

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-361629

(P2004-361629A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/039</b>	G03F 7/039 601	2H025
<b>C08F 220/18</b>	C08F 220/18	4J100
<b>H01L 21/027</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2003-159550 (P2003-159550)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成15年6月4日(2003.6.4)		神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】露光ラチチュードが広く、PEB温度依存性が小さく、デフォーカスラチチュードが広いポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】(A1)側鎖に脂環基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、(A2)側鎖に鎖状3級アルキル基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

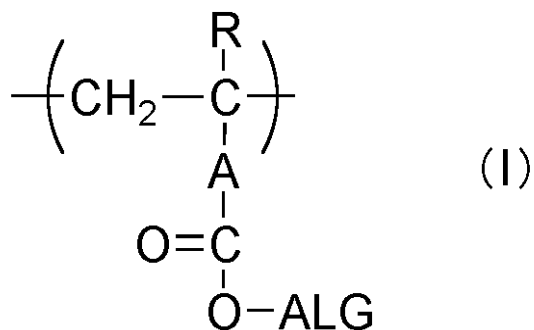
## 【請求項 1】

(A 1) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、

(A 2) 一般式 (II) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、

及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

## 【化 1】

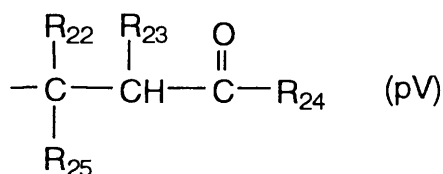
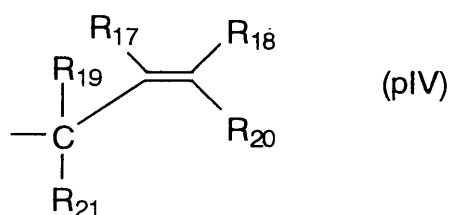
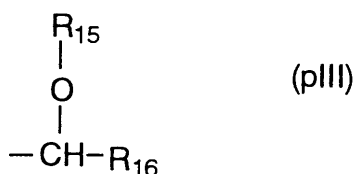
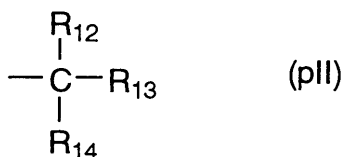
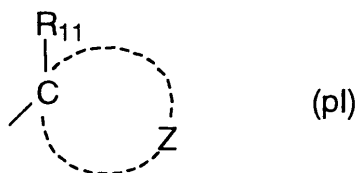


10

20

一般式 (I) において、R は水素原子又はメチル基を表し、A は単結合又は連結基を表し、ALG は下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p V) のいずれかを表す。

## 【化 2】



10

20

30

式中、 $R_{11}$  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、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

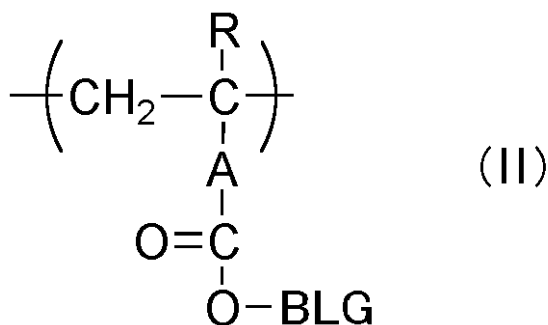
$R_{12} \sim R_{16}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$  のうち少なくとも 1 つ、及び  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

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

$R_{22} \sim R_{25}$  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脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$  と  $R_{24}$  は、互いに結合して環を形成していてもよい。

40

【化 3】



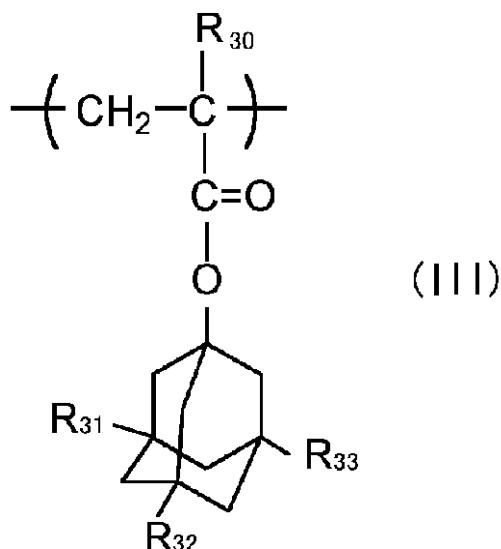
10

一般式 (II) において、R は水素原子又はメチル基を表し、A は単結合又は連結基を表す。BLG は、鎖状 3 級アルキル基を表す。

【請求項 2】

樹脂 (A1) 及び (A2) の少なくとも一つが下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 4】



20

30

一般式 (III) 中、R<sub>30</sub> は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sub>31</sub> ~ R<sub>33</sub> は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【請求項 3】

一般式 (III) で表される繰り返し単位において、R<sub>31</sub> ~ R<sub>33</sub> のうちの二つが水酸基であることを特徴とする請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

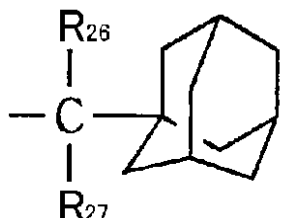
樹脂 (A1) 及び (A2) の少なくとも一つが、更に、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 5】

一般式 (I) において、A が単結合であり、ALG が下記で表される基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 5】



R<sub>26</sub> 及び R<sub>27</sub> 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を表す。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

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

20

## 【0003】

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

30

## 【0004】

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

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

40

このため、脂環式炭化水素部位が導入された樹脂への親水性基の導入が種々検討されてきた。

## 【0005】

特開平 9 - 73173 号、特開平 10 - 161313 号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

## 【0006】

特開 2003 - 107710 号では、エッチング表面荒れ、疎密依存性、パターン倒れが軽減された組成物として、2 種の特定の酸分解性基を有する繰り返し単位を含有する樹脂

50

を含有するレジスト組成物を開示している。

【0007】

以上のような遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、種々の改善が望まれている。

例えば、口径が大きいウエハを使用する場合、露光後のホットプレートなどによる加熱（PEB）における温度のばらつきが、得られるパターンに影響を及ぼすことがわかってきており、このようなPEB温度依存性が小さいことが望まれてきている。

さらには、露光ラチチュード及びデフォーカスラチチュードなどの特性の向上が望まれている。

10

【0008】

【特許文献1】

特開平9-73173号公報

【特許文献2】

特開平10-161313号公報

【特許文献3】

特開2003-107710号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等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리케이션プロセスに於いて好適に使用することができ、露光ラチチュードが広く、PEB温度依存性が少なく、デフォーカスラチチュードが広いポジ型レジスト組成物を提供することである。

20

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【0011】

(1) (A1) 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、

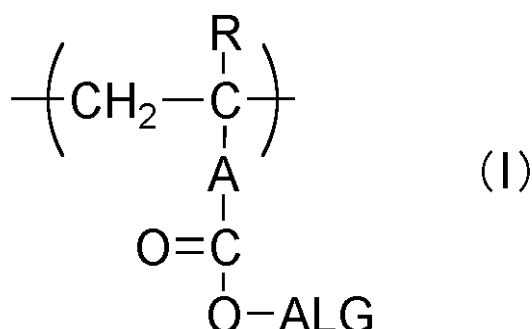
30

(A2) 一般式(II)で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、

及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化6】



40

【0013】

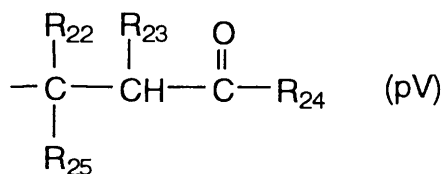
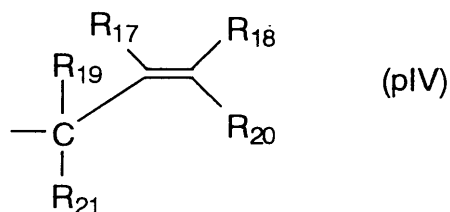
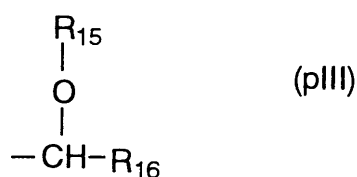
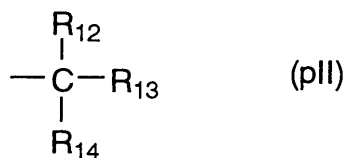
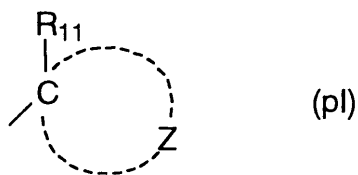
一般式(I)において、Rは水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し

50

、 A L G は下記一般式 ( p I ) ~ 一般式 ( p V ) のいずれかを表す。

【 0 0 1 4 】

【 化 7 】



10

20

30

【 0 0 1 5 】

式中、 $R_{11}$  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、炭素原子とともに脂環式炭化水素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脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$  のうち少なくとも 1 つ、及び  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

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

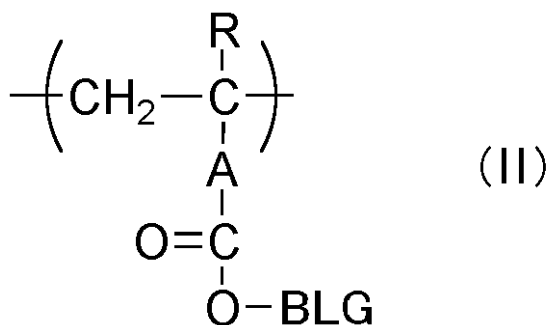
$R_{22} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$  と  $R_{24}$  は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 1 6 】

40

50

【化 8】



10

【0017】

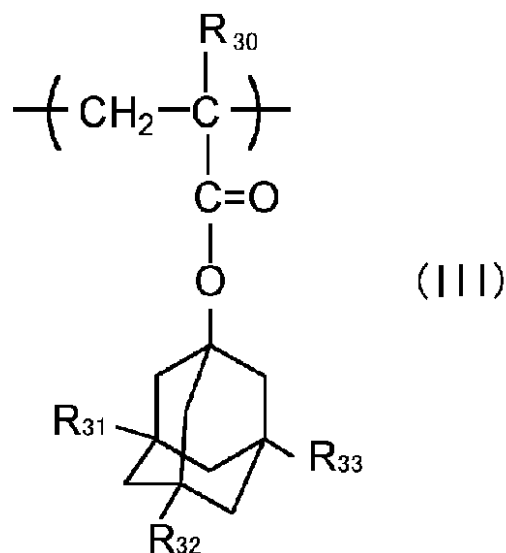
一般式 (II) において、R は水素原子又はメチル基を表し、A は単結合又は連結基を表す。BLG は、鎖状 3 級アルキル基を表す。

【0018】

(2) 樹脂 (A1) 及び (A2) の少なくとも一つが下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

【化 9】



20

30

【0020】

一般式 (III) 中、R<sub>30</sub> は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sub>31</sub> ~ R<sub>33</sub> は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【0021】

(3) 一般式 (III) で表される繰り返し単位において、R<sub>31</sub> ~ R<sub>33</sub> のうちの二つが水酸基であることを特徴とする上記 (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

40

【0022】

(4) 樹脂 (A1) 及び (A2) の少なくとも一つが、更に、シクロヘキサンラク톤、ノルボルナンラク톤、又はアダマンタンラク톤を有する繰り返し単位を含有す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。

【0023】

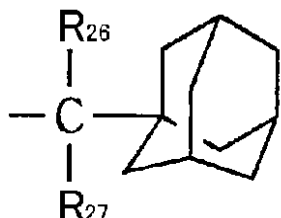
(5) 一般式 (I) において、A が単結合であり、ALG が下記で表される基であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

50



## 【化 1 0】



## 【0025】

R<sub>26</sub> 及び R<sub>27</sub> 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を表す。 10

