

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4547448号  
(P4547448)

(45) 発行日 平成22年9月22日 (2010. 9. 22)

(24) 登録日 平成22年7月9日 (2010. 7. 9)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006. 01)  
H O 1 L 21/027 (2006. 01)G O 3 F 7/039 6 O 1  
H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 9 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2008-200246 (P2008-200246)  
 (22) 出願日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)  
 (65) 公開番号 特開2009-244829 (P2009-244829A)  
 (43) 公開日 平成21年10月22日 (2009. 10. 22)  
 審査請求日 平成22年3月5日 (2010. 3. 5)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-209398 (P2007-209398)  
 (32) 優先日 平成19年8月10日 (2007. 8. 10)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-62943 (P2008-62943)  
 (32) 優先日 平成20年3月12日 (2008. 3. 12)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(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 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100132986  
 弁理士 矢澤 清純  
 (72) 発明者 土橋 徹  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富  
 士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 水谷 一良  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富  
 士フイルム株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

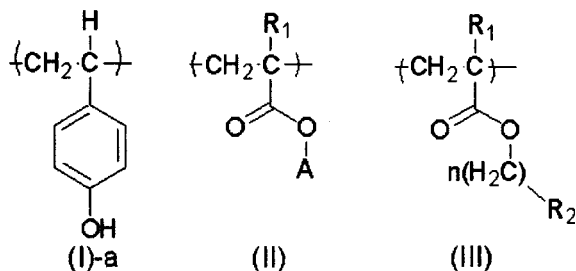
【請求項 1】

(A) 一般式 (I) - a、(II) 及び (III) で表される各繰り返し単位をすべて含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂、

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、  
 溶剤、

を含有し、固形分濃度が2～30質量%である、ポジ型レジスト組成物。

【化 1】



10

式 (II) 及び (III) 中、

A は酸の作用により分解し脱離する基を表す。

R<sub>1</sub> は各々独立して水素原子またはメチル基を表す。

20

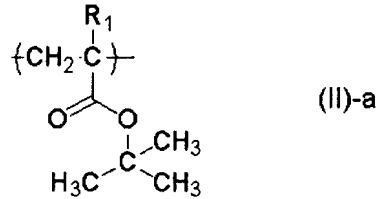
$R_2$ はフェニル基またはシクロヘキシル基を表す。

$n$ は0～2の整数を表す。

【請求項2】

一般式(II)で表される繰り返し単位が式(II)-aで表される構造である、請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化3】



10

式(II)-a中、 $R_1$ は水素原子またはメチル基を表す。

【請求項3】

一般式(III)の $R_2$ がフェニル基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

(A)成分の樹脂の質量平均分子量が10,000以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項5】

(A)成分の樹脂の質量平均分子量が10,000～25,000である、請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】

全レジスト成分の固形分濃度が3～25質量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】

樹脂(A)が、一般式(I)-a、(II)及び(III)で表される各繰り返し単位のみからなる、請求項1～6のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

30

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する、パターン形成方法。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか1項に記載のレジスト組成物により形成されるレジスト膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、KrFエキシマレーザー光、電子線、EUV光等を使用して高精細化したパターン形成しうるポジ型レジスト組成物に関するものであり、KrFエキシマレーザー光、電子線、EUV光を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができ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。

40

【背景技術】

【0002】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求される

50

ようになってきている。それに伴い、露光波長も  $g/i$  線から、 $KrF$  エキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。

$KrF$  エキシマレーザー光を用いるリソグラフィーにおいては、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好な疎密依存性、十分な焦点深度を同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が必要である。

$KrF$  エキシマレーザー光、電子線、あるいは  $EUV$  光を用いたリソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ポジ型レジストにおいては主成分として、アルカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有するフェノール性ポリマー（以下、フェノール性酸分解性樹脂と略す）、及び酸発生剤からなる化学増幅型レジスト組成物が有効に使用されている。

10

#### 【0003】

これらのポジ型レジストに関して、これまで酸分解性アクリレートモノマーを共重合したフェノール性酸分解性樹脂を用いたレジスト組成物がいくつか知られている。それらについては、例えば、特許文献1に開示されたポジ型レジスト組成物等を挙げることができる。

しかし、露光部でカルボン酸が生成するため、現像液に対する溶解速度が高くなりすぎ、実際に基板上にレジストパターンを形成するとパターン上部が細くなり、理想とされる矩形のパターンが形成されないという欠点がある。この問題を解決するために、たとえば、特許文献2では、メチルメタクリレート、スチレンなどのアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰り返し単位を有する重合体が提案されている。

20

#### 【0004】

しかし、スチレンのように疎水性が極めて高い繰り返し単位を有する重合体をポジ型レジスト組成物に用いた場合、アルカリ現像液への溶解性が低下しすぎるために、欠陥が生じやすくなる恐れがある。

一方、メチルメタクリレートのように疎水性が比較的低い繰り返し単位を用いた場合には、上記現像欠陥は発生しにくい、その一方で、プラズマエッチング耐性が不十分となり、選択的なエッチングが困難となる。

【特許文献1】米国特許第5561194号明細書

【特許文献2】特許第3116751号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明の目的は、活性光線又は放射線、特に、 $KrF$  エキシマレーザー光、電子線あるいは  $EUV$  光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、マスクエラーエンハンスメントファクター（ $MEEF$ ）特性に代表される解像性が高く、良好なパターン形状、及び十分な焦点深度を有し、同時に現像後の欠陥が少なく、プラズマエッチング耐性を十分に有したパターンを得ることが出来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を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

#### 【0006】

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明の課題は、下記の構成によって達成された。

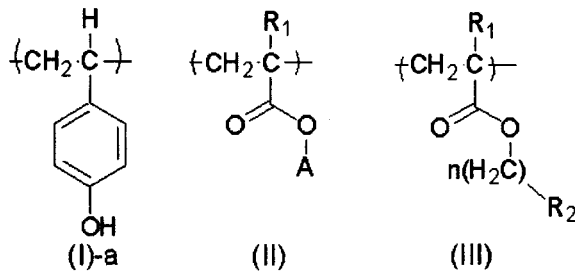
1.

(A) 一般式 (I) - a、(II) 及び (III) で表される各繰り返し単位をすべて含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂、

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、  
溶剤、

を含有し、固形分濃度が 2 ~ 30 質量% である、ポジ型レジスト組成物。

## 【化 1】



10

式 ( I I ) 及び ( I I I ) 中、

A は酸の作用により分解し脱離する基を表す。

R<sub>1</sub> は各々独立して水素原子またはメチル基を表す。

R<sub>2</sub> はフェニル基またはシクロヘキシル基を表す。

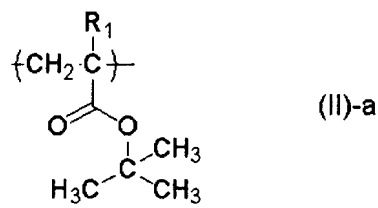
n は 0 ~ 2 の整数を表す。

2 .

一般式 ( I I ) で表される繰り返し単位が式 ( I I ) - a で表される構造である、上記 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 3】

20



式 ( I I ) - a 中、R<sub>1</sub> は水素原子またはメチル基を表す。

3 .

一般式 ( I I I ) の R<sub>2</sub> がフェニル基である、上記 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

30

4 .

( A ) 成分の樹脂の質量平均分子量が 10,000 以上である、上記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

5 .

( A ) 成分の樹脂の質量平均分子量が 10,000 ~ 25,000 である、上記 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

6 .

全レジスト成分の固形分濃度が 3 ~ 25 質量%である、上記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

40

7 .

樹脂 ( A ) が、一般式 ( I ) - a、( I I ) 及び ( I I I ) で表される各繰り返し単位のみからなる、上記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

8 .

上記 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する、パターン形成方法。

9 .

上記 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物により形成されるレジスト膜。

尚、本発明は特許請求の範囲に記載された構成を有するが、以下、その他についても参考のため記載した。

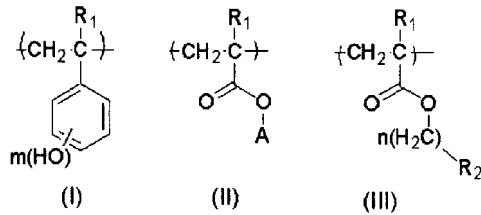
50

## 【 0 0 0 7 】

&lt; 1 &gt;

(A)一般式(I)、(II)および(III)で表される各繰り返し単位をすべて含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂および(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

## 【化1】



10

式(I)～(III)中、

Aは酸の作用により分解し脱離する基を表す。

R<sub>1</sub>は各々独立して水素原子またはメチル基を表す。

R<sub>2</sub>はフェニル基またはシクロヘキシル基を表す。

mは1または2を表す。

nは0～2の整数を表す。

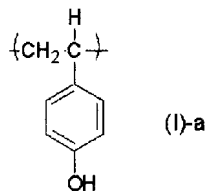
20

## 【 0 0 0 8 】

&lt; 2 &gt;

一般式(I)で表される繰り返し単位が式(I)-aで表される構造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。

## 【化2】



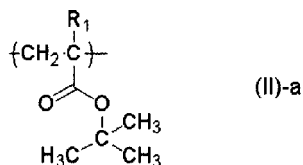
30

## 【 0 0 0 9 】

&lt; 3 &gt;

一般式(II)で表される繰り返し単位が式(II)-aで表される構造であることを特徴とする上記< 1 >または< 2 >に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化3】



40

## 【 0 0 1 0 】

式(II)-a中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表す。

## 【 0 0 1 1 】

&lt; 4 &gt;

一般式(III)のR<sub>2</sub>がフェニル基であることを特徴とする上記< 1 >～< 3 >のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【 0 0 1 2 】

&lt; 5 &gt;

50

(A)成分の樹脂の質量平均分子量が10,000以上であることを特徴とする、上記<1>～<4>のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

<6>

更に、(C)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする上記<1>～<5>のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

<7>

更に(D)界面活性剤を含有することを特徴とする上記<1>～<6>のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

<8>

更に、溶剤を含有することを特徴とする上記<1>～<7>のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

<9>

溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することを特徴とする上記<8>に記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

<10>

上記溶剤としてさらにプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有することを特徴とする上記<9>に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

<11>

<1>～<10>のいずれかに記載のレジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明のポジ型レジスト組成物は、特定の繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより、マスクエラーエンハンスメントファクター(MEEF)特性に代表される解像性が高く、良好なパターン形状、十分な焦点深度を有し、同時に現像後の欠陥が少なく、かつプラズマエッチング耐性を十分に有したパターンを得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

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

【0021】

[1]樹脂(A)

本発明のレジスト組成物は、

(A)一般式(I)、(II)および(III)で表される各繰り返し単位をすべて含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂(以下、「樹脂(A)」ともいう)を含有する。

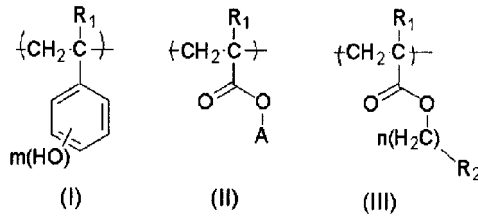
10

20

30

40

## 【化 4】



## 【 0 0 2 2 】

式 ( I ) ~ ( I I I ) 中、

A は酸の作用により分解し脱離する基を表す。

R<sub>1</sub> は各々独立して水素原子またはメチル基を表す。

R<sub>2</sub> はフェニル基またはシクロヘキシル基を表す。

m は 1 または 2 を表す。

n は 0 ~ 2 の整数を表す。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の樹脂 ( A ) は、アルカリ現像液に不溶または難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基 ( 以下、「酸分解性基」ともいう ) を有する樹脂である。

