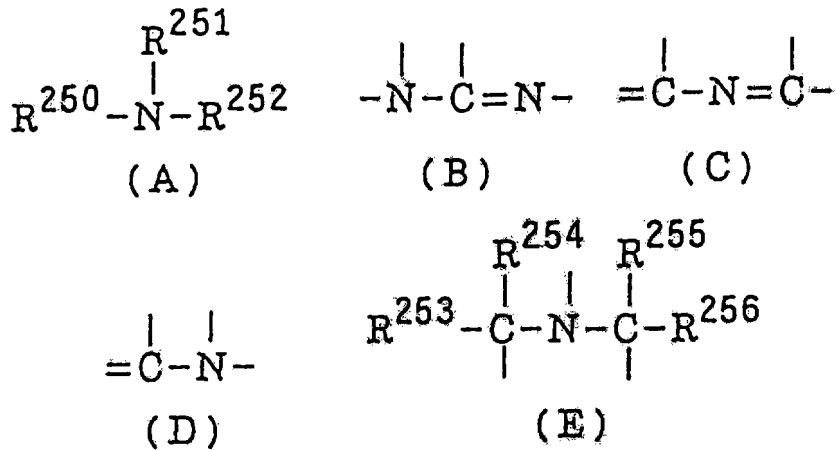
塩基性化合物としては含窒素塩基性化合物、オニウム塩化合物を挙げることができる。好ましい含窒素塩基性化合物構造として、下記式 (A) ~ (E) で示される部分構造を

50

有する化合物を挙げることができる。

【0224】

【化43】



10

【0225】

一般式(A)に於いて、

R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、各々独立に、水素原子、炭素数1~20のアルキル、炭素数3~20のシクロアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であり、ここでR²⁵⁰とR²⁵¹は互いに結合して環を形成してもよい。これらは置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1~20のアミノアルキル基又は炭素数3~20のアミノシクロアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基又は炭素数3~20のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

20

一般式(E)に於いて、

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数3~6のシクロアルキル基を示す。

30

【0226】

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

【0227】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザピシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン、1、5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレー

40

50

トになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(n - ブチル)アミン、トリ(n - オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジブチルアニリン、N, N - ジオクチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、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、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、N, N - ビス(ヒドロキシエチル) - p - トルイジン等を挙げることができる。

10

塩基性化合物としてより好ましくはアニリン誘導体であり、最も好ましくは窒素原子または芳香環上に炭素数1 ~ 20のアルキル基または水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキル基で置換されたアニリン誘導体である。

【0228】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常0.001 ~ 10質量%、好ましくは0.01 ~ 5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

【0229】

〔5〕(E)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤

20

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

【0230】

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

【0231】

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。

30

【0232】

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。

40

【0233】

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

50

- 90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

【0234】

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

10

【0235】

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。

20

【0236】

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

30

【0237】

<その他の添加剤>

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

【0238】

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

【0239】

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

40

【0240】

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

【0241】

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

50

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。

【0242】

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

【0243】

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

10

【0244】

〔6〕(F)有機溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

【0245】

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 ϵ -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を挙げることができる。

20

【0246】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、異なる官能基を有する2種以上の溶剤を含有する混合溶剤を用いることが好ましい。これにより素材の溶解性が高まり、経時におけるパーティクルの発生が抑制できるだけでなく、良好なパターンプロファイルが得られる。溶剤が有する好ましい官能基としては、エステル基、ラクトン基、水酸基、ケトン基、カーボネート基が挙げられる。異なる官能基を有する混合溶剤としては以下の(S1)~(S5)の混合溶剤が好ましい。

30

(S1) 水酸基を有する溶剤と、水酸基を有さない溶剤とを混合した混合溶剤。

(S2) エステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤とを混合した混合溶剤。

(S3) エステル構造を有する溶剤とラクトン構造を有する溶剤とを混合した混合溶剤。

(S4) エステル構造を有する溶剤とラクトン構造を有する溶剤と水酸基を有する溶剤とを混合した混合溶剤。

(S5) エステル構造を有する溶剤とカーボネート構造を有する溶剤と水酸基を有する溶剤とを混合した混合溶剤。

これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減でき、また、塗布時の欠陥の発生を抑制することができる。