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

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）をも包含する意である。

## 【0027】

〔1〕酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂 20

本発明の組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（酸分解性樹脂）として、酸の作用により分解しアルカリ可溶基を生じる一般式（I）で表される繰り返し単位を有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（樹脂（A1））と酸の作用により分解しアルカリ可溶基を生じる一般式（II）で表される繰り返し単位を有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（樹脂（A2））とを含有する。

## 【0028】

先ず、樹脂（A1）について説明する。

樹脂（A1）は、酸の作用により分解しアルカリ可溶基を生じる一般式（I）で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（酸分解性樹脂）である。 30

一般式（I）において、R は水素原子又はメチル基を表し、A は単結合又は連結基を表し、ALG は上記一般式（pI）～一般式（pV）で示される脂環式炭化水素を含む基である。

## 【0029】

A の連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。上記 A におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub> は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r は 1 ~ 10 の整数を表す。 40

## 【0030】

一般式 ( p I ) ~ ( p V ) において、 $R_{1,2} \sim R_{2,5}$  におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

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

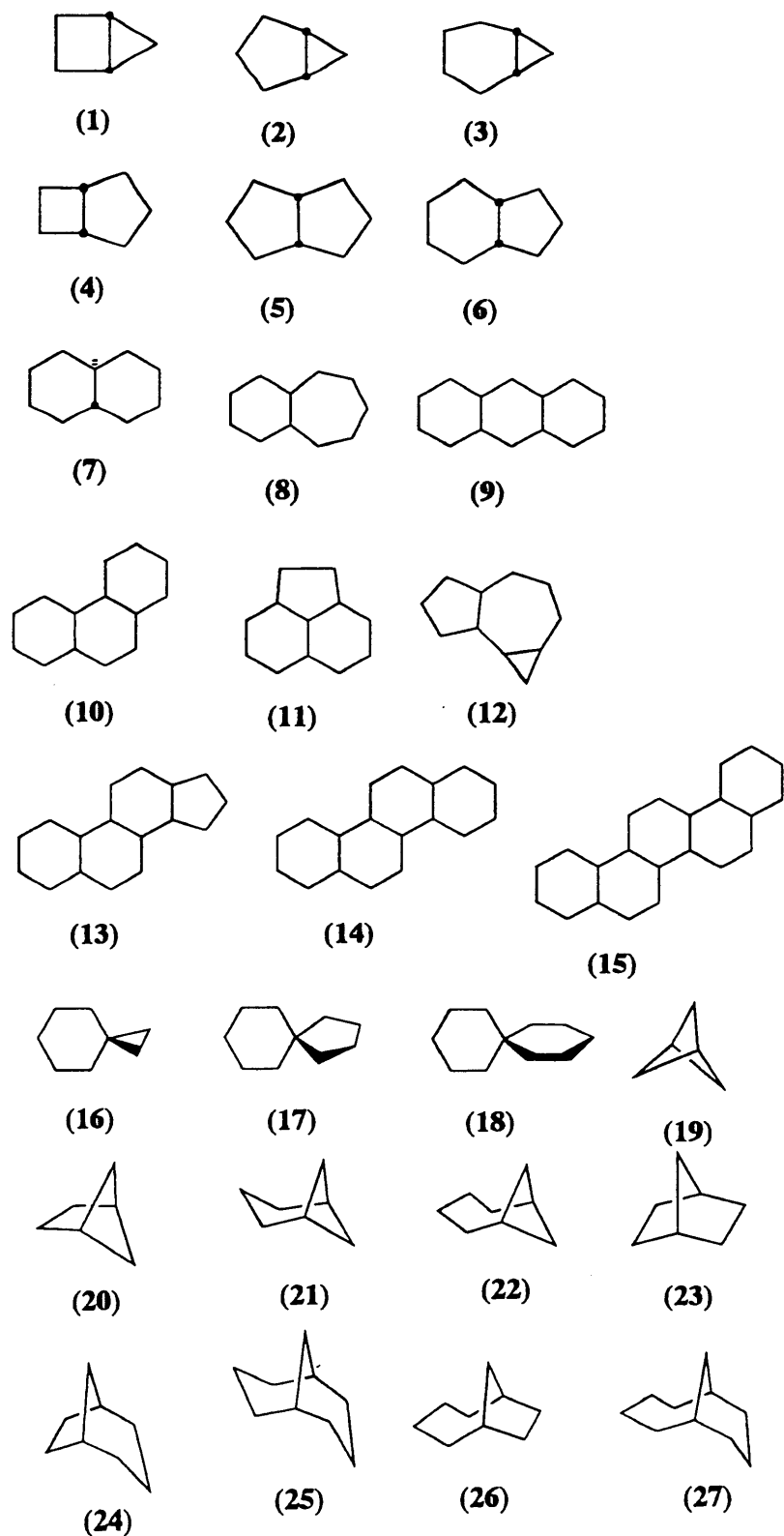
【 0 0 3 1 】

$R_{1,1} \sim R_{2,5}$  における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【 0 0 3 2 】

【 化 1 1 】



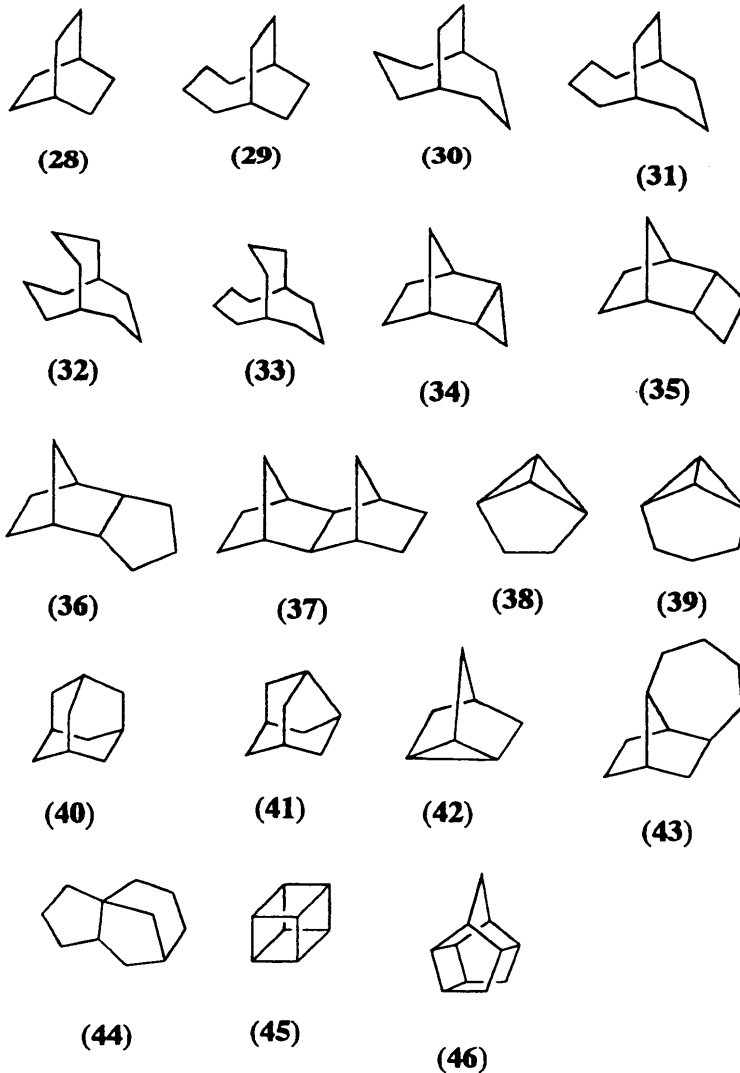
10

20

30

40

【 0 0 3 3 】  
【 化 1 2 】



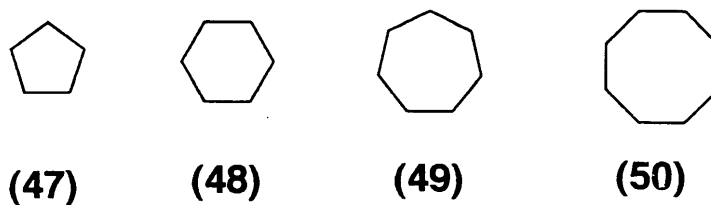
10

20

【 0 0 3 4 】

30

【 化 1 3 】



【 0 0 3 5 】

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

40

【 0 0 3 6 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低

50

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

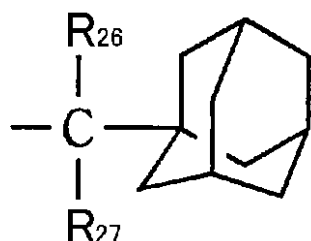
【 0 0 3 7 】

尚、得られたプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察する際のプロファイル安定性 (SEM 耐性) が良好な点から、一般式 (I) において、A が単結合であり、A L G が下記で表される基である繰り返し単位が特に好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】



20

【 0 0 3 9 】

$R_{26}$  及び  $R_{27}$  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を表す。

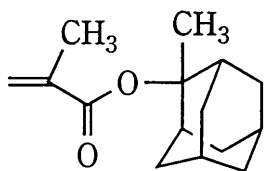
【 0 0 4 0 】

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

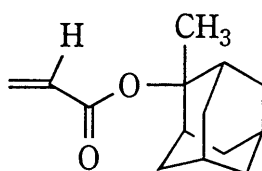
【 0 0 4 1 】

【 化 1 5 】

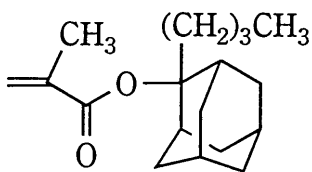
1



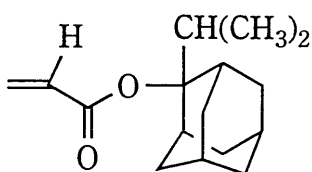
2



3

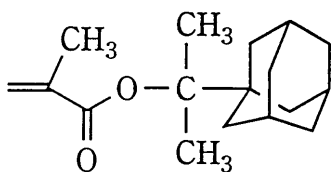


4

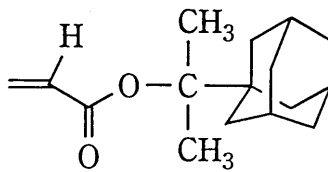


10

5

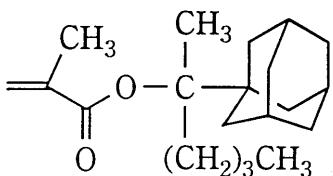


6

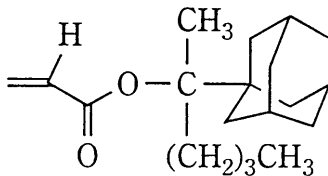


20

7



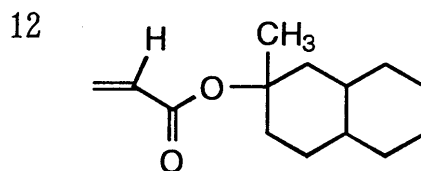
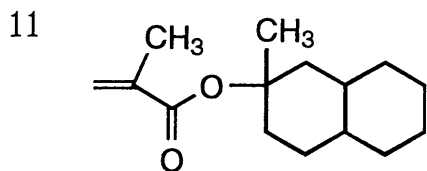
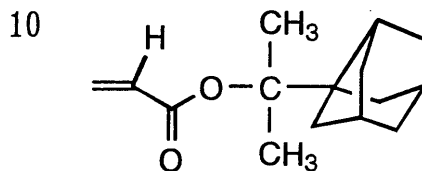
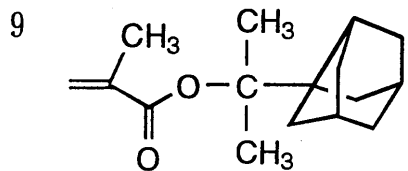
8