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

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

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

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

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

R<sub>01</sub> ~ R<sub>02</sub> は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基又はアルケニル基を表す。

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

本発明においては、酸分解性基は上記一般式 ( I I ) で表される繰り返し単位が含有するが、さらに他の繰り返し単位が含有していてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

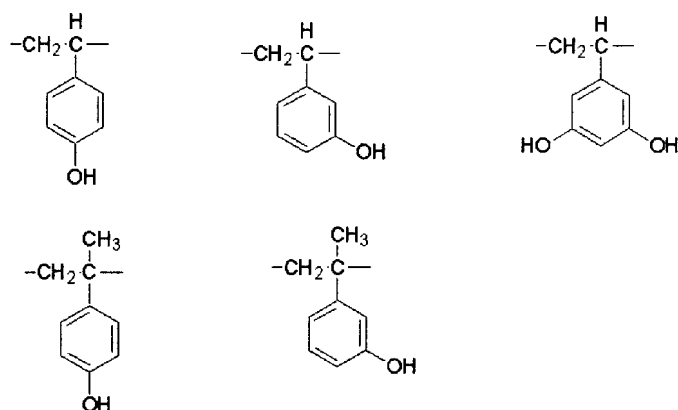
式 ( I ) で表される繰り返し単位の樹脂 ( A ) における好ましい組成比は、樹脂 ( A ) 中のすべての繰り返し単位に対して、5 ~ 75 モル %、さらに好ましくは 20 ~ 70 モル % である。

式 ( I ) で表される繰り返し単位を上記範囲で含有することは、基板との接着性と解像度を両立する観点から好ましい。

以下、式 ( I ) で表される繰り返し単位の具体的な構造を例示するが、この限りではない。

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】

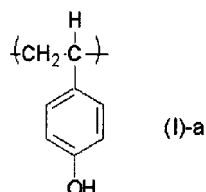


10

【 0 0 2 6 】

一般式(1)で表される繰り返し単位が式(1)-aで表される構造であることが特に好ましい。

【 化 6 】



(1)-a

20

【 0 0 2 7 】

式(II)で表される繰り返し単位中のAは酸の作用により分解し脱離する基を表し、炭化水素基(好ましくは炭素数20以下、より好ましくは4~12)であることが好ましく、t-ブチル基、t-アミル基、脂環構造を有する炭化水素基(例えば、脂環基自体、及び、アルキル基に脂環基が置換した基)がより好ましく、さらにはt-ブチル基が好ましい。脂環構造は、単環でも、多環でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等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。これらの脂環構造を有する炭化水素基はさらに置換基を有していてもよい。更に有していてもよい置換基としては、例えば、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

30

【 0 0 2 8 】

式(II)で表される繰り返し単位の樹脂(A)における好ましい組成比は、樹脂(A)中のすべての繰り返し単位に対して、5~50モル%、さらに好ましくは10~40モル%である。

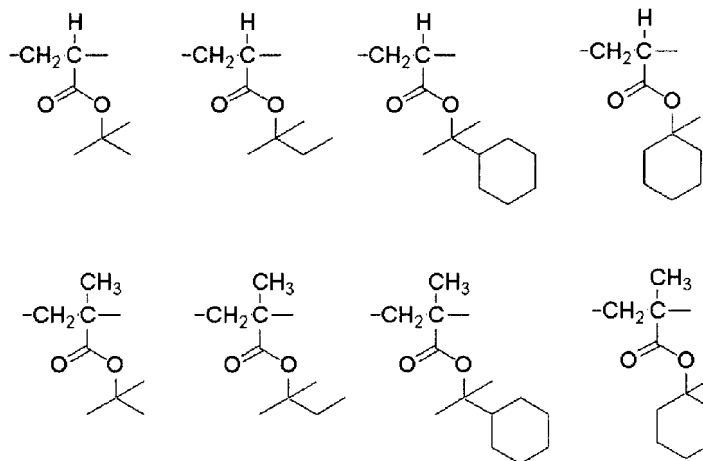
式(II)で表される繰り返し単位の含有量を上記範囲とすることはアルカリ現像液に対する溶解速度とプラズマエッチング耐性を両立する観点から好ましい。

40

以下、式(II)で表される繰り返し単位具体的な構造を例示するが、この限りではない。

【 0 0 2 9 】

## 【化 7】



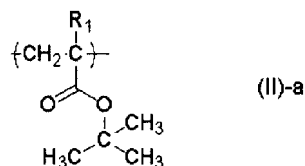
10

## 【 0 0 3 0 】

一般式(II)で表される繰り返し単位が式(II)-aで表される構造であることが特に好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

## 【化 8】



20

## 【 0 0 3 2 】

式(II)-a中、 $R_1$ は水素原子またはメチル基を表す。

## 【 0 0 3 3 】

式(III)で表される繰り返し単位中の $R_2$ はフェニル基、シクロヘキシル基を表し、これらフェニル基、シクロヘキシル基はさらに置換基を1個以上有していても良い。また、プラズマエッチング耐性の点から、 $R_2$ としてはフェニル基がより好ましい。

30

フェニル基、シクロヘキシル基が更に有していてもよい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることが出来る。特に好ましい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基をあげることができる。

$n$ は好ましくは1である。

式(III)で表される繰り返し単位の樹脂(A)における好ましい組成比は、樹脂(A)に対して、1～50モル%、さらに好ましくは5～40モル%、より好ましくは、10～35モル%である。式(III)で表される繰り返し単位を上記範囲とすることは、十分なプラズマエッチング耐性および溶解抑制効果による矩形な形状のパターンを得つつ、露光部の十分な溶解性を両立する上で好ましい。

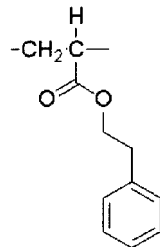
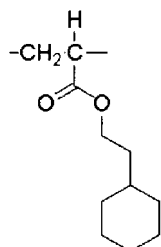
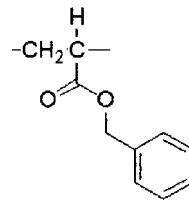
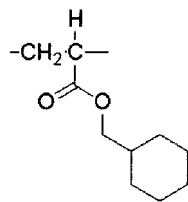
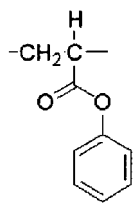
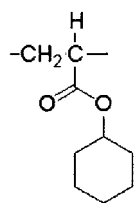
40

## 【 0 0 3 4 】

以下、式(III)で表される繰り返し単位 of 具体的な構造を例示するが、この限りではない。

## 【 0 0 3 5 】

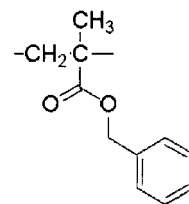
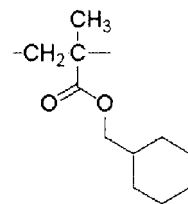
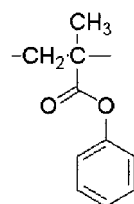
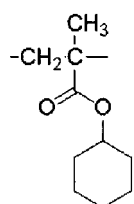
【化 9】



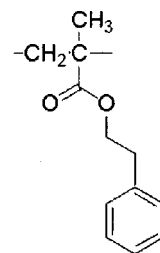
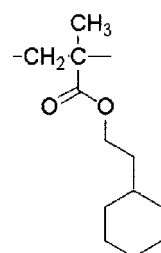
10

【 0 0 3 6 】

【化 1 0】



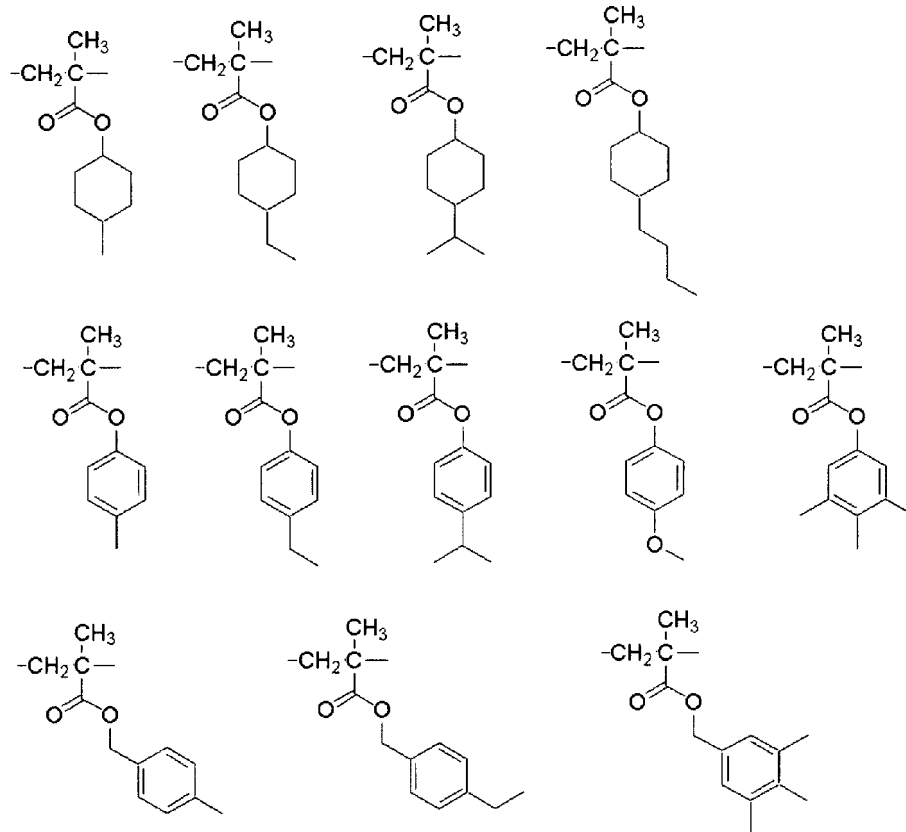
20



30

【 0 0 3 7 】

## 【化 1 1】



10

20

## 【0038】

樹脂(A)の質量平均分子量(Mw)は、10,000以上であることが好ましい。分子量を高くすることで、未露光部のアルカリ溶解速度を小さくすることが出来る。そのため、保護率を下げる事が出来、エッチング耐性、孤立ラインのDOFマージン等の諸性能が向上する。

また樹脂自体のアルカリに対する溶解速度、感度、欠陥発生点から質量平均分子量(Mw)は200,000以下が好ましい。

30

分散度(Mw/Mn)は、1.0~3.0であることが好ましく、より好ましくは1.0~2.5、特に好ましくは、1.0~2.0である。

その中で、樹脂の質量平均分子量(Mw)は、10,000~200,000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは10,000~100,000の範囲であり、特に好ましくは10,000~50,000の範囲であり、最も好ましくは10,000~25,000の範囲である。

ここで、質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

樹脂(A)はラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合を行うことで分散度1.5~2.0の樹脂(A)を合成することができる。さらに好ましい分散度1.0~1.5の樹脂(A)はリビングラジカル重合によって合成可能である。