40

【0247】

水酸基を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、乳酸エチルが特に好ましい。

【0248】

水酸基を有さない溶剤としては、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、 ϵ -ブチロラクトン、シク

50

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、シクロヘキサノンがより好ましい。

【0249】

ケトン構造を有する溶剤としてはシクロヘキサノン、2 - ヘプタノンなどが挙げられ、好ましくはシクロヘキサノンである。

エステル構造を有する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、エチルエトキシプロピオネート、酢酸ブチルなどが挙げられ、好ましく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である。

ラクトン構造を有する溶剤としては γ -ブチロラクトンが挙げられる。

カーボネート構造を有する溶剤としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが挙げられ、好ましくはプロピレンカーボネートである。

【0250】

水酸基を有する溶剤と水酸基を有さ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。水酸基を有さない溶剤を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。

エステル構造を有する溶剤とケトン構造を有する溶剤との混合比(質量)は、1/99 ~ 99/1、好ましくは10/90 ~ 90/10、更に好ましくは40/60 ~ 80/20である。エステル構造を有する溶剤を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。

エステル構造を有する溶剤とラクトン構造を有する溶剤との混合比(質量)は、70/30 ~ 99/1、好ましくは80/20 ~ 99/1、更に好ましくは90/10 ~ 99/1である。エステル構造を有する溶剤を70質量%以上含有する混合溶剤が経時安定性の点で特に好ましい。

エステル構造を有する溶剤とラクトン構造を有する溶剤と水酸基を含有する溶剤を混合する際は、エステル構造を有する溶剤を30 ~ 80質量%、ラクトン構造を有する溶剤を1 ~ 20質量%、水酸基を含有する溶剤を10 ~ 60質量%含有することが好ましい。

エステル構造を有する溶剤とカーボネート構造を有する溶剤と水酸基を有する溶剤を混合する際は、エステル構造を有する溶剤を30 ~ 80質量%、カーボネート構造を有する溶剤を1 ~ 20質量%、水酸基を有する溶剤を10 ~ 60質量%含有することが好ましい。

【0251】

(使用方法)

本発明のボジ型レジスト組成物は、各成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、ボジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により、任意の厚み(通常50 ~ 500nm)で塗布する。

塗布後、スピンまたはベークにより塗布されたレジストを乾燥し、レジスト膜を形成後、パターン形成のためマスクなどを通し、露光する。液浸液を介して露光(液浸露光)してもよい。例えば、レジスト膜と光学レンズの間を液浸液で満たした状態で、露光する。露光量は適宜設定できるが、通常1 ~ 100mJ/cm²である。露光後、好ましくはスピンまたはノックベークを行い、現像、リンスを行い、良好なパターンを得る。ベーク温度は、通常30 ~ 300℃である。露光からベーク工程までの時間は短いほうがよい。

ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線を挙げることができる。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)

10

20

30

40

50

m)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線等を挙げることができ、ArFエキシマレーザー(193nm)がより好ましい。

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

【0252】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源が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。

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

水の電気抵抗は、18.3Mオーム・cm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い。また、脱気処理をしてあることが望ましい。

液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。

このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水(D₂O)を用いてもよい。

【0253】

本発明のポジ型レジスト組成物によるレジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜(以下、「トップコート」ともいう)を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適正、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。

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

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が解像力が向上する。露光光源が、ArFエキシマレーザー(波長: 193nm)の場合においては、液浸液として水を用いることが好ましいため、ArF液浸露光用トップコートは、水の屈折率(1.44)に近いことが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0254】

現像工程では、現像液を次のように用いる。ポジ型レジスト組成物の現像液としては、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。

10

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。

【0255】

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。

【実施例】

【0256】

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。

【0257】

20

合成例1（酸発生剤（A1-I-4）の合成）

トリフェニルスルホニウムヨード3.3gをアセトニトリル/蒸留水=2/1（質量比）に溶解させ、これに酢酸銀1.5を加えて30分攪拌した。析出した銀化合物をろ過し、ろ液に下記一般式（IA）で表される化合物3.0gをアセトニトリル/蒸留水=2/1（質量比）に溶解させて加えた。反応液を濃縮し、これをクロロホルム200mlに溶解させた。これを蒸留水、塩化アンモニウム水溶液、水で洗浄した。有機相を0.1μmのポリフルオロテトラエチレンフィルターでろ過、濃縮して酸発生剤（A1-I-4）が4.2g得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CHCl_3)