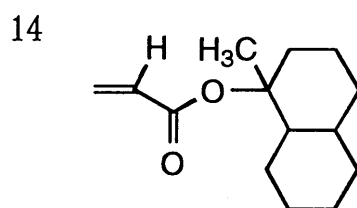
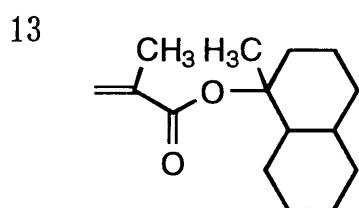
30

【 0 0 4 2 】

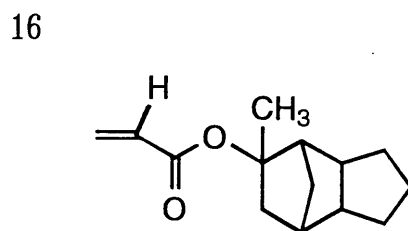
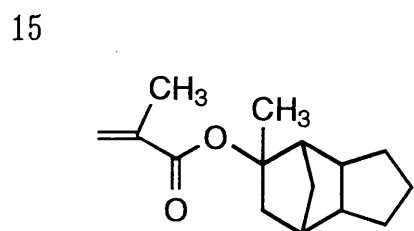
【 化 1 6 】



10



20

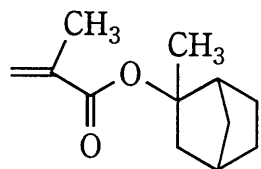


30

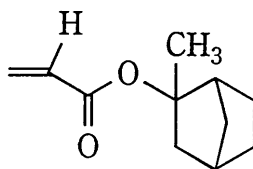
【 0 0 4 3 】

【 化 1 7 】

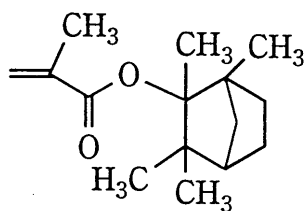
17



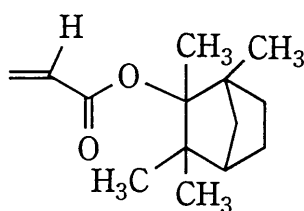
18



19

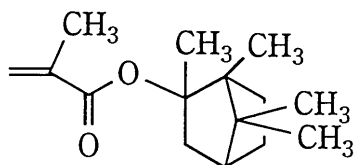


20

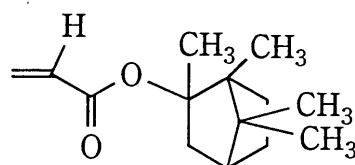


10

21

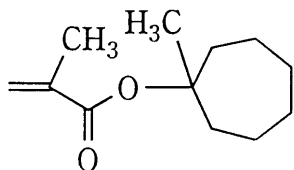


22

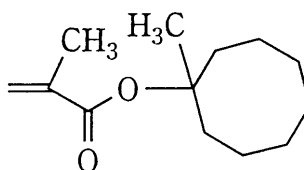


20

23



24



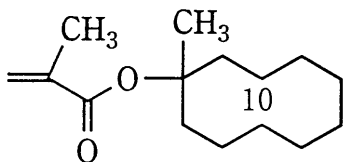
30

【 0 0 4 4 】

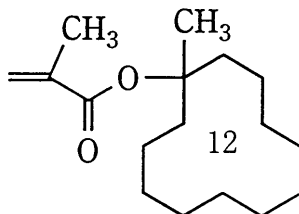
【 化 1 8 】



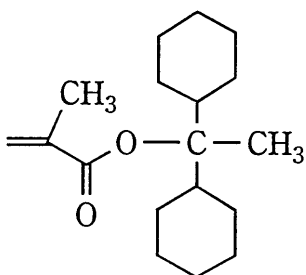
25



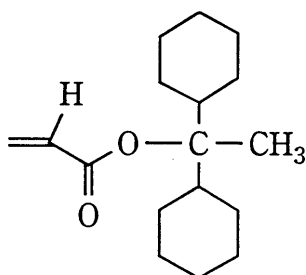
26



27

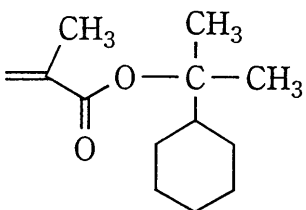


28

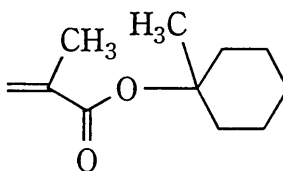


10

29



30

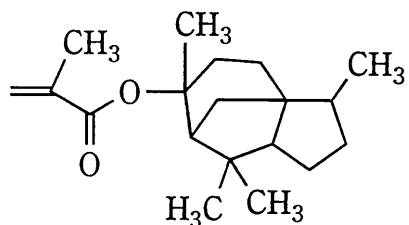


20

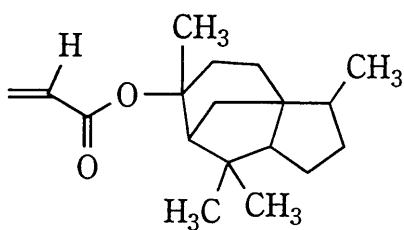
【 0 0 4 5 】

【 化 1 9 】

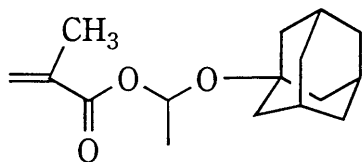
31



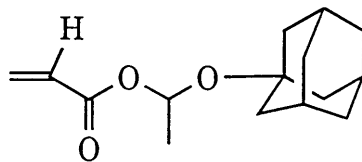
32



33

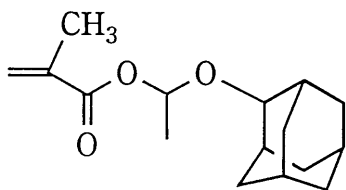


34

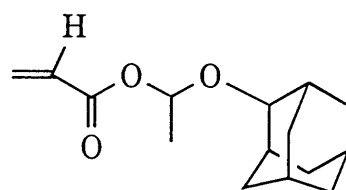


10

35



36

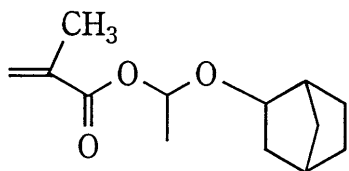


20

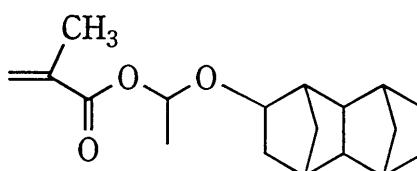
【 0 0 4 6 】

【 化 2 0 】

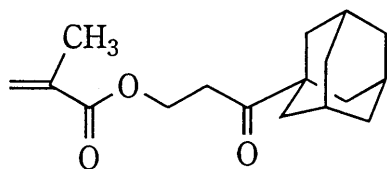
37



38

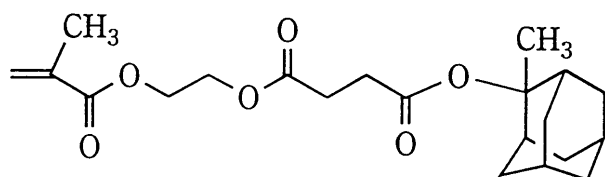


39



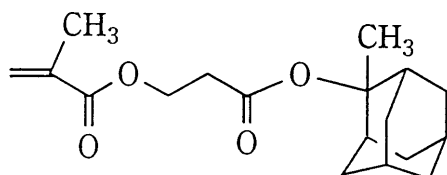
10

40



20

41

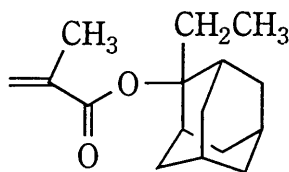


30

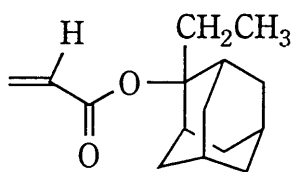
【 0 0 4 7 】

【 化 2 1 】

42

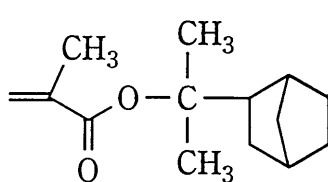


43

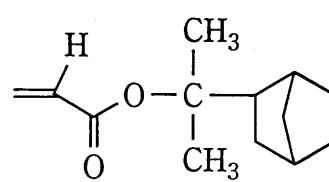


40

44

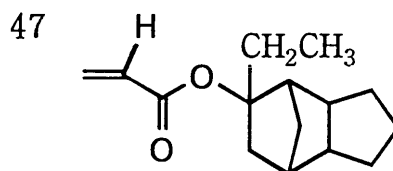
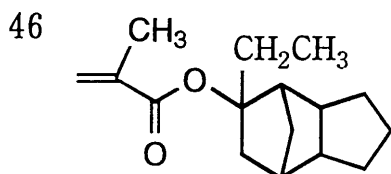


45



【 0 0 4 8 】

【 化 2 2 】



## 【0049】

次に、樹脂(A2)について説明する。

樹脂(A2)は、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる一般式(II)で表される繰り返し単位を有する酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(酸分解性樹脂)である。

10

## 【0050】

一般式(II)におけるR及びAは、各々一般式(I)におけるR及びAと同様である。BLGは、鎖状3級アルキル基を表す。例えば、 $-C(Ra)(Rb)(Rc)$ で表される。Ra、Rb及びRcは各々独立に、直鎖又は分岐アルキル基(一般的に炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~5であり、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)を表す。Ra、Rb及びRcとしてのアルキル基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは1~5)を挙げることができる。

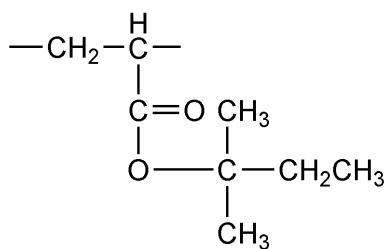
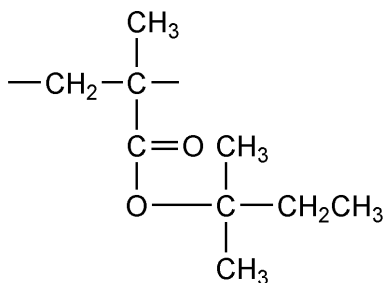
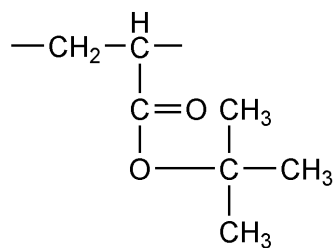
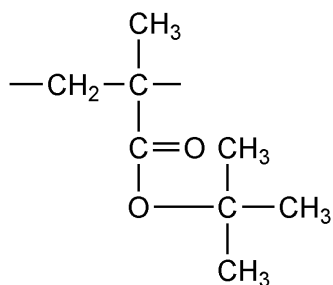
20

## 【0051】

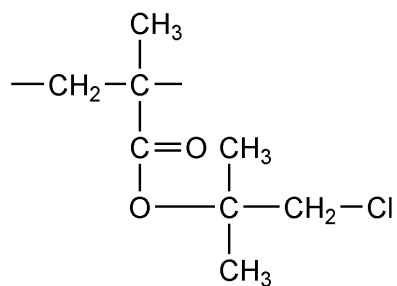
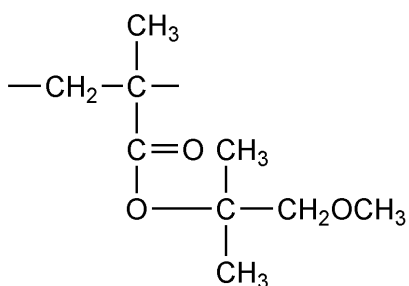
以下に、一般式(II)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