40

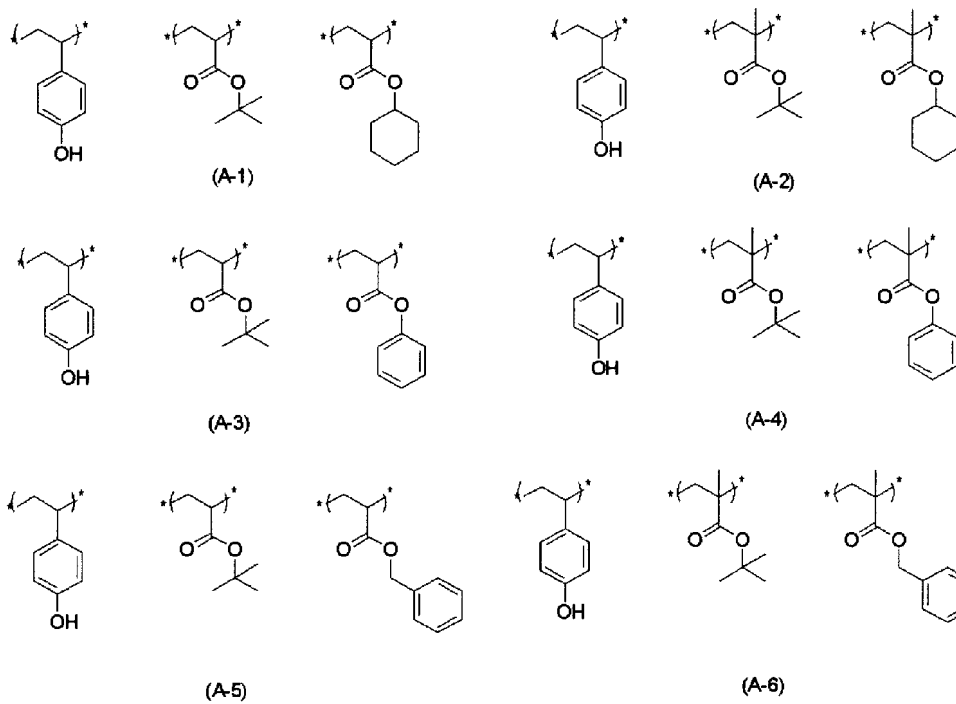
なお、重合においては、通常、一般式(I)の繰り返し単位に相当するモノマーの水酸基をアセチル基等で保護した上で重合を行い、その後、脱保護を行って所望の樹脂を得る。

。

以下に、樹脂(A)の具体例を示すが、これらに限定するものではない。

## 【0039】

## 【化 1 2】

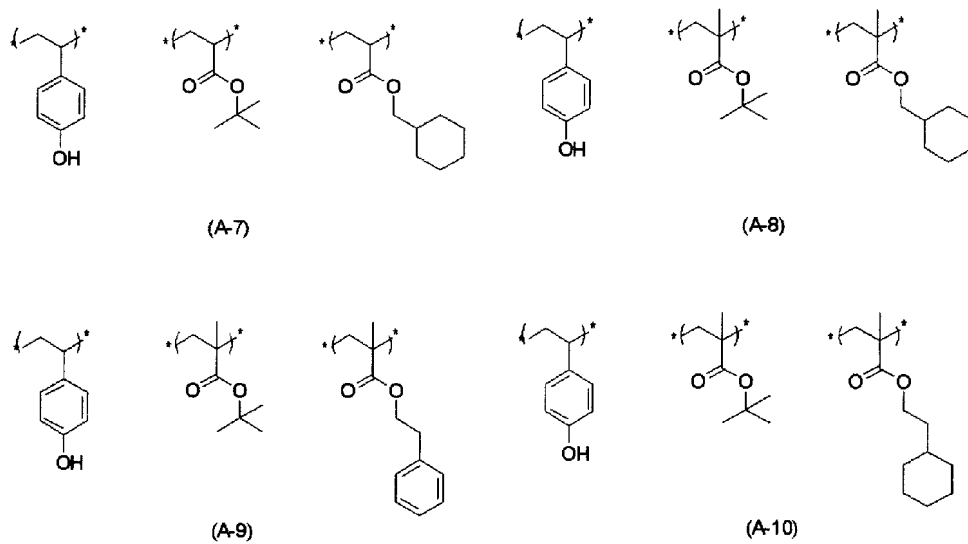


10

20

## 【 0 0 4 0】

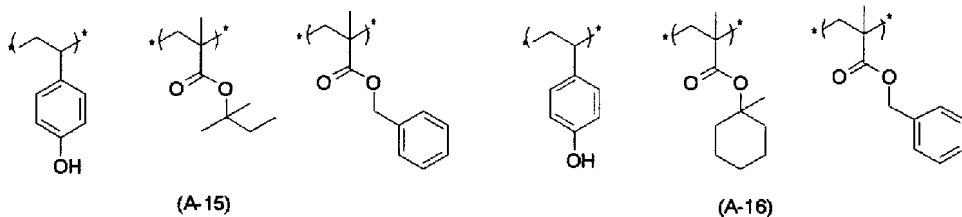
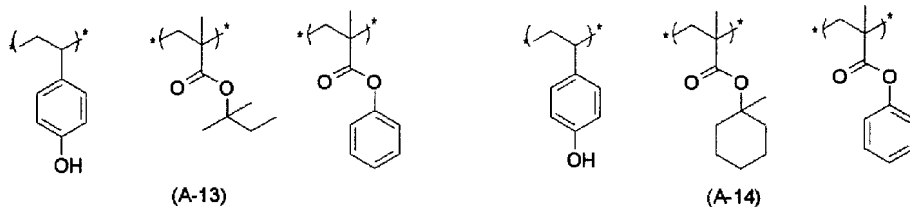
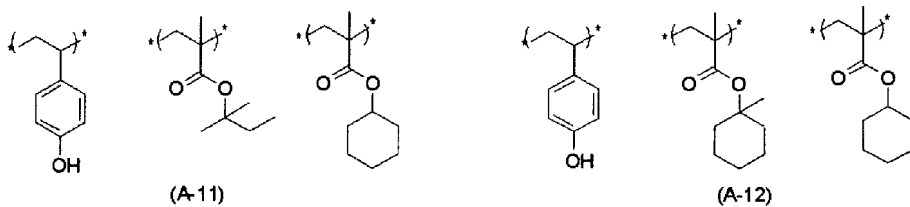
## 【化 1 3】



30

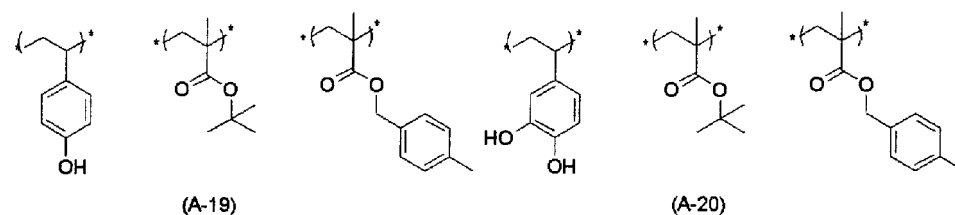
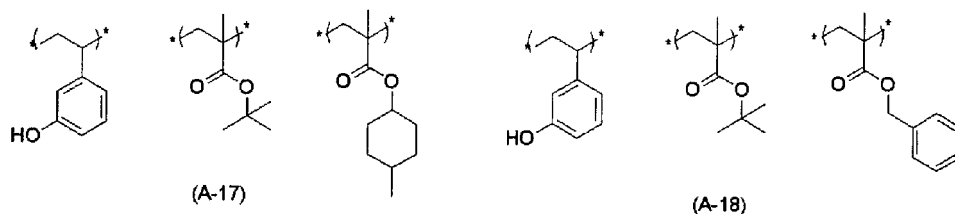
## 【 0 0 4 1】

## 【化 1 4】



## 【 0 0 4 2 】

## 【化 1 5】



## 【 0 0 4 3 】

## 〔 2 〕 酸発生剤 ( B )

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

## 【 0 0 4 4 】

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 0 4 5 】

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 3 9 1 4 4 0 7 号明細書、特開昭 63 - 26653 号公報、特開昭 55

10

20

30

40

50

- 1 6 4 8 2 4 号公報、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号公報、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号公報、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号公報、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号公報等に記載の化合物を用いることができる。

【 0 0 4 6 】

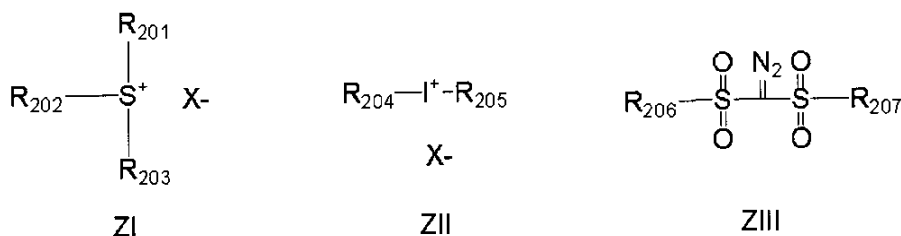
さらに米国特許第 3, 7 7 9, 7 7 8 号明細書、欧州特許第 1 2 6, 7 1 2 号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【 0 0 4 7 】

酸発生剤 ( B ) としての、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 0 4 8 】

【 化 1 6 】



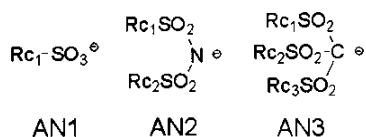
【 0 0 4 9 】

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、好ましくはスルホン酸アニオン、ビス ( アルキルスルホニル ) アミドアニオン、トリス ( アルキルスルホニル ) メチドアニオン、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  などが挙げられ、好ましくは炭素原子を含有する有機アニオンである。好ましい有機アニオンとしては下式 AN 1 ~ AN 3 に示す有機アニオンが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 7 】



【 0 0 5 1 】

式 AN 1 ~ AN 3 中、 $R_{c1}$  ~  $R_{c3}$  はそれぞれ独立に有機基を表す。 $R_{c1}$  ~  $R_{c3}$  における有機基として、炭素数 1 ~ 30 のものがあげられ、好ましくは置換されていてもよいアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_2N(R_{d1})-$  などの連結基で連結された基を挙げることができる。さらにはほかの結合しているアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

$R_{d1}$  は水素原子、アルキル基を表し、結合しているアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

【 0 0 5 2 】

$R_{c1}$  ~  $R_{c3}$  の有機基として、1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基であってもよい。フッ素原子またはフロロアルキル基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。 $R_{c1}$  ~  $R_{c3}$  において炭素原子を 5 個以上有する時、少なくとも 1 つの炭素原子は水素原子で置換されていることが好ましく、水素原子の数がフッ素原子より多いことがより好ましい。炭素数 5 以上のパーフロロアルキル基を有さないことにより生態への毒性が軽減する。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 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、 $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 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（Z I - 1）、（Z I - 2）、（Z I - 3）における対応する基を挙げることができる。

#### 【0054】

尚、一般式（Z I）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（Z I）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（Z I）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。

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

#### 【0055】

化合物（Z I - 1）は、上記一般式（Z I）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。

#### 【0056】

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。

#### 【0057】

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、ナフチル基などのアリール基、インドール残基、ピロール残基、などのヘテロアリール基が好ましく、更に好ましくはフェニル基、インドール残基である。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。