7.6 - 7.8 (m, 15H)

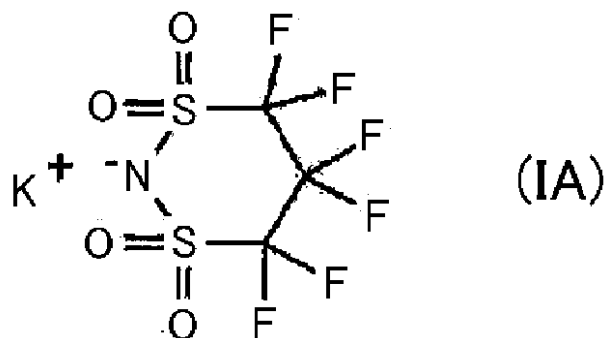
30

$^{19}\text{F-NMR}$ (300 MHz, CHCl_3)

115.59 (4F)、122.29 (2F)

【0258】

【化44】



40

【0259】

合成例2（酸発生剤（A2-III-3）の合成）

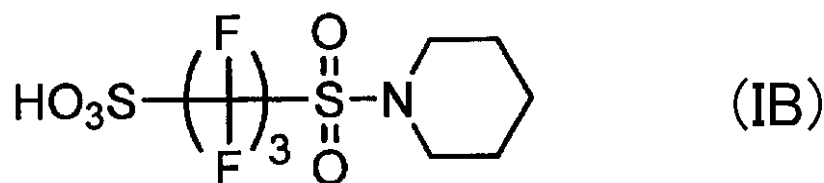
窒素気流下1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホニルジフロリド4.0g (12.65 mmol)、トリエチルアミン2.56g (25.3 mmol)、ジイソプロピルエーテル30mLを氷冷し、これにピペリジン1.08g (12.6 mmol)

50

とジイソプロピルエーテル 15 mL の混合溶液を 30 分かけて滴下した。氷冷下 1 時間攪拌し、さらに室温で 1 時間攪拌した。有機層を水、飽和塩化アンモニウム水溶液、水で順次洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を除去し、エタノール 20 mL、水酸化ナトリウム 200 mg を加え室温で 2 時間攪拌した。希塩酸を加え反応溶液を中和し、下記一般式 (IB) で表されるスルホン酸のエタノール溶液を得た。

【0260】

【化45】



10

【0261】

上記スルホン酸溶液にトリフェニルスルホニウムアセテート溶液を加え室温で 2 時間攪拌した。クロロホルム 300 mL を加え、有機層を水、飽和塩化アンモニウム水溶液、水で順次洗浄した。カラムクロマトグラフィー (SiO₂、クロロホルム/メタノール= 5 / 1) により精製して白色固体状の酸発生剤 (A2-III-3) 3.0 g (4.68 mmol) を得た。

20

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.64 (bs, 6H), 3.29 (bs, 2H), 3.64 (bs, 2H), 7.70 (m, 15H)

¹⁹F-NMR (300 MHz, CDCl₃) -111.1 (t, 2F), -114.3 (t, 2F), -119.4 (m, 2F)

【0262】

他の酸発生剤も同様にして合成した。

【0263】

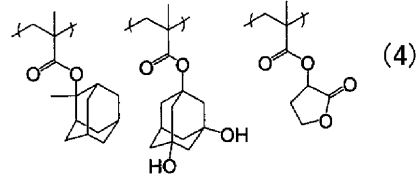
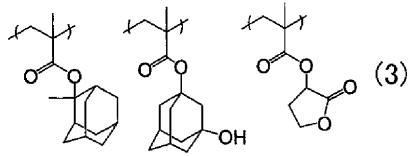
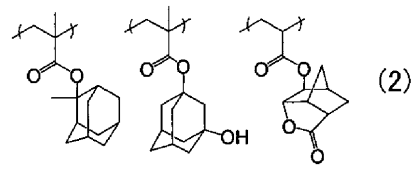
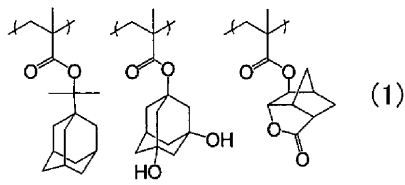
<樹脂 (B)>