## 【0052】

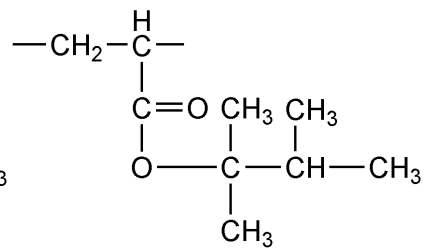
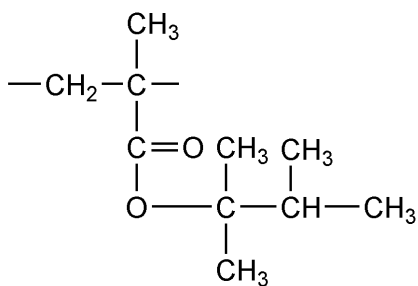
## 【化23】



10



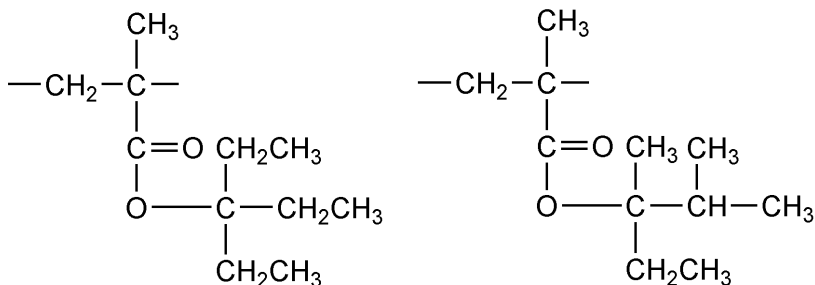
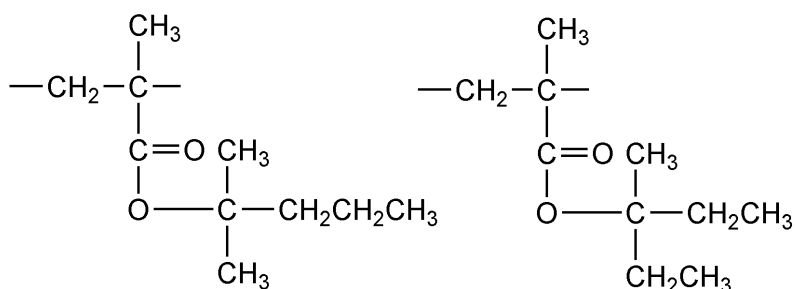
20



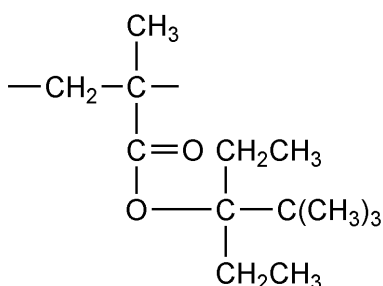
30

【 0 0 5 3 】

【 化 2 4 】



10



20

## 【0054】

樹脂(A1)及び(A2)は、上記の必須の繰り返し単位以外の繰り返し単位を含有することができる、以下、上記の必須の繰り返し単位以外に含有することが好ましい繰り返し単位について説明する。

## 【0055】

樹脂(A1)及び(A2)の少なくとも一方は、一般式(III)で表される繰り返し単位を含有することが、露光マージン、孤立ラインのデフォーカスラチチュード(DOF)拡大、疎密依存性低減の点で好ましい。

30

## 【0056】

一般式(III)中、R<sub>30</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。

R<sub>31</sub>～R<sub>33</sub>は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

## 【0057】

一般式(III)で表される繰り返し単位において、R<sub>31</sub>～R<sub>33</sub>のうちの一つが水酸基であることが上記の点で特に好ましい。

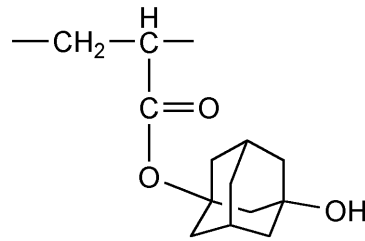
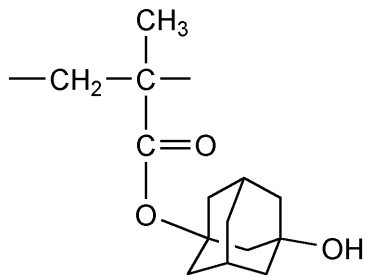
40

## 【0058】

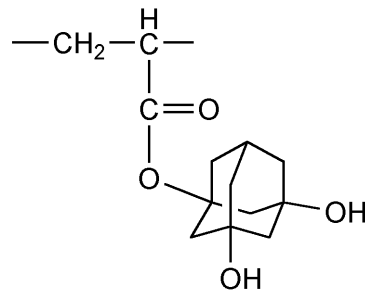
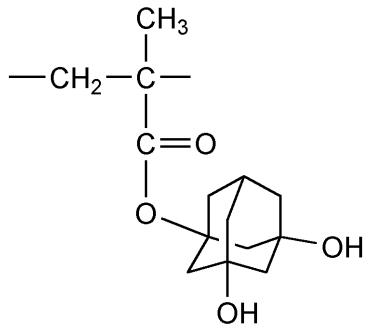
以下に、一般式(III)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

## 【0059】

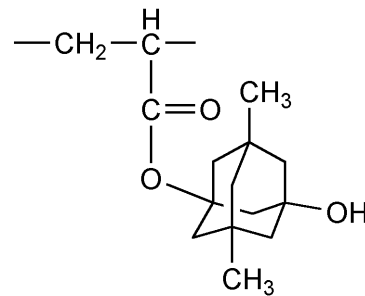
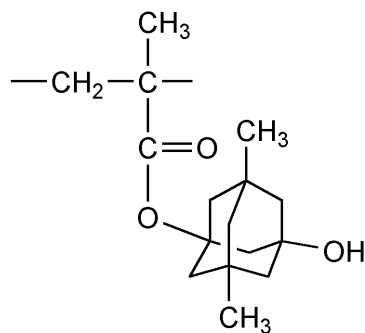
## 【化25】



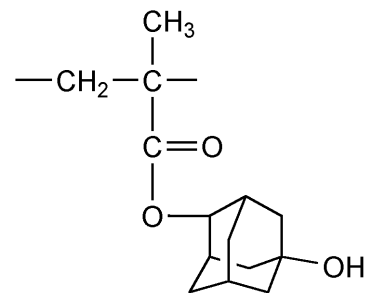
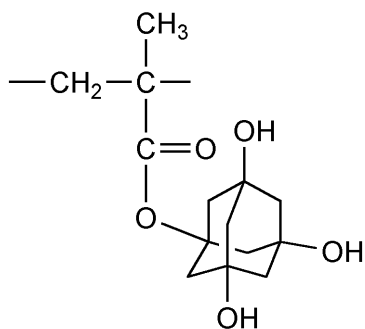
10



20



30



## 【0060】

また、樹脂(A1)及び(A2)の少なくとも一方は、パターン倒れ及び疎密依存性を更に低減する点で、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトン等を有する繰り返し単位を挙げることができる。

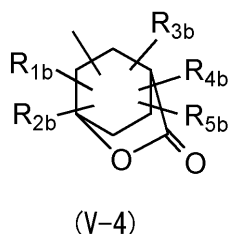
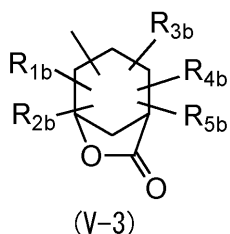
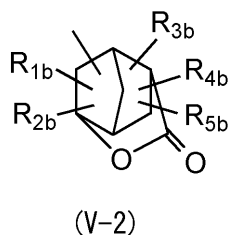
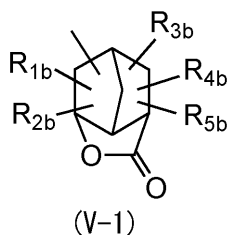
## 【0061】

例えば、シクロヘキサンラクトン等を有する繰り返し単位としては、下記一般式(V-1)及び(V-2)で表される基を有する繰り返し単位、ノルボルナンラクトン等を有する繰り返し単位としては下記一般式(V-3)及び(V-4)で表される基を有する繰り返し単位、アダマンタンラクトン等を有する繰り返し単位としては、下記一般式(VI)で表される基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

50

【 0 0 6 2 】

【 化 2 6 】



10

【 0 0 6 3 】

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

20

【 0 0 6 4 】

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

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

30

【 0 0 6 5 】

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

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

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

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

40

【 0 0 6 6 】

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

【 0 0 6 7 】

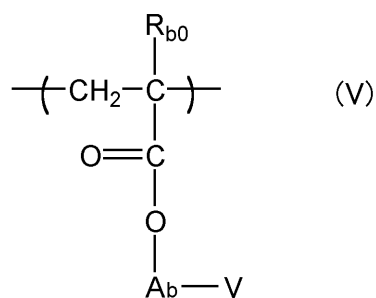
一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

50



【 0 0 6 8 】

【 化 2 7 】



10

【 0 0 6 9 】

一般式 (V) 中、 $\text{R}_{b0}$  は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $\text{R}_{b0}$  のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V - 1) ~ (V - 4) における  $\text{R}_{1b}$  として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先に例示したものが挙げられる。

$\text{R}_{b0}$  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。 $\text{R}_{b0}$  は水素原子が好ましい。

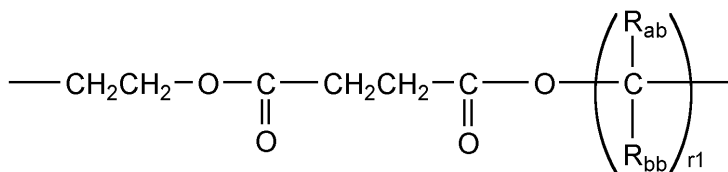
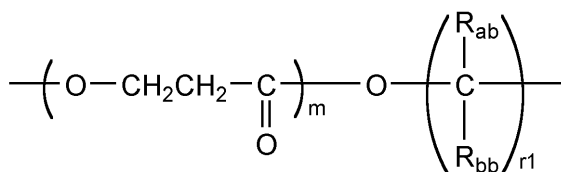
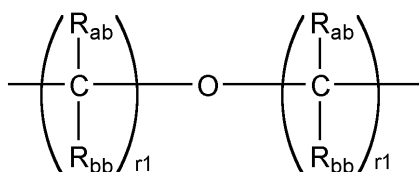
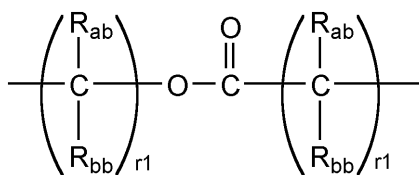
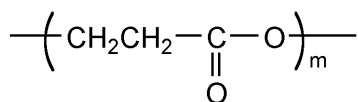
$\text{A}_b$  は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。 20

V は、一般式 (V - 1) ~ (V - 4) のうちのいずれかで示される基を表す

。 $\text{A}_b$  において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

【 化 2 8 】



10

20

30

40

## 【0071】

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

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

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

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

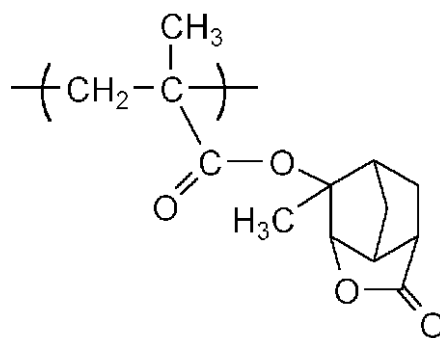
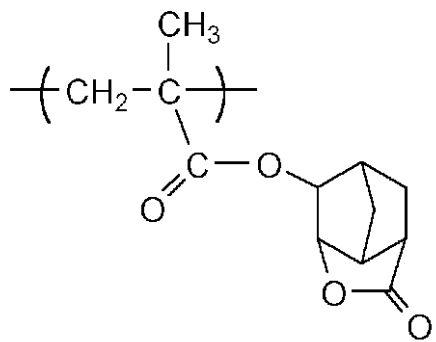
$r1$  は1~10の整数、好ましくは1~4の整数を表す。 $m$  は1~3の整数、好ましくは1又は2を表す。