#### 【0058】

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。

#### 【0059】

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアリール基、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6～14）、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。

#### 【0060】

次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

#### 【0061】

化合物（Z I - 2）は、式（Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を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。

10

20

30

40

50

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

【0062】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、アルコキシカルボニルメチル基であり、最も好ましくは直鎖、分岐 2 - オキソアルキル基である。

【0063】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

【0064】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0065】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0066】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0067】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

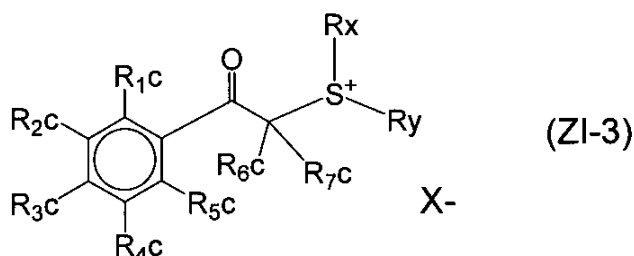
【0068】

次に、化合物 (Z I - 3) について説明する。

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

【0069】

【化 18】



【0070】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0071】

$R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

【0072】

$R_x$ 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。

## 【 0 0 7 3 】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ のいずれか2つ以上が結合して環構造を形成しても良い。また、 $R_x$ と $R_y$ が結合して環構造を形成しても良い。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いてもよい。

## 【 0 0 7 4 】

$X^-$ は、一般式( Z I )における $X^-$ と同義である。

## 【 0 0 7 5 】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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1～20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）、炭素数3～8個の環状アルキル基（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。

10

## 【 0 0 7 6 】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

## 【 0 0 7 7 】

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。また、 $R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。

20

## 【 0 0 7 8 】

$R_x$ 及び $R_y$ としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ で挙げたアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2 - オキシアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ で挙げたアルキル基の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メチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

30

$R_x$ 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。

$R_x$ 、 $R_y$ は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、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である。

## 【 0 0 7 9 】

次に、一般式( Z I I )、( Z I I I )について説明する。

一般式( Z I I )、( Z I I I )中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

## 【 0 0 8 0 】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

40

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖でも分岐でもよく、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、ペンチル基など)、を挙げることができる。

## 【 0 0 8 1 】

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、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、ノルボニル基など)を挙げることができる。

## 【 0 0 8 2 】

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

50

1 ~ 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(フッ素原子、塩素原子など)、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

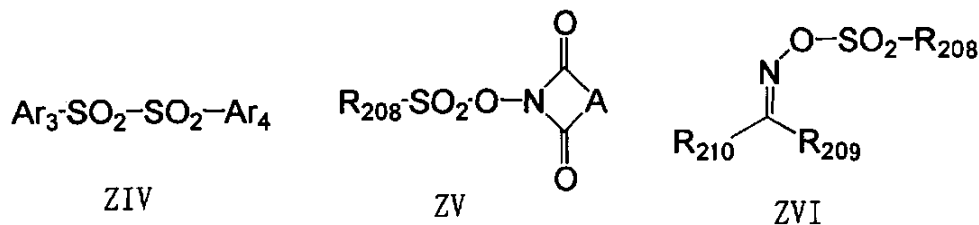
X<sup>-</sup>は、一般式(ZI)に於けるX<sup>-</sup>の非求核性アニオンと同義である。

【0083】

酸発生剤(B)としての、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

【0084】

【化19】



10

【0085】

一般式(ZIV) ~ (ZVI)中、

Ar<sub>3</sub>及びAr<sub>4</sub>は、各々独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。

20

R<sub>208</sub>は、一般式(ZV)と(ZVI)で各々独立して、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。発生酸の強度を高める点では、R<sub>208</sub>はフッ素原子により置換されていることが好ましい。

【0086】

R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基又は電子吸引性基を表す。R<sub>209</sub>として好ましくは、置換若しくは無置換のアリール基である。R<sub>210</sub>として好ましくは、電子吸引性基であり、より好ましくはシアノ基、フロロアルキル基である。

【0087】

Aは、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルケニレン基又は置換若しくは無置換のアリーレン基を表す。

30

尚、一般式(ZVI)で表される構造を複数有する化合物も本発明では好ましい。例えば、一般式(ZVI)で表される化合物のR<sub>209</sub>又はR<sub>210</sub>のいずれかが、一般式(ZVI)で表されるもう一つの化合物のR<sub>209</sub>又はR<sub>210</sub>のいずれかと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0088】

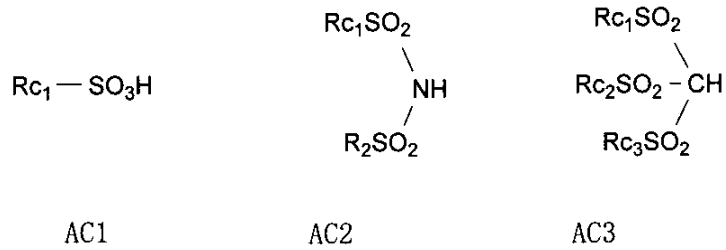
酸発生剤(B)としての、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中でより好ましくは、一般式(ZI) ~ (ZIII)で表される化合物であり、更に好ましくは(ZI)で表される化合物であり、最も好ましくは(ZI-1) ~ (ZI-3)で表される化合物である。

40

更に、活性光線又は放射線の照射により、下記一般式AC1 ~ AC3で表される酸を発生する化合物が好ましい。

【0089】

## 【化 2 0】



## 【 0 0 9 0】

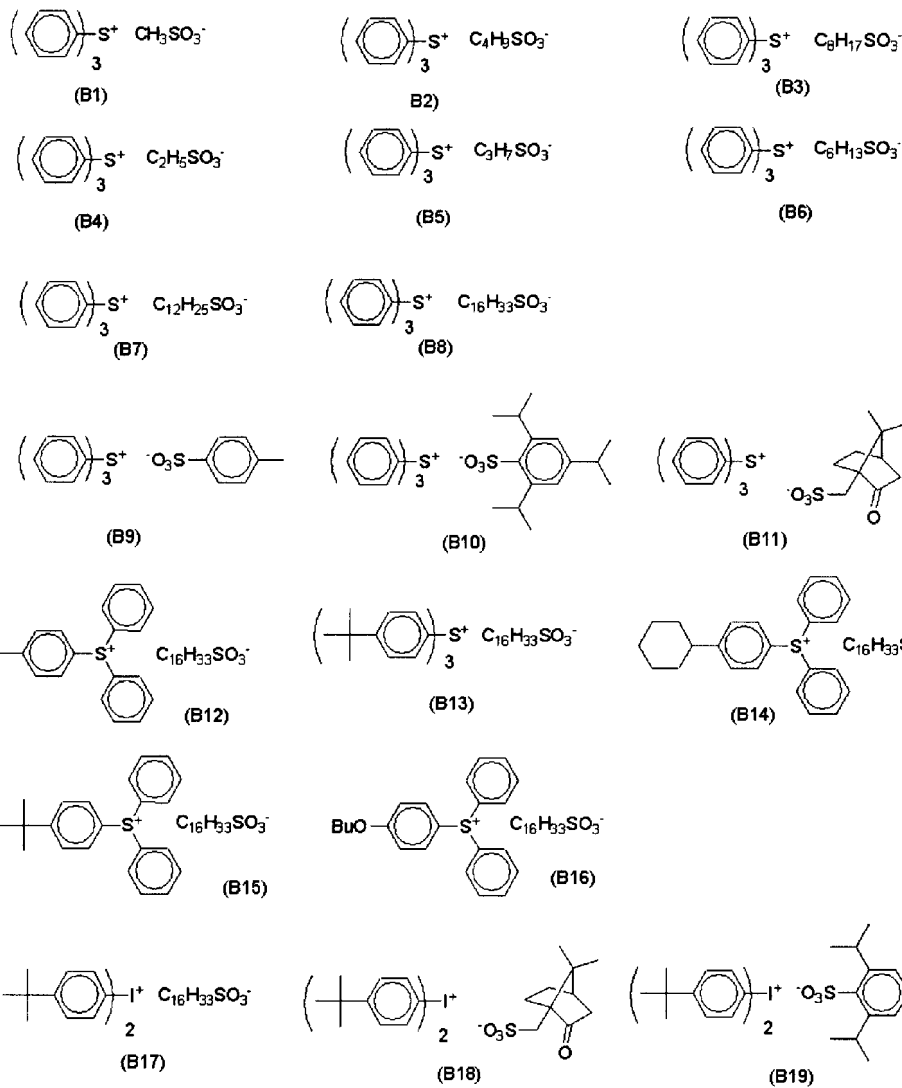
10

すなわち、最も好ましい (B) 成分の様態としては一般式 (Z I) の構造において  $X^-$  が AN 1、AN 2、AN 3 から選ばれるアニオンである化合物である。  $Rc_1 \sim Rc_3$  は、各々、上記式 AN 1、AN 2、AN 3 における  $Rc_1 \sim Rc_3$  と同様である。

酸発生剤 (B) の具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

## 【 0 0 9 1】

## 【化 2 1】



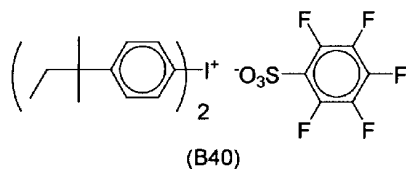
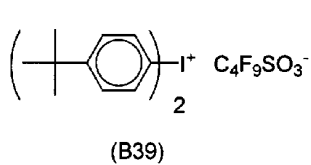
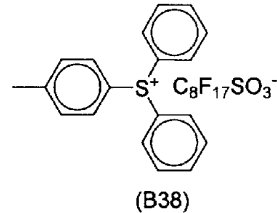
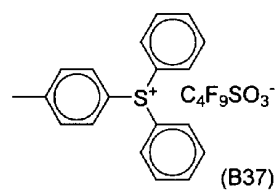
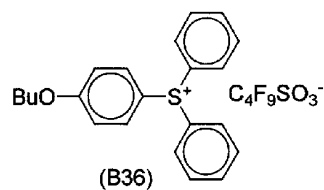
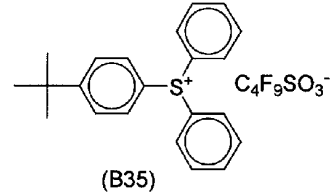
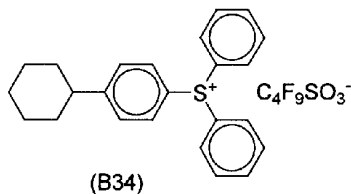
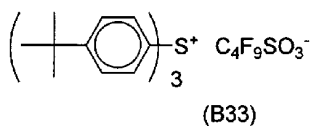
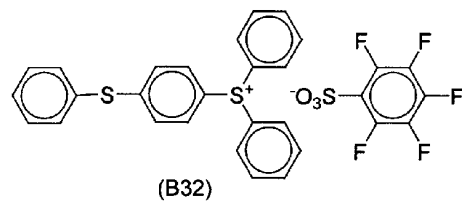
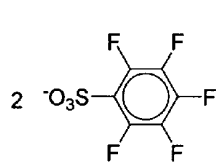
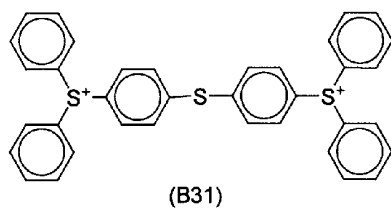
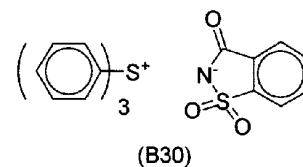
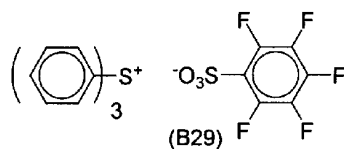
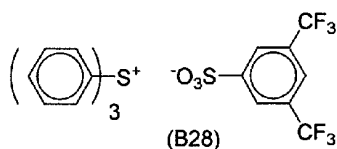
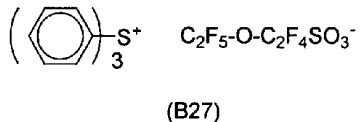
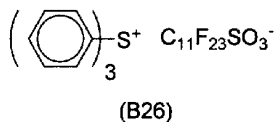
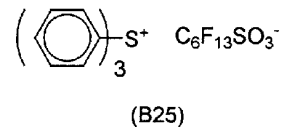
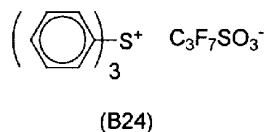
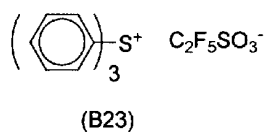
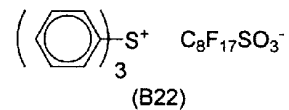
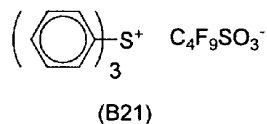
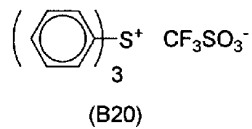
## 【 0 0 9 2】