以下、実施例及び比較例に用いた、樹脂 (1) ~ (17) の構造を示す。

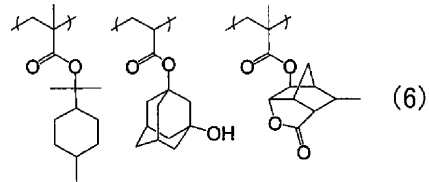
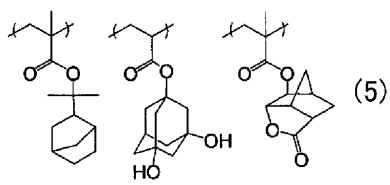
【0264】

30

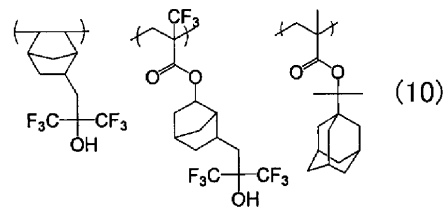
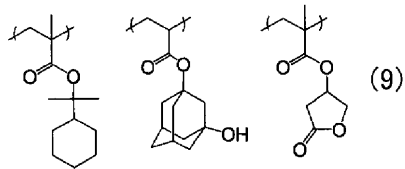
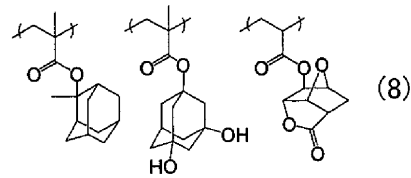
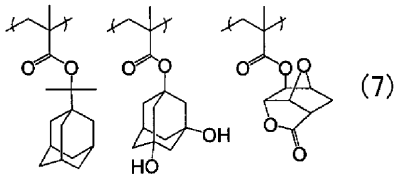
【化 4 6】