## 【0072】

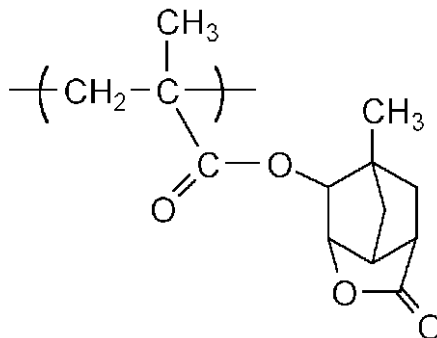
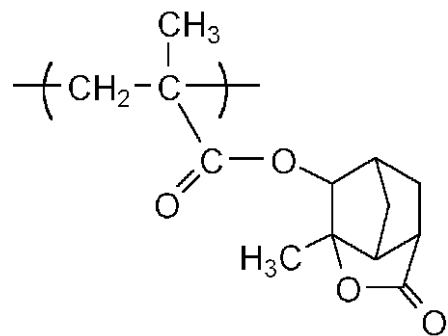
以下に、一般式(V)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【0073】

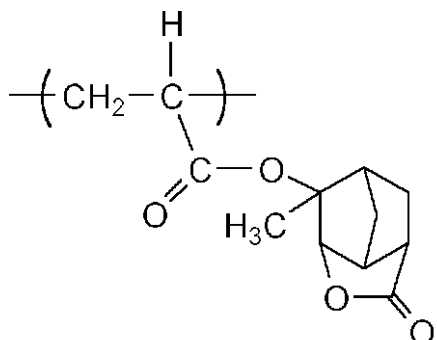
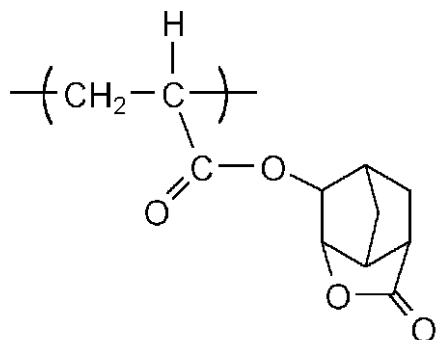
## 【化29】



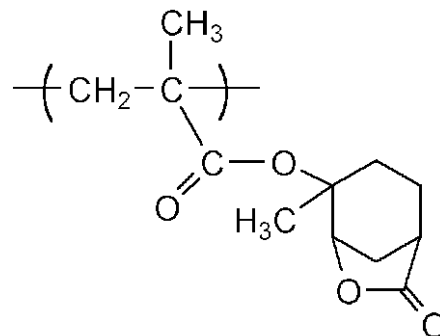
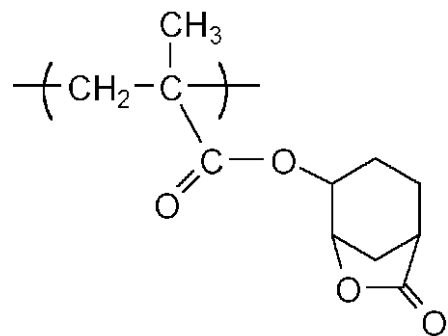
10



20



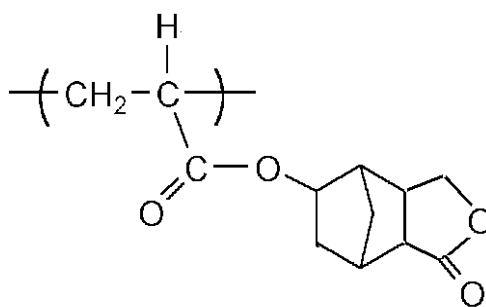
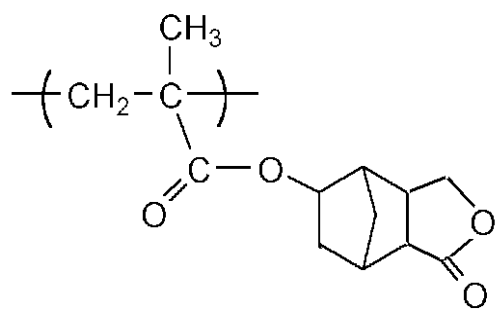
30



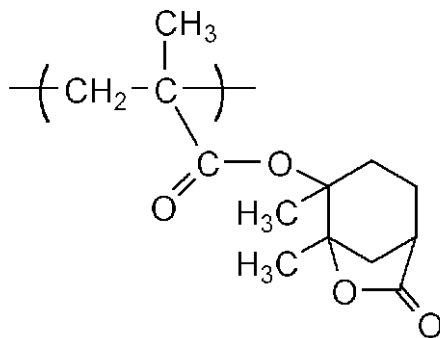
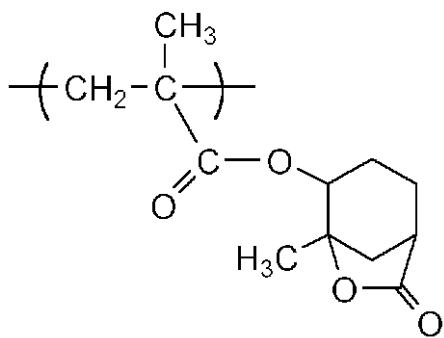
40

【 0 0 7 4 】

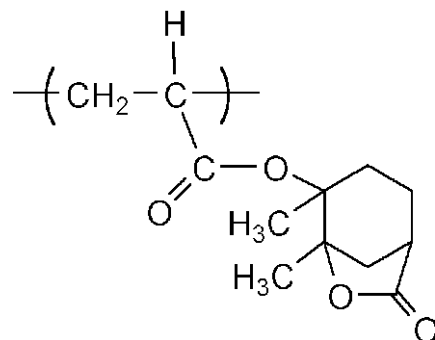
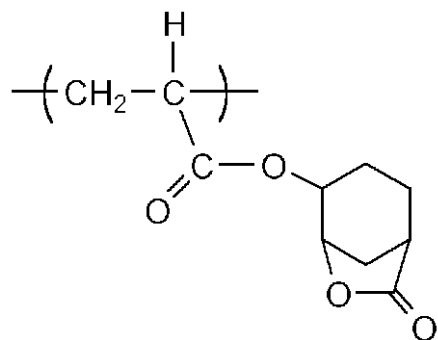
【 化 3 0 】



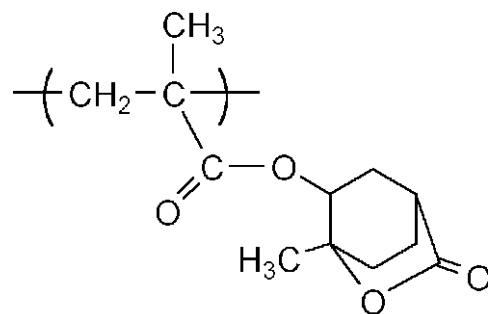
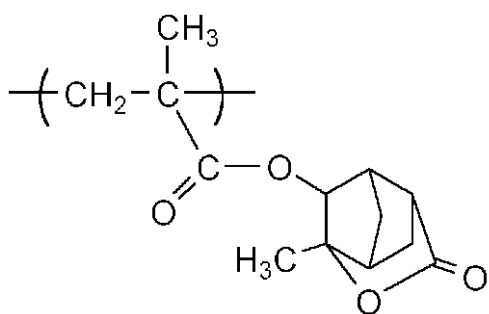
【 0 0 7 5 】  
【 化 3 1 】



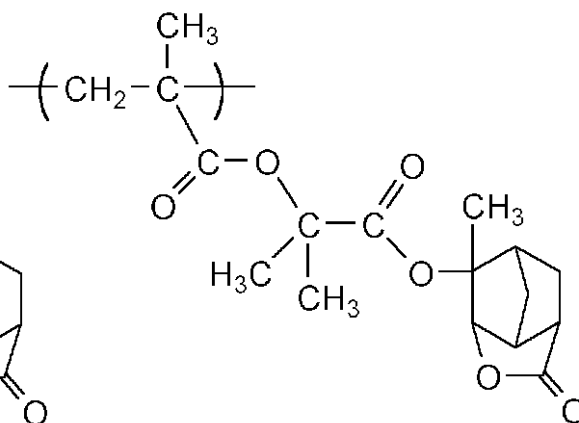
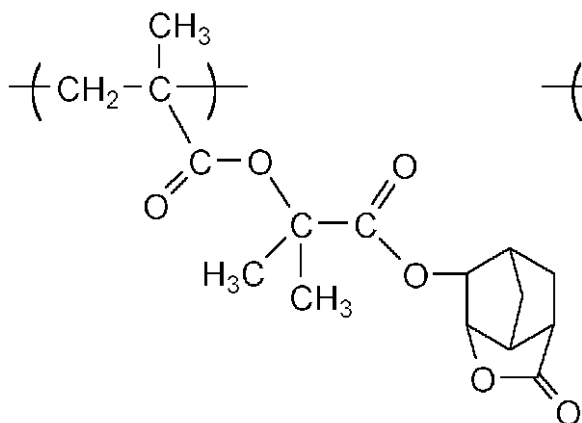
10