20

30

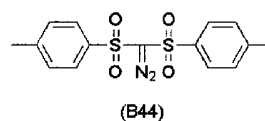
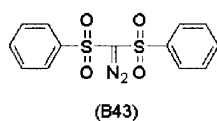
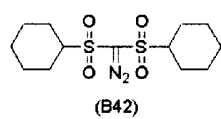
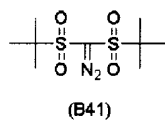
40

## 【化 2 2】



## 【 0 0 9 3】

## 【化 2 3】



## 【 0 0 9 4】

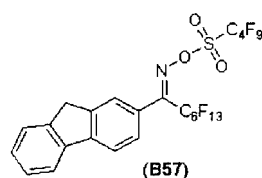
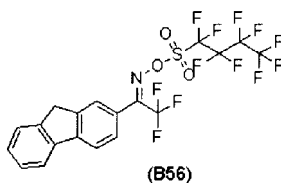
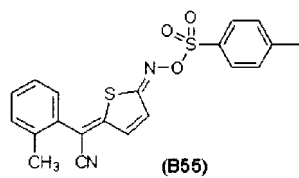
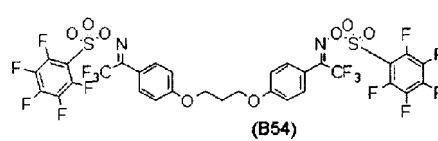
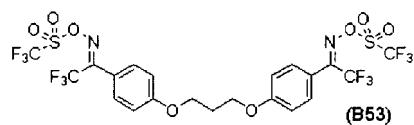
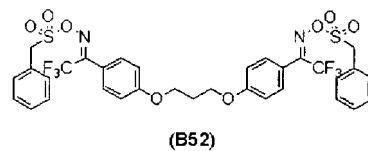
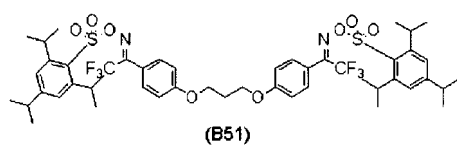
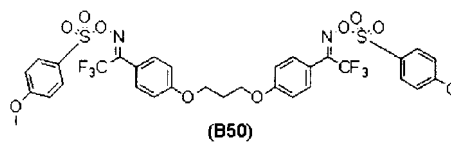
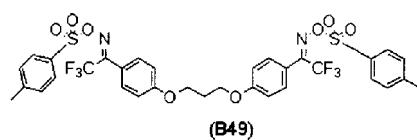
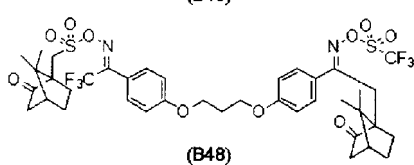
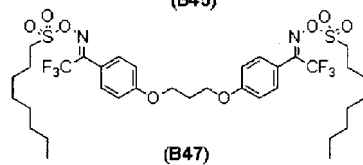
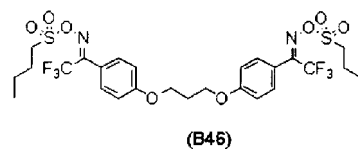
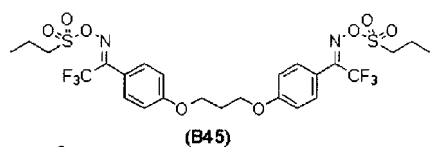
10

20

30

40

## 【化 2 4】



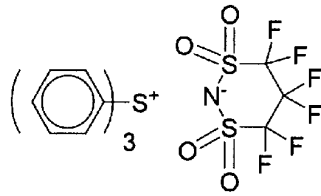
## 【 0 0 9 5 】

10

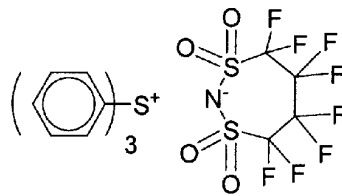
20

30

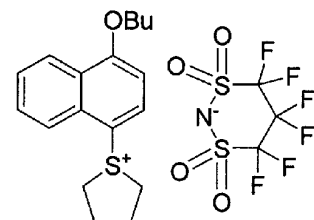
## 【化 25】



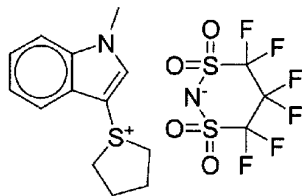
(B63)



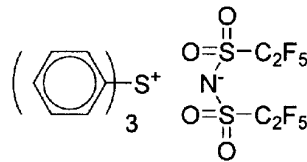
(B64)



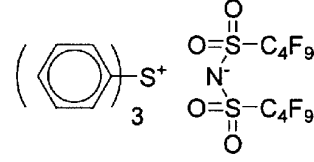
(B65)



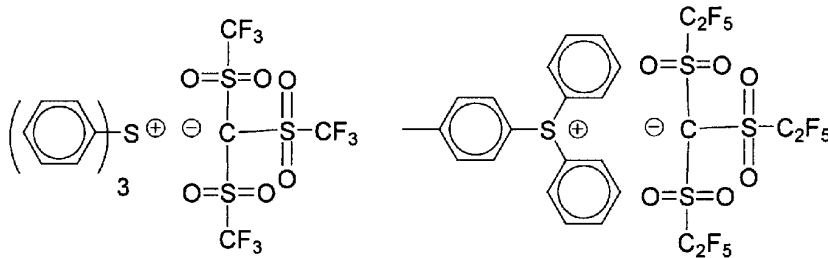
(B66)



(B67)

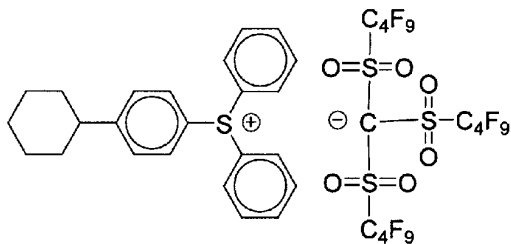


(B68)



(B69)

(B70)



(B71)

## 【0096】

酸発生剤 (B) は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。2 種以上を組み合わせ使用する際には、水素原子を除く全原子数が 2 以上異なる 2 種の有機酸を発生する化合物を組み合わせることが好ましい。

酸発生剤 (B) の組成物中の含量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量%、更に好ましくは 1 ~ 7 質量% である。

## 【0097】

## [3] 有機塩基性化合物 (C)

本発明のレジスト組成物は有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物は、好ましくはフェノールよりも塩基性の強い化合物である。有機塩基性化合物の分

10

20

30

40

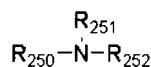
50

子量は通常 100 ~ 900、好ましくは 150 ~ 800、より好ましくは 200 ~ 700 である。また、特に含窒素塩基性化合物が好ましい。

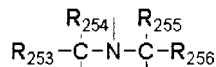
好ましい含窒素塩基性化合物は、好ましい化学的環境として、下記式 (CI) ~ (CV) の構造を有する化合物である。式 (CII) ~ (CV) は、環構造の一部であってもよい。

【0098】

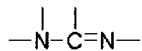
【化26】



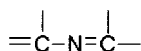
(CI)



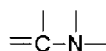
(CII)



(CIII)



(CIV)



(CV)

10

【0099】

ここで、 $R_{250}$ 、 $R_{251}$  及び  $R_{252}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 20）を表し、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。

20

【0100】

上記アルキル基は無置換であっても置換基を有するものであってもよく、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基が好ましい。

【0101】

$R_{253}$ 、 $R_{254}$ 、 $R_{255}$  及び  $R_{256}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を表す。

【0102】

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。

30

【0103】

更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物から選ばれる少なくとも 1 種類の含窒素化合物を挙げることができる。

【0104】

アミン化合物は、1 級、2 級、3 級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも 1 つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3 級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも 1 つのアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

40

【0105】

アンモニウム塩化合物は、1 級、2 級、3 級、4 級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも 1 つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物

50

物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1～20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

#### 【0106】

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

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

#### 【0107】

尚、フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

#### 【0108】

スルホン酸エステル基を有するアミン化合物、スルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物に於ける、スルホン酸エステル基としては、アルキルスルホン酸エステル、

シクロアルキル基スルホン酸エステル、アリアルスルホン酸エステルのいずれであっても良く、アルキルスルホン酸エステルの場合にアルキル基は炭素数 1 ~ 20、シクロアルキルスルホン酸エステルの場合にシクロアルキル基は炭素数 3 ~ 20、アリアルスルホン酸エステルの場合にアリアル基は炭素数 6 ~ 12 が好ましい。アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリアルスルホン酸エステルは置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

#### 【0109】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ( - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - ) もしくはオキシプロピレン基 ( - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O - もしくは - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - ) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

10

#### 【0110】

好ましい有機塩基性化合物としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン、アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。これらは置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリアル基、アリアルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基などが挙げられる。

20

#### 【0111】

特に好ましい有機塩基性化合物として、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、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、N - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4, 5 - ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、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, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

30

#### 【0112】

また、テトラアルキルアンモニウム塩型の含窒素塩基性化合物も用いることができる。これらの中では、特に炭素数 1 ~ 8 のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド(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、テトラ-(n-ブチル)アンモニウムヒドロキシド等)が好ましい。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上一緒に用いられる。

40

#### 【0113】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、有機塩基性化合物 / 酸発生剤 (モル比) = 0.01 ~ 1.0 であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が 1.0 以下が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から 0.01 以上が好ましい。有機塩基性化合物 / 酸発生剤 (モル比)