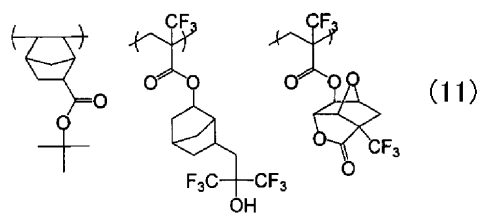
10



20

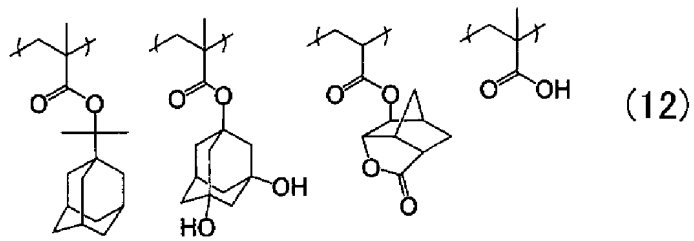


30

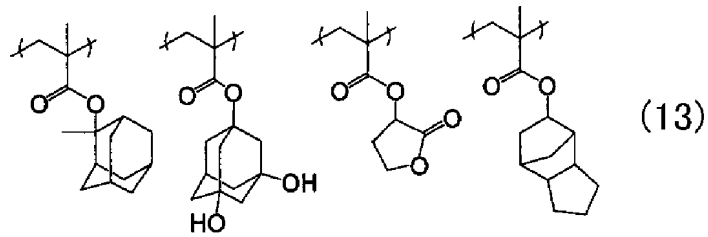


【 0 2 6 5 】

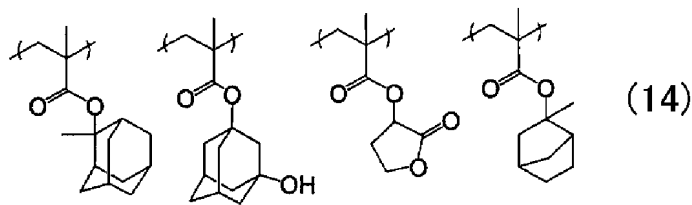
【化47】



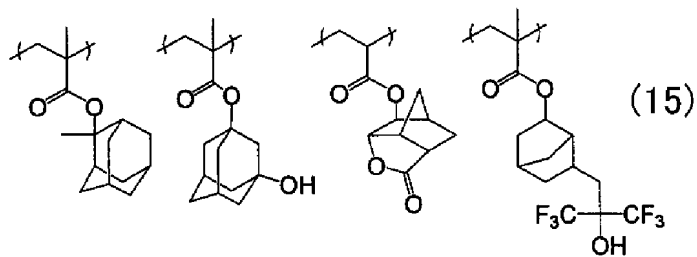
10



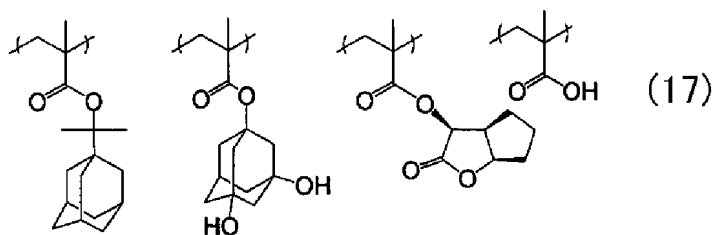
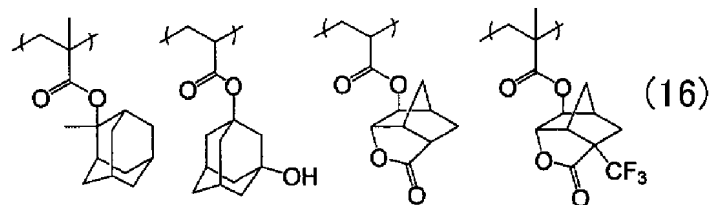
20



30



40



【0266】

下記表1に、樹脂(1)~(17)の繰り返し単位モル比(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。

【0267】

50

【表 1】

樹脂	モル比	Mw	Mw/Mn
1	39/20/41	11100	1.8
2	40/22/38	13000	2.1
3	34/33/33	10000	2.3
4	45/15/40	11300	2.2
5	35/15/50	8700	2.2
6	30/25/45	8800	1.9
7	39/20/41	11500	2.1
8	49/10/41	8500	2.0
9	35/32/33	13000	2.1
10	35/35/30	8700	2.2
11	40/22/38	9500	2.2
12	40/20/35/5	12700	2.2
13	40/15/40/5	9000	1.8
14	40/15/40/5	10000	2.3
15	35/20/40/5	7100	2.0
16	30/30/30/10	8600	2.2
17	40/20/35/5	12000	2.3

【0268】

実施例 1 ~ 2 4 及び比較例 1 ~ 5 (但し、実施例 1、2、7、11、12、15、17、21、23 及び 24 は参考例である。)

<レジスト調製>

下記表 2 に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 7 質量%の溶液を調製し、これを 0.1 μm のポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価した。

【0269】

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製)を塗布し、205 で、60 秒間ベークを行い、78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ

10

20

30

40

50

型レジスト溶液を塗布し、115 で、60秒間ベークを行い150nmのレジスト膜を形成した。こうして得られたウエハーを、ArFエキシマレーザーステッパー（ASML社製 NA=0.75）を用いてパターン露光（通常露光）、もしくは、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（NA0.75）を用いてパターン露光（液浸露光）した。液浸液としては不純物5ppb以下の超純水を使用した。露光後に115 で、90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60秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して得たレジストパターンについて走査型電子顕微鏡（日立製S-9260）を用い、観察したところ90nmのラインアンドスペースパターンが解像した。

即ち、形成したレジスト膜に対し、通常露光及び液浸露光を行い、得られたパターンについて、下記の通り、LER及び露光-PEB間の引き置きによる線幅変動を評価した。評価結果を表2に示す。