20



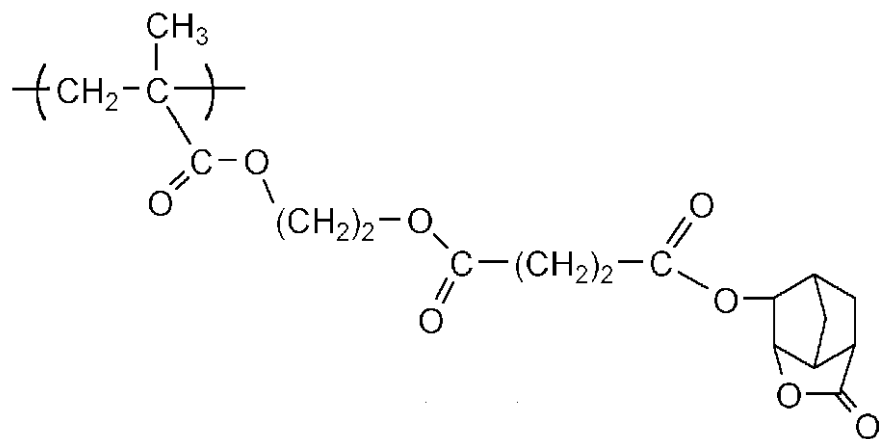
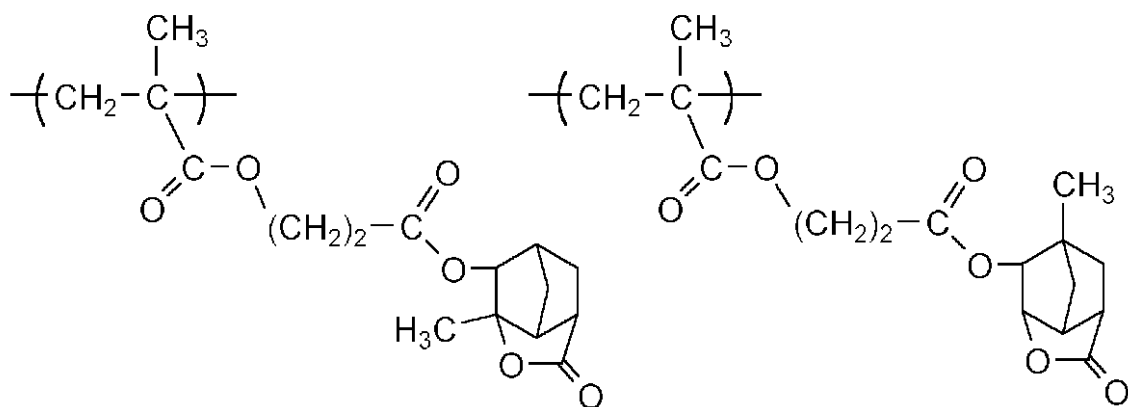
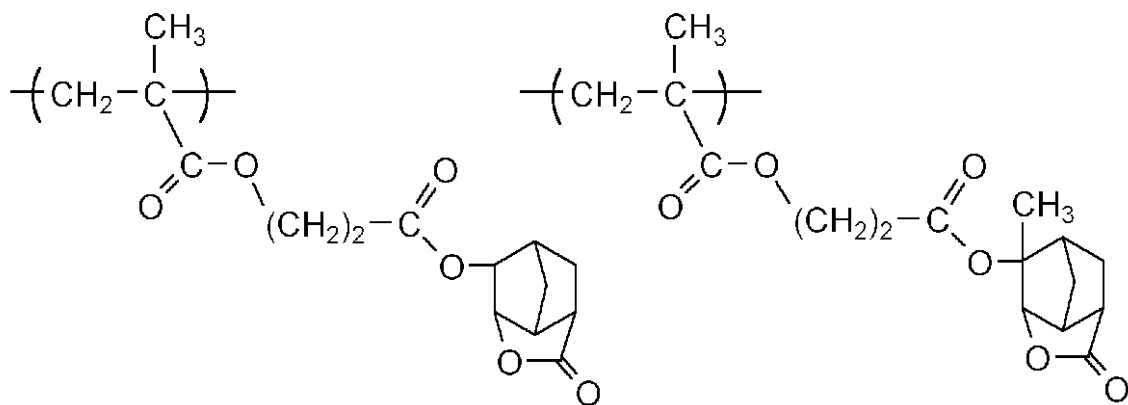
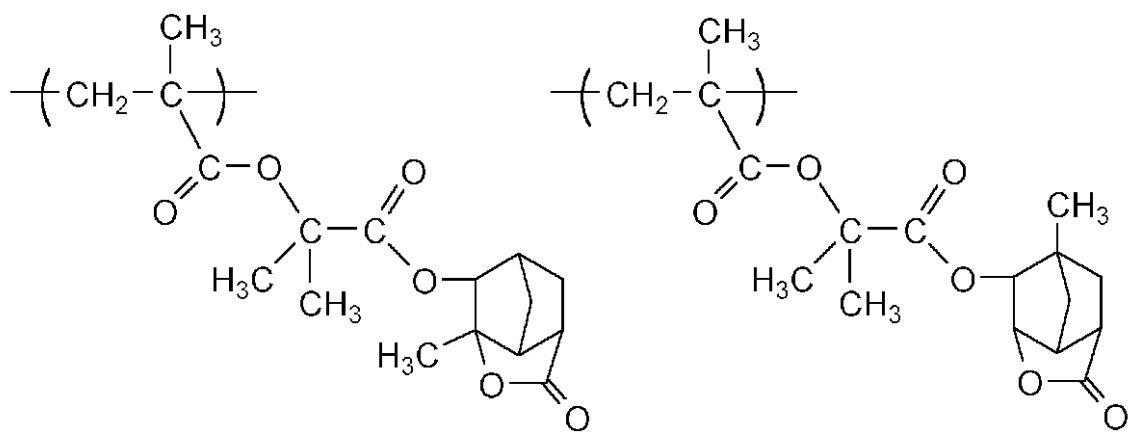
30



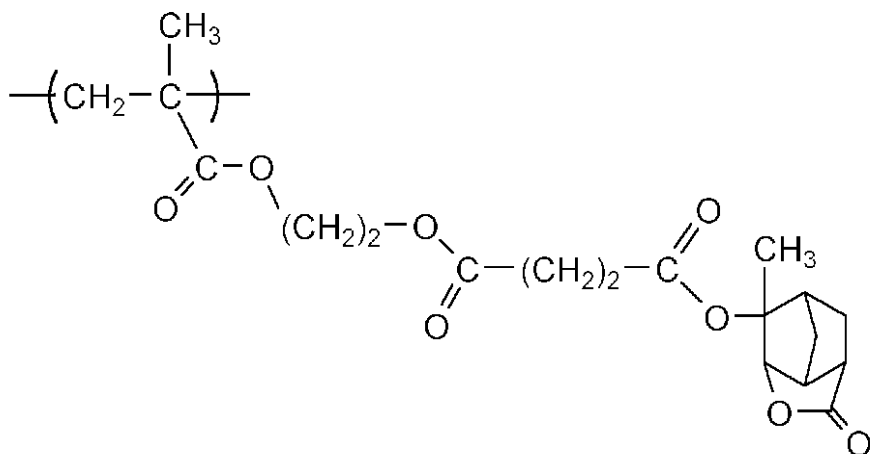
40

【 0 0 7 6 】

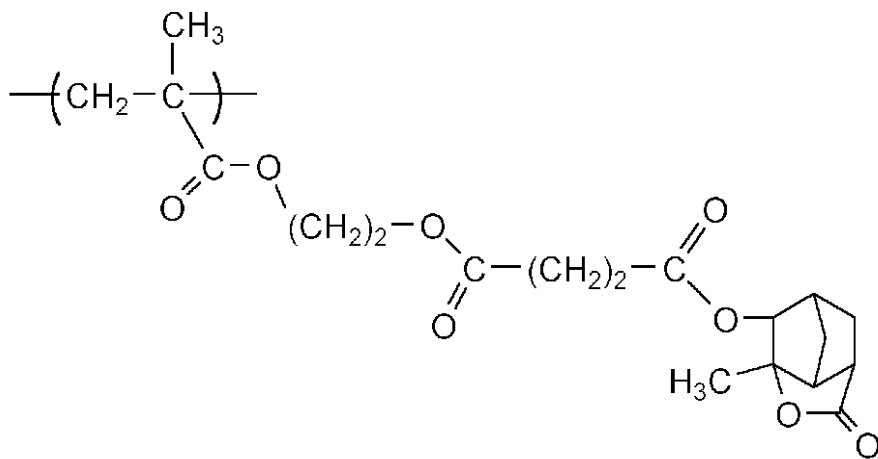
【 化 3 2 】



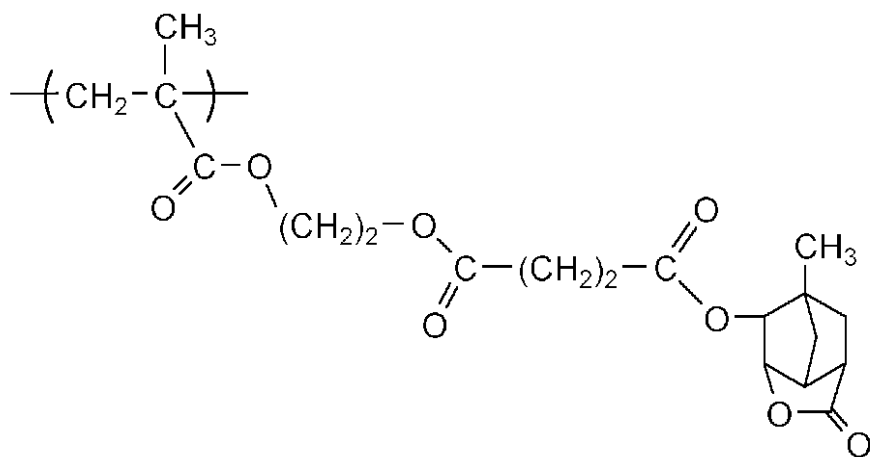
【 0 0 7 7 】  
【 化 3 3 】



10



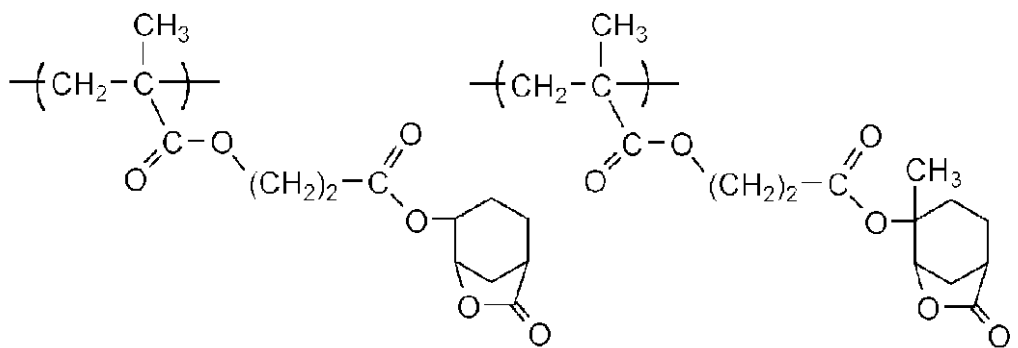
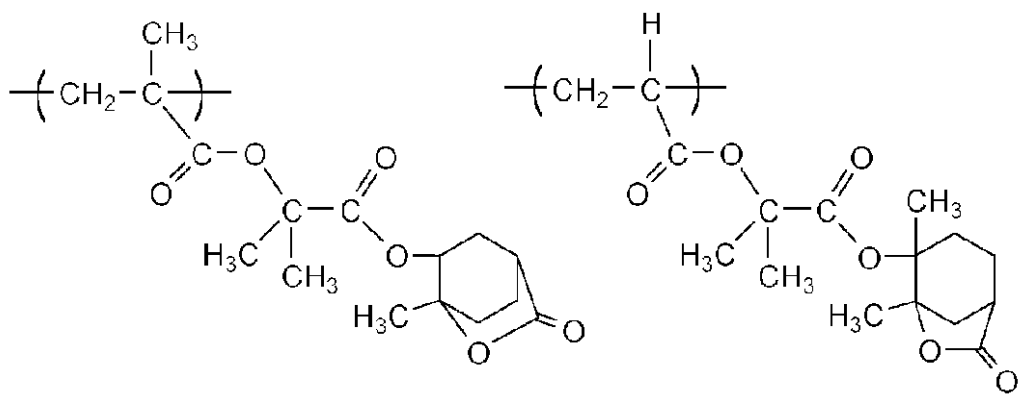
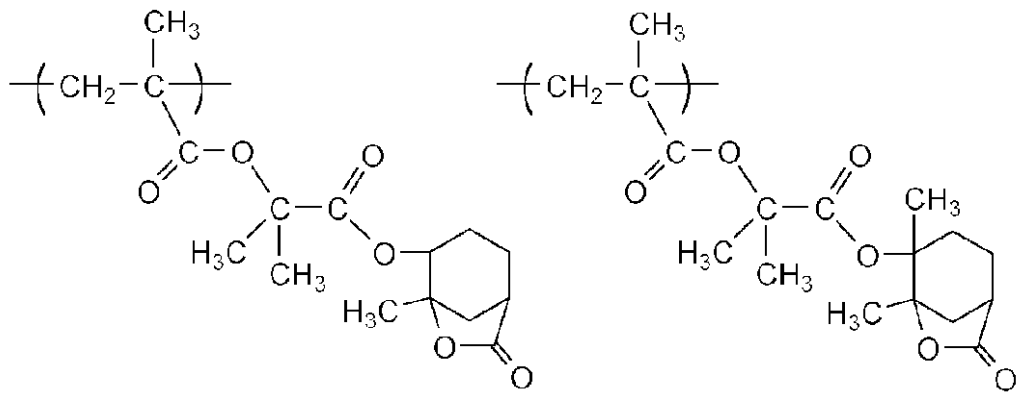
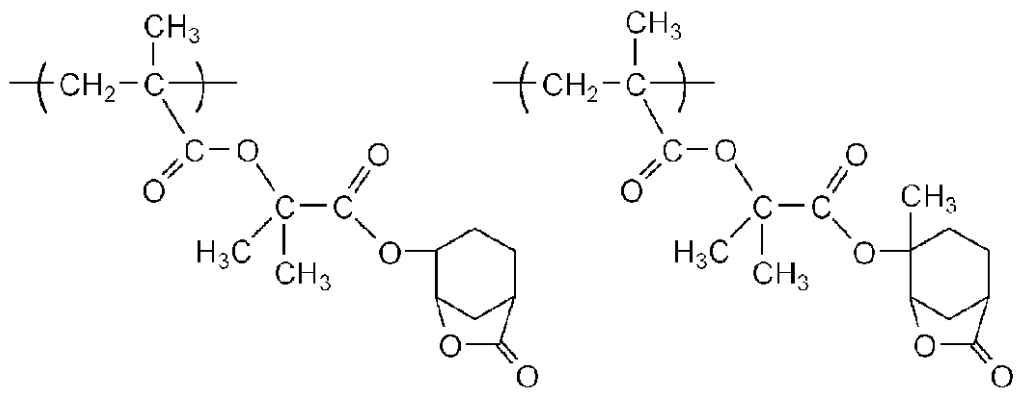
20