50

は、より好ましくは0.05～5、更に好ましくは0.1～3である。

【0114】

[4] 界面活性剤(D)

本発明においては、界面活性剤類を用いることができ、製膜性、パターンの密着性、現像欠陥低減等の観点から好ましい。

【0115】

界面活性剤の具体的としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(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、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロンNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

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。

【0116】

尚、界面活性剤としては、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。

これらの界面活性剤として、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る。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(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。

【0117】

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 2 0 0 2 - 9 0 9 9 1 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。

#### 【 0 1 1 8 】

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。

#### 【 0 1 1 9 】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F 1 7 8、F - 4 7 0、F - 4 7 3、F - 4 7 5、F - 4 7 6、F - 4 7 2（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。

#### 【 0 1 2 0 】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%、より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 質量%である。

#### 【 0 1 2 1 】

##### [ 5 ] 溶剤

本発明のレジスト組成物は、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。全レジスト成分の固形分濃度として、通常 2 ~ 3 0 質量%とすることが好ましく、3 ~ 2 5 質量%がより好ましい。

ここで使用する溶媒としては、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、 $\gamma$ -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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、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、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用しても良い。

溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することが好ましい。また、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルを含有することがより好ましい。

#### 【 0 1 2 2 】

# [ 6 ] その他添加剤

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、光塩基発生剤などを含有させることができる。

## 【 0 1 2 3 】

### 1 . 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平 4 - 1 5 1 1 5 6 号、同 4 - 1 6 2 0 4 0 号、同 5 - 1 9 7 1 4 8 号、同 5 - 5 9 9 5 号、同 6 - 1 9 4 8 3 4 号、同 8 - 1 4 6 6 0 8 号、同 1 0 - 8 3 0 7 9 号、欧州特許 6 2 2 6 8 2 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2 - ニトロベンジルカルバメート、2 , 5 - ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N - シクロヘキシル - 4 - メチルフェニルスルホンアミド、1 , 1 - ジメチル - 2 - フェニルエチル - N - イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

10

## 【 0 1 2 4 】

### 2 . カルボン酸発生剤 ( E )

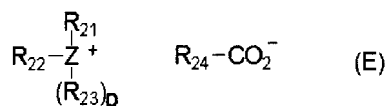
活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物 ( 以下、化合物 ( E ) 又はカルボン酸発生剤ともいう ) を使用してもよい。

カルボン酸発生剤としては下記一般式 ( E ) で表される化合物が好ましい。

## 【 0 1 2 5 】

## 【 化 2 7 】

20



## 【 0 1 2 6 】

一般式 ( E ) 中、 $R_{21} \sim R_{23}$  は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、 $R_{24}$  は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、Z はイオウ原子又はヨウ素原子を表す。Z がイオウ原子である場合、p は 1 であり、ヨウ素原子である場合は p は 0 である。

## 【 0 1 2 7 】

30

一般式 ( E ) において、 $R_{21} \sim R_{23}$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、これらの基は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が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子 ( 塩素原子、臭素原子、フッ素原子等 ) 、アリール基 ( フェニル基、ナフチル基等 ) 、ヒドロキシ基、アルコキシ基 ( メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等 ) 等を挙げることができる。

アリール基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子 ( 塩素原子、臭素原子、フッ素原子等 ) 、ニトロ基、シアノ基、アルキル基 ( メチル基、エチル基、t - ブチル基、t - アミル基、オクチル基等 ) 、ヒドロキシ基、アルコキシ基 ( メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等 ) 等を挙げることができる。

40

## 【 0 1 2 8 】

$R_{21} \sim R_{23}$  は、各々独立に、好ましくは、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 3 ~ 1 2 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 1 2 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 2 4 のアリール基を表し、より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 1 8 のアリール基であり、特に好ましくは炭素数 6 ~ 1 5 のアリール基である。これらの基は各々置換基を有していてもよい。

$R_{24}$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

## 【 0 1 2 9 】

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置換基の例としては、上

50

記  $R_{21}$  がアルキル基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

アリール基の置換基の例としては、上記  $R_{21}$  がアリール基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

【0130】

$R_{24}$  は、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 24 のアリール基であり、より好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基であり、特に好ましくは、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 15 のアリール基である。これらの基は、各々置換基を有していてもよい。

10

【0131】

Z はイオウ原子又はヨウ素原子を表す。p は Z がイオウ原子である場合は 1 であり、Z がヨウ素原子である場合は 0 である。

【0132】

尚、式 (E) のカチオン部の 2 つ以上が、単結合又は連結基（例えば、- S -、- O - など）により結合し、式 (E) のカチオン部を複数有するカチオン構造を形成してもよい。

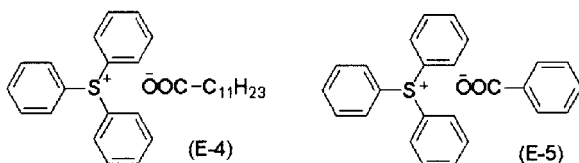
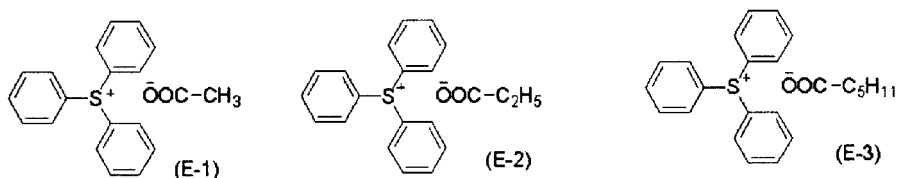
【0133】

以下に、活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物 (E) の好ましい具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

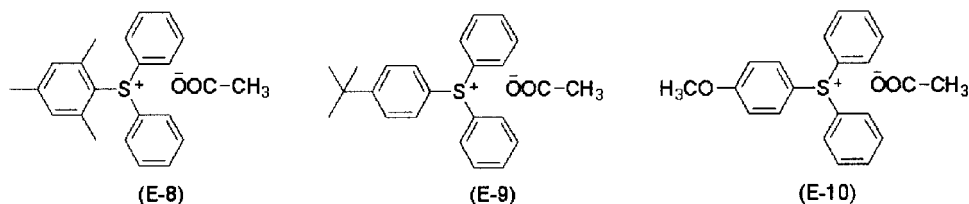
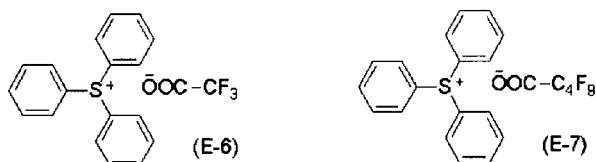
20

【0134】

【化 28】



30



40

【0135】

化合物 (E) の、本発明のポジ型レジスト組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0 ~ 10 質量% が好ましく、より好ましくは 0 ~ 5 質量%、特に好ましくは 0 ~ 3 質量% である。またこれらの活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する

50

化合物は１種類を用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

【０１３６】

３．酸化防止剤

本発明のレジスト組成物は酸化防止剤を含有することができる。

酸化防止剤とは、有機材料が酸素の存在下で酸化されることを防ぐためのものである。

【０１３７】

酸化防止剤としては、一般に使用されているプラスチック等の酸化防止に効果があるものであれば特に限定するものではなく、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機酸誘導体からなる酸化防止剤、硫黄含有酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、アミン・アルデヒド縮合物からなる酸化防止剤、アミン・ケトン縮合物からなる酸化防止剤等があげられる。なお、これらの酸化防止剤のうち、レジストの機能を低下させずに本発明の効果を発現させるためには、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤、有機酸誘導体からなる酸化防止剤を用いることが好ましい。

【０１３８】

ここに、フェノール系酸化防止剤としては、置換フェノール類、例えば、１ - オキシ - ３ - メチル - ４ - イソプロピルベンゼン、２，６ - ジ - 第三 - ブチルフェノール、２，６ - ジ - 第三 - ブチル - ４ - エチルフェノール、２，６ - ジ - 第三 - ブチル - ４ - メチルフェノール、４ - ヒドロキシメチル - ２，６ - ジ - 第三 - ブチルフェノール、ブチル・ヒドロキシアニソール、２ - (１ - メチルシクロヘキシル) - ４，６ - ジメチルフェノール、２，４ - ジメチル - ６ - 第三 - ブチルフェノール、２ - メチル - ４，６ - ジノニルフェノール、２，６ - ジ - 第三 - ブチル - ジメチルアミノ - p - クレゾール、６ - (４ - ヒドロキシ - ３，５ - ジ - 第三 - ブチル・アニリノ) ２，４ - ビス・オクチル - チオ - １，３，５ - トリアジン、n - オクタデシル - ３ - (４' - ヒドロキシ - ３'，５' - ジ - 第三 - ブチル・フェニル) プロピオネート、オクチル化フェノール、アラルキル置換フェノール類、アルキル化 - p - クレゾール、ヒンダード・フェノール等があげられ、ビス，トリス，ポリフェノール類、例えば、４，４' - ジヒドロキシ・ジフェニル、メチレン・ビス(ジメチル - ４，６ - フェノール)、２，２' - メチレン・ビス - (４ - メチル - ６ - 第三 - ブチルフェノール)、２，２' - メチレン・ビス - (４ - メチル - ６ - シクロヘキシル・フェノール)、２，２' - メチレン・ビス - (４ - エチル - ６ - 第三 - ブチルフェノール)、４，４' - メチレン・ビス - (２，６ - ジ - 第三 - ブチルフェノール)、２，２' - メチレン・ビス - (６ - アルファメチル - ベンジル - p - クレゾール)、メチレン架橋した多価アルキルフェノール、４，４' - ブチリデンビス - (３ - メチル - ６ - 第三 - ブチルフェノール)、１，１ - ビス - (４ - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、２，２' - ジヒドロキシ - ３，３' - ジ - ( - メチルシクロヘキシル) - ５，５' - ジメチル・ジフェニルメタン、アルキル化ビスフェノール、ヒンダード・ビスフェノール、１，３，５ - トリメチル - ２，４，６ - トリス(３，５ - ジ - 第三 - ブチル - ４ - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス - (２ - メチル - ４ - ヒドロキシ - ５ - 第三 - ブチルフェニル) ブタン、テトラキス - [メチレン - ３ - (３'，５' - ジ - 第三 - ブチル - ４' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等があげられる。

【０１３９】

本発明で用いる酸化防止剤の好ましい具体例としては、２，６ - ジ - t - ブチル - ４ - メチルフェノール、４ - ヒドロキシメチル - ２，６ - ジ - t - ブチルフェノール、２，２' - メチレンビス(４ - メチル - ６ - t - ブチルフェノール)、ブチルヒドロキシアニソール、t - ブチルヒドロキノン、２，４，５ - トリヒドロキシブチロフェノン、ノルジヒドログアヤレチック酸、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ラウリル、クエン酸イソプロピルなどが挙げられる。これらのうち２，６ - ジ - t - ブチル - ４ - メチルフェノール、４ - ヒドロキシメチル - ２，６ - ジ - t - ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、t - ブチルヒドロキノンが好ましく、さらに２，６ - ジ - t - ブチル - ４ - メチルフェノールまたは４ - ヒドロキシメチル - ２，６ - ジ - t - ブチルフェノールがより好ましい。