【0270】

ラインエッジラフネス評価法：

ラインエッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して90nmのラインアンドスペース1:1パターンを観察し、ラインパターンの長手方向のエッジが5μmの範囲についてエッジのあるべき基準線からの距離を測長SEMにより50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0271】

露光-PEB間の引き置きによる線幅の変動の評価法：

露光後、直ちにPEB工程を行い、パターン形成するパターン形成方法において、90nmの線幅を形成し得る露光量をE1とする。E1における、ラインパターンの線幅は、測長SEMにより50ポイント測定し、その平均値とした。測定した線幅をD1とする。

次に、露光後、1時間引き置きをした後に、PEB工程を行い、パターン形成するパターン形成方法において、E1において同様にラインパターンの線幅を測定し、その線幅をD2とした。

露光-PEB間の引き置きによる線幅の変動（線幅変動）を以下のように定義した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

$$(\text{線幅変動}) = D2 - D1$$

【0272】

10

20

30

【表 2】

	組成								評価結果			
	樹脂 (2g)	化合物 A1 (mg)	化合物 A2 (mg)	併用 酸発生剤 A3 (mg)	A1、A2、A3の 総和に占める A2の比率 (mol%)	溶剤(質量比)	塩基性 化合物 (mg)	界面 活性剤 (mg)	液浸露光		通常露光	
									LER (nm)	線幅変 動(nm)	LER (nm)	線幅変 動(nm)
実施例1	2	A1-I-2 (50)	A2-III-1 (40)	-	41.4%	SL-1/SL-2 (60/40)	N-5 (7)	W-1 (3)	4.5	0.6	4.8	0.5
実施例2	10	A1-I-5 (50)	A2-III-9 (50)	-	46.8%	SL-2/SL-4/SL-6 (40/59/1)	N-6 (10)	W-1 (3)	5.1	0.5	5.1	0.3
実施例3	12	A1-I-9 (40)	A2-III-7 (60)	-	56.9%	SL-2/SL-4 (70/30)	N-3 (6)	W-2 (3)	5.2	0.7	5.3	0.5
実施例4	16	A1-I-3 (30)	A2-III-3 (60)	-	72.5%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-1 (7)	W-4 (3)	4.9	0.5	4.5	0.5
実施例5	8	A1-I-6 (60)	A2-III-29 (50)	-	46.3%	SL-3/SL-4 (30/70)	N-1 (7)	W-1 (3)	5.7	0.6	5.2	0.3
実施例6	6	A1-I-2 (50)	A2-III-25 (65)	-	53.3%	SL-2/SL-4/SL-5 (40/58/2)	N-3 (6)	W-1 (3)	4.5	0.4	4.9	0.6
実施例7	3	A1-II-1 (80)	A2-III-9 (80)	-	49.5%	SL-1/SL-2 (60/40)	N-4 (13)	W-5 (3)	6.0	0.8	6.2	0.4
実施例8	11	A1-I-5 (50)	A2-III-28 (60)	-	48.8%	SL-1/SL-2 (60/40)	N-3 (6)	W-6 (3)	5.3	0.3	5.3	0.3
実施例9	15	A1-I-4 (40)	A2-III-8 (80)	-	59.1%	SL-2/SL-4/SL-6 (40/59/1)	N-2 (9)	W-3 (3)	5.4	0.5	5.5	0.3
実施例10	1	A1-I-6 (50)	A2-III-28 (60)	-	52.1%	SL-2/SL-4 (70/30)	N-5 (7)	W-6 (3)	5.9	0.5	5.7	0.3
実施例11	1	A1-I-2 (50)	A2-III-10 (60)	-	53.2%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-1 (7)	W-6 (3)	5.7	0.7	5.4	0.4
実施例12	4	A1-I-14 (80)	A2-III-9 (70)	-	39.4%	SL-1/SL-2 (50/50)	N-3 (6)	W-6 (3)	6.4	0.7	6.8	0.6
実施例13	7	A1-I-2 (50)	A2-III-27 (60)	-	52.2%	SL-1/SL-2 (30/70)	N-5 (7)	W-6 (3)	6.5	0.6	5.0	0.5
実施例14	9	A1-I-5 (60)	A2-III-28 (70)	-	48.1%	SL-2/SL-4/SL-6 (40/59/1)	N-1 (7)	W-6 (3)	6.5	0.5	4.9	0.5
実施例15	17	A1-I-6 (50)	A2-III-2 (80)	-	59.1%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-5 (7)	W-6 (3)	6.1	0.4	5.4	0.4
実施例16	13	A1-I-15 (70)	A2-III-28 (70)	-	52.6%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-6 (10)	W-6 (3)	5.6	0.5	5.8	0.6