30

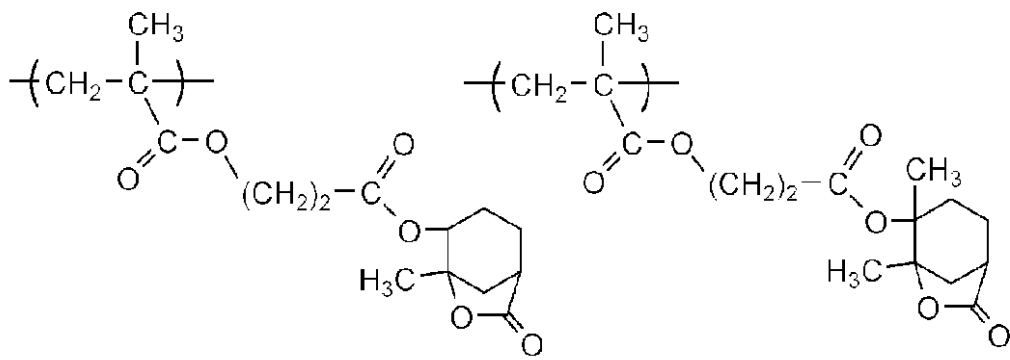
【 0 0 7 8 】  
【 化 3 4 】

40

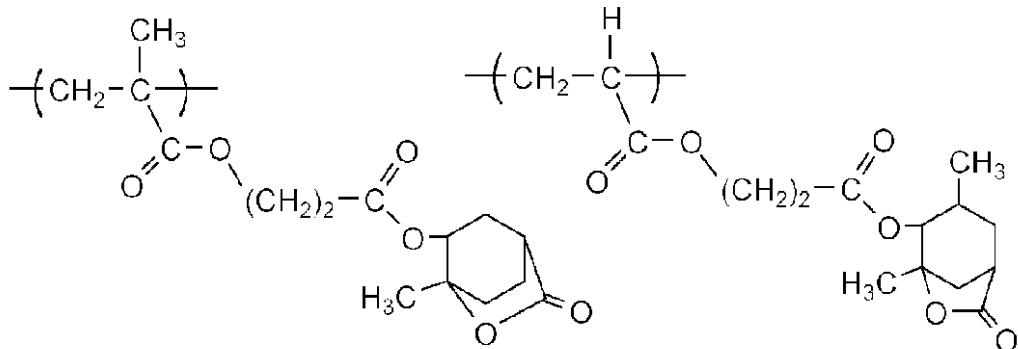


【 0 0 7 9 】  
【 化 3 5 】

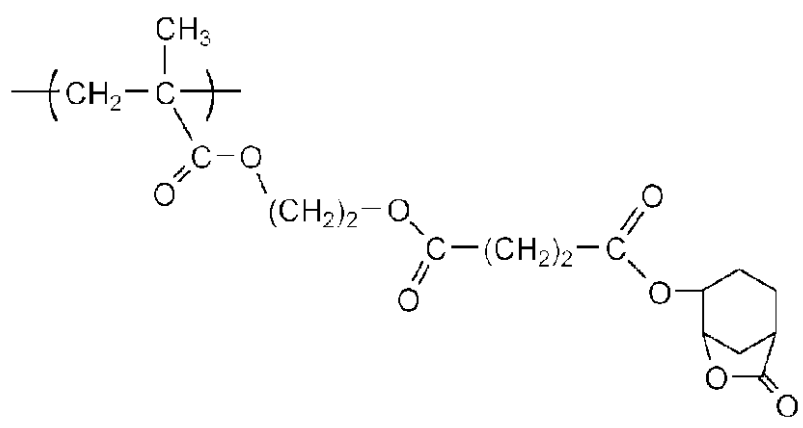




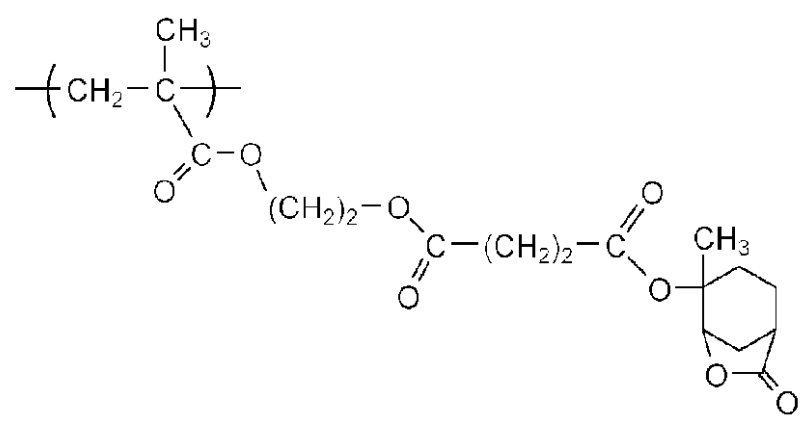
10



20



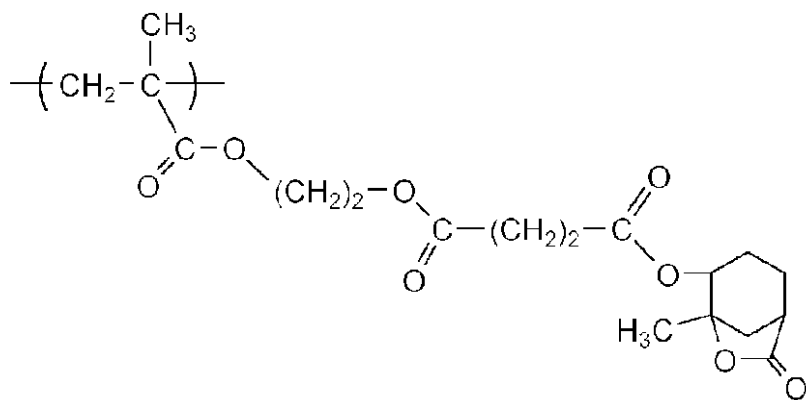
30



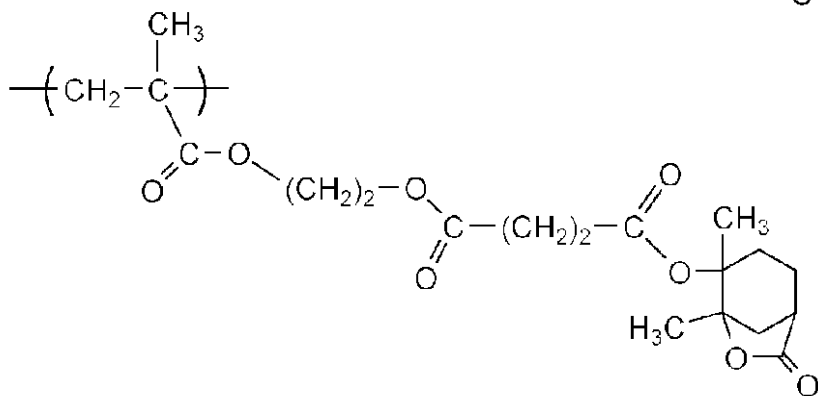
40

【 0 0 8 0 】

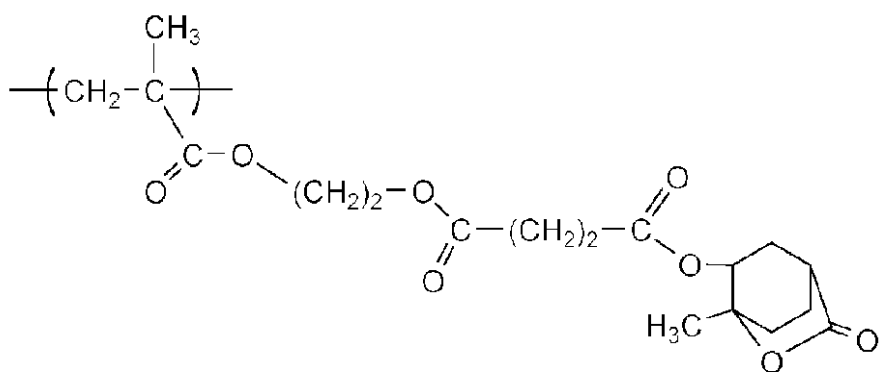
【 化 3 6 】



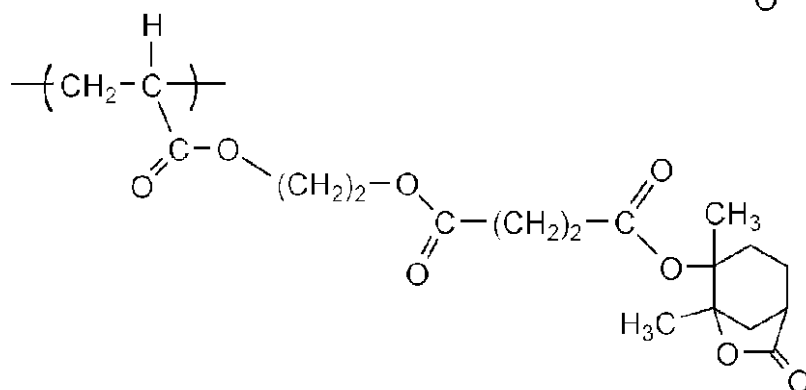
10



20



30



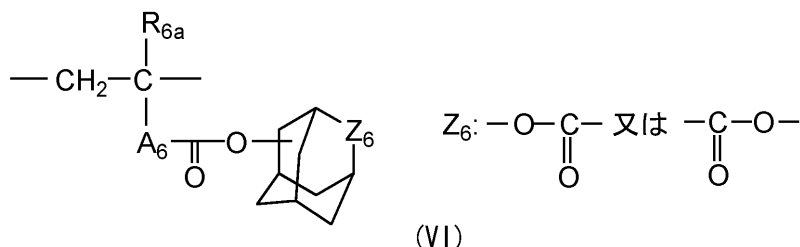
40

【 0 0 8 1 】

アダマンタンラク톤を有する繰り返し単位としては、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 8 2 】

【 化 3 7 】



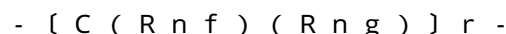
## 【0083】

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

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

## 【0084】

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



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

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

## 【0085】

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

## 【0086】

$Z_6$ を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基(-CONHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)等で置換されていてもよい。