## 【 0 1 4 0 】

酸化防止剤の含有量は、化学増幅型レジスト組成物中に 1 p p m 以上であることが好ましく、5 p p m 以上であることが更により好ましく、1 0 p p m 以上であることが更により好ましく、5 0 p p m 以上であることが更により好ましく、1 0 0 p p m 以上であることが更により好ましく、1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 p p m であることが特に好ましい。また、複数の酸化防止剤を混合して使用しても良い。

## 【 0 1 4 1 】

## 〔 7 〕 製膜

本発明の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。この塗布膜の膜厚は、0.05 ~ 4.0 μm が好ましい。

10

## 【 0 1 4 2 】

レジストの下層に反射防止膜を設けてもよい。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、C V D 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 - 6 9 6 1 1 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 5 2 9 4 6 8 0 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 - 1 1 8 6 3 1 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 - 1 1 8 6 5 6 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 - 8 7 1 1 5 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 - 1 7 9 5 0 9 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、ブリューワーサイエンス社製の D U V 3 0 シリーズや、D U V - 4 0 シリーズ、シプレー社製の A R - 2、A R - 3、A R - 5 等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

また、必要に応じて、レジストの上層に反射防止膜を用いることができる。

反射防止膜としては、たとえば、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製 AQUATAR - II、AQUATAR - III、AQUATAR - VII などが挙げられる。

## 【 0 1 4 3 】

30

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、I T O 基板、石英/酸化クロム被覆基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、レジスト膜を形成し、次に K r F エキシマレーザー光、電子線、E U V 光などの活性光線又は放射線を照射し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

## 【 0 1 4 4 】

現像において使用するアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n - プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ - n - ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン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、等のアルカリ類の水溶液（通常 0.1 ~ 20 質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

40

これらの現像液の中で好ましくは第四級アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

アルカリ現像液の p H は通常 1 0 ~ 1 5 である。

## 【 実施例 】

50

## 【0145】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

## 【0146】

(合成例1) ポリマー(A-6-1)の合成

2 Lフラスコにエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート600 gをいれ、10 OmL/minの流量で一時間窒素置換した。また、4 - アセトキシスチレン105.4 g (0.65 mol)、t - ブチルメタクリレート35.6 g (0.25 mol)、ベンジルメタクリレート17.6 g (0.10 mol)、重合開始剤剤V-601 (和光純薬工業(株)製) 2.30 g (0.01 mol)をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート200 gに溶解し、得られた溶液を上記と同様に窒素置換した。

10

## 【0147】

エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの入った2 Lフラスコを、内温が80 になるまで昇温した後、さらに重合開始剤剤V-601 2.30 g (0.01 mol)を添加し、5分間攪拌した。その後、上記モノマー混合溶液を攪拌しながら6時間かけて滴下した。滴下後、2時間さらに加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン3 L中に滴下しポリマーを沈殿させた。ろ過した固体をアセトン500 mlに溶解し、再度ヘキサン3 L中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥して、4 - アセトキシスチレン/t - ブチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体151 gを得た。

## 【0148】

20

反応容器中に上記で得られた重合体40.00 g、メタノール40 ml、1 - メトキシ - 2 - プロパノール200 ml、濃塩酸1.5 mlを加え、80 に加熱して5時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷し、蒸留水3 L中に滴下した。ろ過した固体をアセトン200 mlに溶解し、再度蒸留水3 L中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥してポリマー(A-6) 35.5 gを得た。GPCによる重量平均分子量は15000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.58であった。

## 【0149】

(合成例2) ポリマー(A-4)の合成

2 Lフラスコにエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート600 gをいれ、10 OmL/minの流量で一時間窒素置換した。また、4 - アセトキシスチレン105.4 g (0.65 mol)、t - ブチルメタクリレート35.6 g (0.25 mol)、フェニルメタクリレート16.0 g (0.10 mol)、重合開始剤剤V-601 (和光純薬工業(株)製) 2.30 g (0.01 mol)をエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート200 gに溶解し、得られた溶液を上記と同様に窒素置換した。

30

## 【0150】

エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの入った2 Lフラスコを、内温が80 になるまで昇温した後、さらに重合開始剤剤V-601 2.30 g (0.01 mol)を添加し、5分間攪拌した。その後、上記モノマー混合溶液を攪拌しながら6時間かけて滴下した。滴下後、2時間さらに加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、ヘキサン3 L中に滴下しポリマーを沈殿させた。ろ過した固体をアセトン500 mlに溶解し、再度ヘキサン3 L中に滴下、ろ過した固体を減圧乾燥して、4 - アセトキシスチレン/t - ブチルメタクリレート/フェニルメタクリレート共重合体149 gを得た。

40

## 【0151】

上記で得られた重合体40.00 gをテトラヒドロフラン200 mlに溶解させた後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液5 mlを加え1時間室温下で攪拌した後、蒸留水を添加しポリマーを沈殿させた。沈殿物を蒸留水で洗浄したのち、減圧下乾燥させた。ポリマーを酢酸エチル100 mlに溶解させた後、ヘキサンを加え沈殿したポリマーを減圧乾燥にて粉体として、ポリマー(A-4) 35.1 gを得た。GPCによる重量平均分子量は15500、分子量分散度(Mw/Mn)は1.51であった。

50

## 【 0 1 5 2 】

用いるモノマーを変更する以外は、上記合成例 1・合成例 2 と同様の方法で表 1 に示す、先に構造を例示した樹脂を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量 (Mw)、分子量分散度 (Mw/Mn) を表 1 に示す。組成比 (モル比) は、表 1 に示す記号で先に例示した樹脂の構造における左からに繰り返し単位の順である。尚、樹脂 A - 1 - 1 および A - 1 - 2 の構造は共に A - 1、樹脂 A - 6 - 1 および A - 6 - 2、および A - 6 - 3 の構造は共に A - 6、樹脂 Z - 1 - 1 および Z - 1 - 2 の構造は共に Z - 1 であり、それぞれ互いに組成比や分子量、分散度が異なるものである。

## 【 0 1 5 3 】

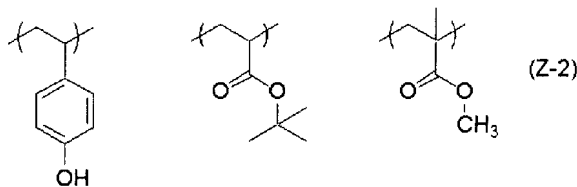
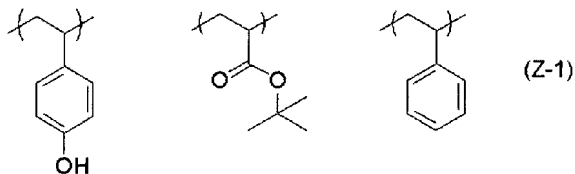
## 【表 1】

表 1

樹脂	組成比 (mol%)			Mw	Mw/Mn
A-1-1	65	25	10	15000	1.58
A-1-2	60	30	10	8000	1.55
A-2	65	25	10	14800	1.60
A-4	65	25	10	15500	1.51
A-6-1	65	25	10	15000	1.58
A-6-2	65	25	10	20000	1.58
A-6-3	65	25	10	30000	1.61
A-8	65	25	10	13500	1.60
A-9	65	25	10	15000	1.58
A-11	70	20	10	15000	1.58
Z-1-1	65	15	20	15000	1.58
Z-1-2	60	20	20	8000	1.55
Z-2	60	20	20	15000	1.60

## 【 0 1 5 4 】

## 【化 2 9】



## 【 0 1 5 5 】

## 【レジスト組成物の調製】

樹脂、酸発生剤、有機塩基性化合物及び界面活性剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下 P G M E A と略す) およびプロピレングリコールモノメチルエーテル (以下 P G M E と略す) の混合溶剤または単独溶剤に溶解させ、固形分濃度 10.0 質量% の溶液を調製した後、得られた溶液を孔径 0.1 μm のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

以下、表 2 に評価に使用したレジスト溶液を示す。ここで、各成分の添加量 (質量%) は溶剤を除いた固形分に対する質量% を意味する。

## 【 0 1 5 6 】

## 【パターン作製および評価 (K r F)】

上記のように調製したポジ型レジスト液を東京エレクトロン製スピンコーター M a r k

10

20

30

40

50

8を利用して、60nmの反射防止膜（ブリューワーサイセンス製DUV42）を塗布した基板上に均一に塗布し、12090秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.4μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザースキャナー（ASML製、PAS5500/850C波長248nm）を用いて、NA=0.68、σ=0.60の露光条件でパターン露光した。照射後に12090秒ベークし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。結果を表2に示す。

#### 【0157】

（孤立ラインパターンのデフォーカスマージン（iL\_DOF））

フォーカス=0.0μmの条件で、マスクサイズ180nm、ピッチ1980nmのマスクパターンで、180nmのレジストパターンが得られる露光量を確認した。この露光量を用い、フォーカスを-0.5μmから0.5μmまで変動させたときに、レジストパターンのサイズが162nmから198nmに収まるフォーカスの範囲をiL\_DOF（μm）とした。

10

#### 【0158】

（マスクエラーエンハンスメントファクター（MEEF））

マスクサイズ180nm、ピッチ360nmのマスクパターンで180nmのレジストパターンが得られる露光量で、ピッチを360nmに固定したまま、マスクサイズを170nmから190nmのサイズに変更したときの、レジストパターンのサイズ変化の傾きをMEEFとした。この値が1に近いほど、レジストとしての性能は良好である。

#### 【0159】

20

（プロファイル）

マスクサイズ180nm、ピッチ360nmのマスクパターンで得られたパターンのプロファイルを断面SEMによって観察し、下記の3段階評価を行った。

1：矩形であった場合

2A：概ね矩形であり、僅かにテーパーであった場合

2B：概ね矩形であり、僅かにT-Top形状であった場合

3：明らかにテーパーまたはT-Top形状であった場合

#### 【0160】

（残膜率（プラズマエッチング耐性））

HMDS処理をしたウエハー上に膜厚0.4μmのポジ型レジスト膜を形成した後、CF<sub>4</sub>（10mL/min）、O<sub>2</sub>（20mL/min）、Ar（1000mL/min）の混合ガスを用いて、温度23の条件で30秒間プラズマエッチングを行った。その後、レジスト膜の残膜量を測定し、元の膜厚0.4μmで除して100倍した値を残膜率（%）とした。残膜率が大きいほどプラズマエッチング耐性は良好である。

30

#### 【0161】

（欠陥）

マスクサイズ180nm、ピッチ360nmのマスクパターンで180nmのレジストパターンが得られる露光量で、0.18μmのパターンをウエハ面内78箇所露光した。この得られたパターン付きウエハをケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2360により現像欠陥数を測定した。この際の検査面積は計205cm<sup>2</sup>、ピクセルサイズ0.25μm、スレッシュホールド=30、検査光は可視光を用いた。得られた数値を検査面積で割った値を欠陥数（個/cm<sup>2</sup>）として評価した。