実施例17	5	A1-II-5 (50)	A2-III-1 (70)	-	60.0%	SL-1/SL-2 (60/40)	N-3 (6)	W-6 (3)	5.5	0.5	5.6	0.6
実施例18	17	A1-I-3 (50)	A2-III-15 (60)	-	59.5%	SL-2/SL-4/SL-6 (40/59/1)	N-5 (7)	W-6 (3)	5.9	0.6	5.5	0.5
実施例19	14	A1-I-5 (50)	A2-III-25 (80)	-	56.9%	SL-2/SL-4 (70/30)	N-6 (10)	W-6 (3)	5.8	0.4	5.5	0.4
実施例20	17	A1-I-5 (50)	A2-III-29 (70)	-	55.8%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-5 (7)	W-6 (3)	6.2	0.4	5.9	0.4
実施例21	15	A1-I-15 (120)	A2-III-1 (15)	-	12.7%	SL-2/SL-4/SL-6 (40/59/1)	N-4 (13)	W-5 (3)	8.5	2.5	5.1	0.4
実施例22	13	A1-I-2(40) A1-II-1(40)	A2-III-3 (60)	-	46.7%	SL-1/SL-2 (30/70)	N-4 (13)	W-5 (3)	5.8	0.8	5.6	0.5
実施例23	15	A1-I-2 (50)	A2-III-1 (70)	z36 (20)	45.0%	SL-1/SL-2 (30/70)	N-5 (7)	W-6 (3)	6.3	1.3	5.8	0.3
実施例24	14	A1-I-6 (50)	A2-III-2 (80)	z55 (20)	50.8%	SL-2/SL-4/SL-6 (40/59/1)	N-2 (9)	W-3 (3)	6.9	1.0	6.4	0.4
比較例1	1	A1-I-5 (100)	-	-	0%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-5 (7)	W-1 (3)	9.6	6.1	4.8	1.5
比較例2	4	A1-I-15 (150)	-	-	0%	SL-1/SL-2 (60/40)	N-6 (10)	W-1 (3)	13.8	4.6	5.5	1.1
比較例3	17	A1-I-2(60) A1-II-1(60)	-	-	0%	SL-2/SL-4/SL-5 (40/58/2)	N-3 (6)	W-6 (3)	11.0	5.7	4.5	1.7
比較例4	5	-	A2-III-29 (120)	-	100%	SL-2/SL-4 (70/30)	N-1 (7)	W-6 (3)	8.9	0.6	9.2	0.6
比較例5	8	-	A2-III-1 (130)	-	100%	SL-2/SL-4 (60/40)	N-2 (9)	W-1 (3)	13.3	0.5	11.5	0.4

10

20

30

【0273】

表 2 における記号は、次の通りである。

【0274】

- N - 1 : N , N - ジブチルアニリン
- 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

40

【0275】

- W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素系)
- W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素及びシリコン系)
- W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業(株)製)(シリコン系)

50

)

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

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

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

【 0 2 7 6 】

S L - 1 : シクロヘキサノン

S L - 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

S L - 3 : 乳酸エチル

S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S L - 5 : - ブチロラクトン

S L - 6 : プロピレンカーボネート

【 0 2 7 7 】

表 2 の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物は、通常露光時だけでなく、液浸露光時に於いても、露光 - P E B 間の引き置きによる線幅の変動が少なく、且つ、ラインエッジラフネスが優れていることが明らかである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-221721(JP,A)
特開2005-075954(JP,A)
特開2004-279667(JP,A)
特開2005-227680(JP,A)
特開2005-091427(JP,A)
特開2004-012554(JP,A)
特開2003-140332(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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