40

#### 【0162】

【表 2】  
表 2

	樹脂 (A) (質量%)	酸発生剤 (B) (質量%)	塩基性 化合物 (C) (質量%)	界面 活性剤 (質量%)	溶剤		残膜率 (%)	欠陥数 (ヶ/cm <sup>2</sup> )	iL- DOF (μm)	MEEF	プロ ファイル
					PGMEA (質 量%)	PGME (質 量%)					
実施例 1	A-1-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	94.0	0.15	0.45	2.5	1
実施例 2	A-1-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	93.0	0.15	0.40	2.8	2A
実施例 3	A-1-2 (96.8)	B8 (2.5)	C-4 (0.6)	D-1 (0.1)	80	20	93.0	0.15	0.45	2.6	1
実施例 4	A-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	94.5	0.12	0.45	2.5	1
実施例 5	A-4 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.5	0.11	0.40	2.4	1
実施例 6	A-4 (97.5)	B10 (2.0)	C-2 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	95.5	0.13	0.45	2.5	1
実施例 7	A-4 (96.5)	B45 (3.0)	C-3 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	95.5	0.15	0.45	2.5	1
実施例 8	A-6-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-2 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.0	0.12	0.45	2.4	1
実施例 9	A-6-1 (97.5)	B10 (2.0)	C-3 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.0	0.13	0.45	2.6	1
実施例 10	A-6-1 (95.5)	B41 (4.0)	C-1 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	96.0	0.14	0.45	2.5	1
実施例 11	A-6-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-5 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.0	0.12	0.45	2.4	1
実施例 12	A-6-2 (97.5)	B10 (2.0)	C-3 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.5	0.13	0.46	2.6	1
実施例 13	A-6-2 (97.5)	B24 (2.0)	C-5 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	97.0	0.13	0.46	2.4	1
実施例 14	A-6-3 (95.5)	B41 (4.0)	C-1 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	97.0	0.14	0.47	2.5	1
実施例 15	A-6-3 (96.5)	B69 (3.0)	C-5 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	97.0	0.14	0.47	2.4	1
実施例 16	A-8 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.0	0.12	0.40	2.5	1
実施例 17	A-9 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	100	0	95.5	0.15	0.45	2.5	1
実施例 18	A-11 (96.0)	B8/B42 (0.5/3.0)	C-1/C-4 (0.3/0.1)	D-1 (0.1)	80	20	95.0	0.12	0.45	2.5	1
比較例 1	Z-1-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.5	0.55	0.45	2.7	1
比較例 2	Z-1-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	93.5	0.45	0.35	3.0	2B
比較例 3	Z-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	89.5	0.12	0.45	2.5	1

【 0 1 6 3 】

(有機塩基性化合物)

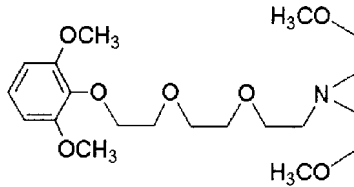
C - 1 : ジシクロヘキシルメチルアミン

C - 2 : 2, 4, 6 - トリフェニルイミダゾール

C - 3 : テトラ - (n - ブチル) アンモニウムヒドロキシド

C - 4 :

## 【化 30】



C - 5 : 1, 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] - 7 - ウンデセン

## 【 0 1 6 4 】

10

( 界面活性剤 )

D - 1 : フッ素系界面活性剤、メガファックF-176 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 )

D - 2 : フッ素 / シリコン系界面活性剤、メガファックR08 ( 大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 )

D - 3 : シリコン系界面活性剤、シロキサンポリマー-KP341 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製 )

## 【 0 1 6 5 】

( パターン作製および評価 ( E B ) )

固形分濃度を 8 質量 % に変えた以外はパターン作製および評価 ( K r F ) で用いたものと同じレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用いて塗布し、120 、60 秒ベークして平均膜厚 0 . 3 μ m の膜を得た。

20

このレジスト膜に対し、電子線描画装置 ( ( 株 ) 日立製作所製 H L 7 5 0 、加速電圧 5 0 K e V ) を用いて電子線照射を行った。照射後に 130 、60 秒ベークし、2 . 3 8 質量 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド ( T M A H ) 水溶液を用いて 6 0 秒間浸漬した後、3 0 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 6 6 】

( 解像力 )

得られたパターンを走査型電子顕微鏡 ( 日立社製 S - 9 2 6 0 ) により線幅を観察し、0 . 1 5 μ m ライン ( ライン : スペース = 1 : 1 ) を解像する時の照射エネルギーを感度とした。この感度を示す照射エネルギーにより、ライン : スペース = 1 : 1 のパターンについて、何 μ m まで解像するかを上記走査型電子顕微鏡により観察した。

30

## 【 0 1 6 7 】

( 欠陥 )

上記で得られた感度を示す照射エネルギーにより、電子線照射、上記と同様にベーク、現像を行うことで、ライン : スペース = 1 : 1 、0 . 1 5 μ m ラインをパターンニングし、横 3 μ m 、縦 3 μ m の面積で 1 0 0 箇所、上記走査型電子顕微鏡により現像欠陥数 ( 個 / c m <sup>2</sup> ) を観測した。

## 【 0 1 6 8 】

( 残膜率 ( プラズマエッチング耐性 ) )

40

膜厚を変えた以外は K r F 露光と同様にして残膜率を測定した。

## 【 0 1 6 9 】

【表 3】

表 3

	樹脂 (A) (質量%)	酸発生剤 (B) (質量%)	塩基性 化合物 (C) (質量%)	界面 活性剤 (質量%)	溶剤		残膜率 (%)	欠陥数 ( $\gamma/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )
					PGMEA (質量%)	PGME (質量%)			
実施例 19	A-1-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	94.0	2	0.08
実施例 20	A-1-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	93.0	2	0.10
実施例 21	A-1-2 (96.8)	B8 (2.5)	C-4 (0.6)	D-1 (0.1)	80	20	93.0	2	0.09
実施例 22	A-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	94.5	2.5	0.09
実施例 23	A-4 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.5	1.5	0.08
実施例 24	A-4 (97.5)	B10 (2.0)	C-2 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	95.5	2	0.09
実施例 25	A-4 (96.5)	B45 (3.0)	C-3 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	95.5	1	0.09
実施例 26	A-6-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-2 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.0	2	0.08
実施例 27	A-6-1 (97.5)	B10 (2.0)	C-3 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.0	1.5	0.08
実施例 28	A-6-1 (95.5)	B41 (4.0)	C-1 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	96.0	2	0.09
実施例 29	A-6-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-5 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.0	2	0.08
実施例 30	A-6-2 (97.5)	B10 (2.0)	C-3 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.5	1.5	0.08
実施例 31	A-6-2 (97.5)	B24 (2.0)	C-5 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.5	1.5	0.07
実施例 32	A-6-3 (95.5)	B41 (4.0)	C-1 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	96.7	2	0.08
実施例 33	A-6-3 (96.5)	B69 (3.0)	C-5 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	96.7	2	0.07
実施例 34	A-8 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.0	2	0.09
実施例 35	A-9 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	100	0	95.5	2	0.08
実施例 36	A-11 (96.0)	B8/B42 (0.5/3.0)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.0	2.5	0.08
比較例 4	Z-1-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.5	10	0.09
比較例 5	Z-1-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	93.5	6	0.11
比較例 6	Z-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	89.5	1.5	0.09

【 0 1 7 0 】

〔パターン作製および評価 (EUV)〕

固形分濃度を 6 質量% に変えた以外はパターン作製および評価 (KrF) で用いたのものと同一レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に東京エレクトロン製スピンコーター Mark 8 を用いて塗布し、120、60 秒バークして平均膜厚 0.15  $\mu\text{m}$  の膜を得た。

得られたレジスト膜に EUV 光 (波長 13 nm: リソトラックジャパン社製、EUVES) を用いて、露光量を 0 ~ 20.0 mJ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら露光を行い

10

20

30

40

50

、さらに130、90秒ベークした。その後2.38質量%テトラメチルアンモニウム  
ハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度  
曲線を得た。結果を表4に示す。

【0171】

(感度及び解像力(溶解コントラスト))

この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また  
、解像力の指標として、感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト(値)を算出し  
た。値が大きいほど溶解コントラストに優れ、解像力が高い。

【0172】

(残膜率(プラズマエッチング耐性))

膜厚を変えた以外はKrF露光と同様にして残膜率を測定した。

【0173】

(現像欠陥)

上記感度を示す露光量による露光、上記と同様のベーク、現像を行い、露光部と未露光  
部の境界部を横3 $\mu$ m、縦3 $\mu$ mの面積で100箇所、上記走査型電子顕微鏡により現像  
欠陥数(個/cm<sup>2</sup>)を観測した。

【0174】

【表 4】

表 4

	樹脂 (A) (質量%)	酸発生剤 (B) (質量%)	塩基性 化合物 (C) (質量%)	界面 活性剤 (質量%)	溶剤		残膜率 (%)	欠陥数 ( $\mu\text{m}^2$ )	解像力 - $\gamma$ 値-
					PGMEA (質量%)	PGME (質量%)			
実施例 37	A-1-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	94.0	1	6.3
実施例 38	A-1-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	93.0	1	5.5
実施例 39	A-1-2 (96.8)	B8 (2.5)	C-4 (0.6)	D-1 (0.1)	80	20	93.0	1	6.0
実施例 40	A-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	94.5	1.5	6.2
実施例 41	A-4 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.5	0.5	6.5
実施例 42	A-4 (97.5)	B10 (2.0)	C-2 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	95.5	1	6.2
実施例 43	A-4 (96.5)	B45 (3.0)	C-3 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	95.5	1	6.5
実施例 44	A-6-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-2 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.0	1	6.3
実施例 45	A-6-1 (97.5)	B10 (2.0)	C-3 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.0	1.5	6.3
実施例 46	A-6-1 (95.5)	B41 (4.0)	C-1 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	96.0	1	6.2
実施例 47	A-6-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-5 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.0	1	6.3
実施例 48	A-6-2 (97.5)	B10 (2.0)	C-3 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.5	1.5	6.3
実施例 49	A-6-2 (97.5)	B24 (2.0)	C-5 (0.4)	D-2 (0.1)	80	20	96.5	1.5	5.2
実施例 50	A-6-3 (95.5)	B41 (4.0)	C-1 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	97.0	1	6.2
実施例 51	A-6-3 (96.5)	B69 (3.0)	C-5 (0.4)	D-3 (0.1)	80	20	97.0	1	5.5
実施例 52	A-8 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.0	1	6.0
実施例 53	A-9 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	100	0	95.5	1	6.5
実施例 54	A-11 (96.0)	B8/B42 (0.5/3.0)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	95.0	1.5	6.0
比較例 7	Z-1-1 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	96.5	10	6.5
比較例 8	Z-1-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	93.5	4.5	4.5
比較例 9	Z-2 (97.0)	B8 (2.5)	C-1 (0.4)	D-1 (0.1)	80	20	89.5	1.5	5.8

## 【 0 1 7 5 】

結果から、本発明のレジスト組成物は、プラズマエッチング耐性、欠陥性能と、高解像性、良好なパターン形状、十分な焦点深度を同時に満足させることができる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 1 7 6 】

本発明のレジスト組成物およびパターン形成方法により、高解像性、良好なパターン形状、十分な焦点深度を有し、同時に現像後の欠陥が少なく、かつプラズマエッチング耐性に優れたレジスト組成物が提供される。本発明のパターン形成方法は、IC等の半導体製

10

20

30

40

50

造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトファブ리케이션のリソグラフィー工程に好適に使用される。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 平野 修史  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 横山 滋郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 杉山 真一  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開平10-142800(JP,A)  
特開2007-178903(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |        |
|------|--------|
| G03F | 7/039  |
| H01L | 21/027 |