## 【0087】

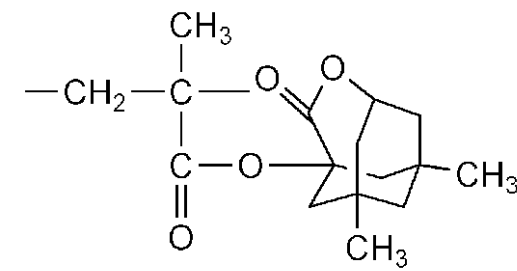
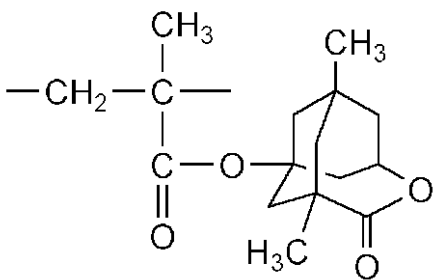
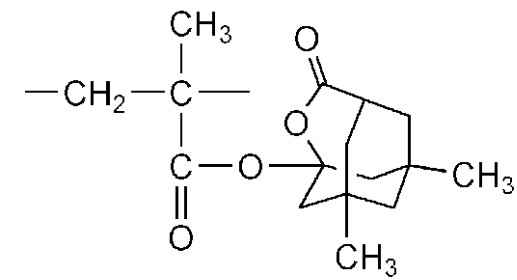
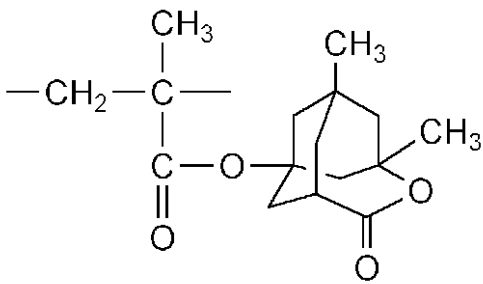
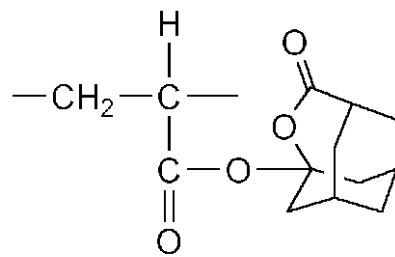
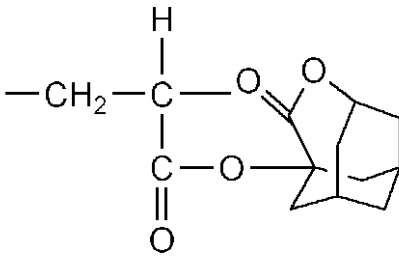
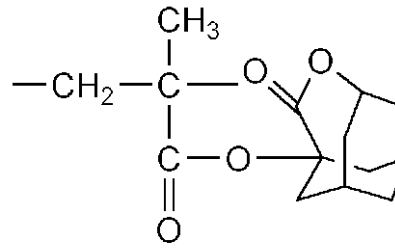
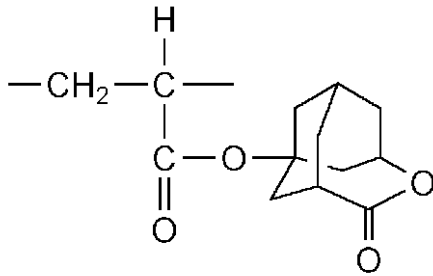
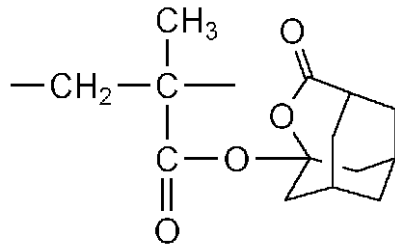
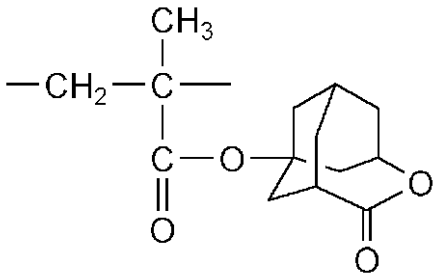
一般式(VI)において、 $A_6$ に結合しているエステル基の酸素原子は、 $Z_6$ を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

## 【0088】

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

## 【0089】

## 【化38】



10

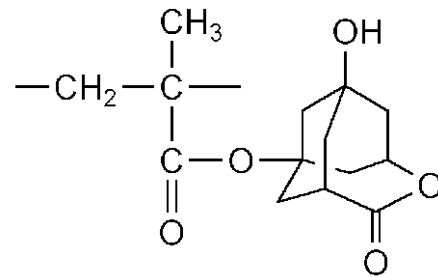
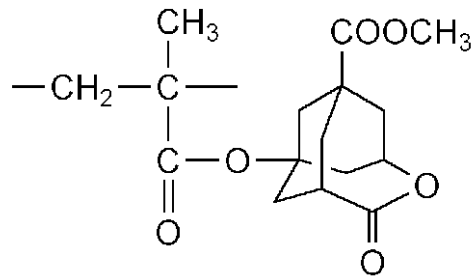
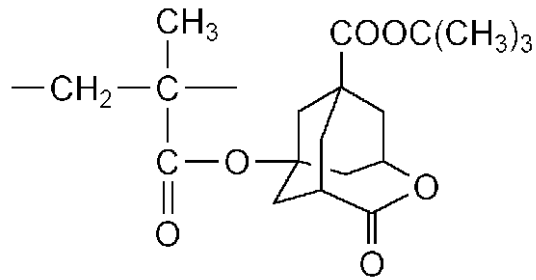
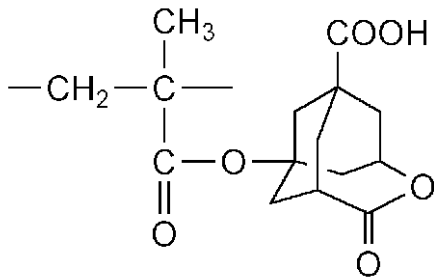
20

30

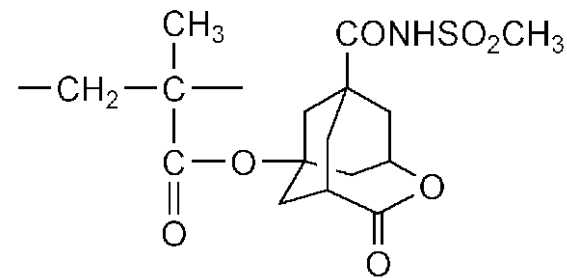
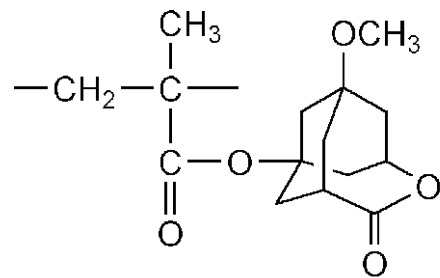
40

【 0 0 9 0 】

【 化 3 9 】



10



20

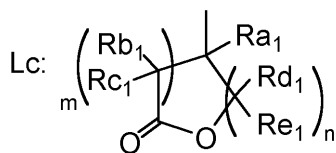
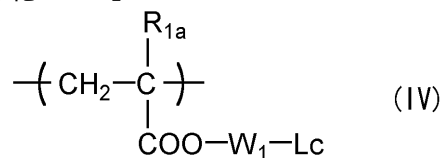
## 【0091】

また、樹脂(A1)及び(A2)は、更に下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

## 【0092】

30

## 【化40】



40

## 【0093】

一般式(IV)中、R<sub>1a</sub>は、水素原子又はメチル基を表す。

W<sub>1</sub>は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R<sub>a1</sub>, R<sub>b1</sub>, R<sub>c1</sub>, R<sub>d1</sub>, R<sub>e1</sub>は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。m, nは各々独立に0~3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

## 【0094】

R<sub>a1</sub>~R<sub>e1</sub>の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基

50

、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

【0095】

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



上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

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

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。

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

$r_1$ は1~10の整数である。

【0096】

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

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

【0097】

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

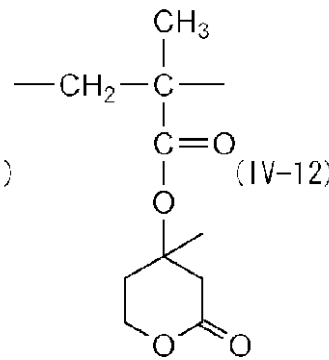
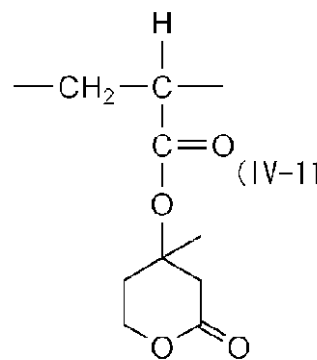
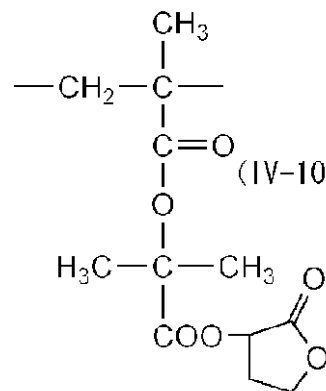
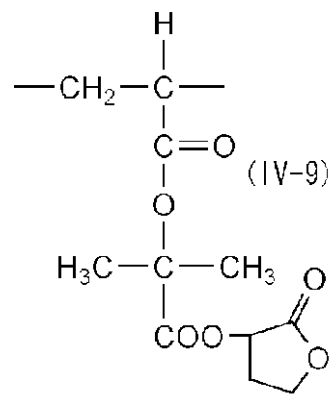
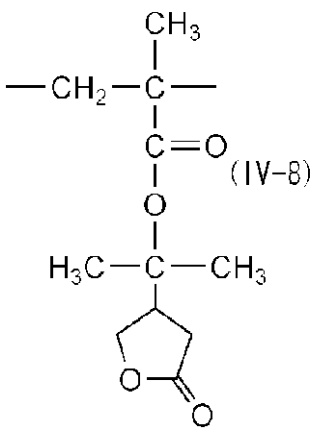
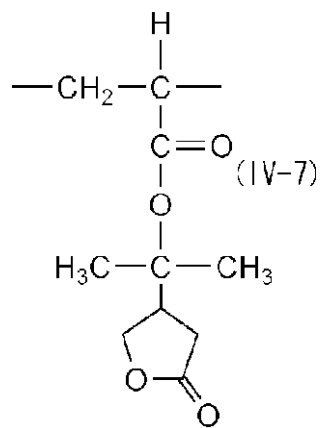
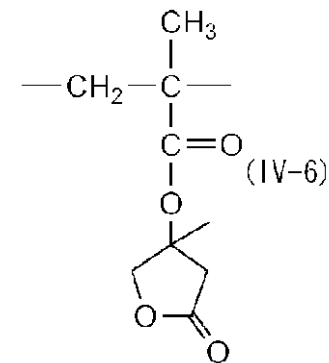
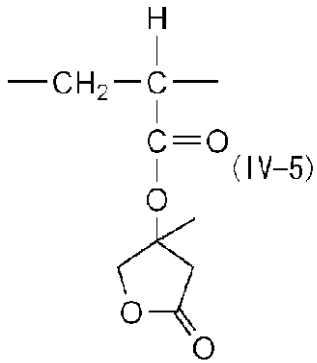
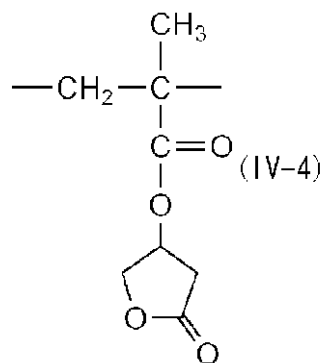
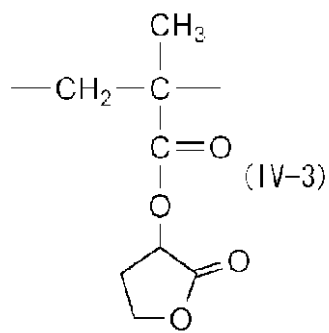
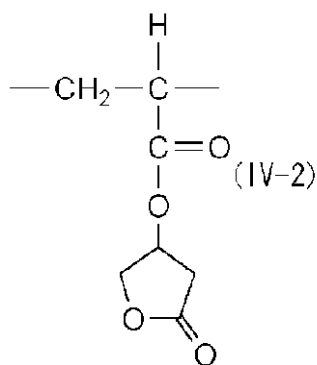
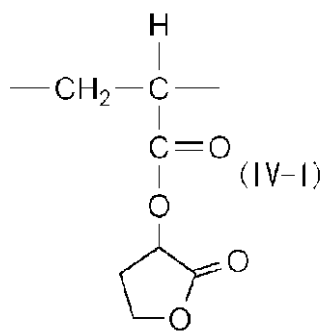
【0098】

【化41】

10

20

30



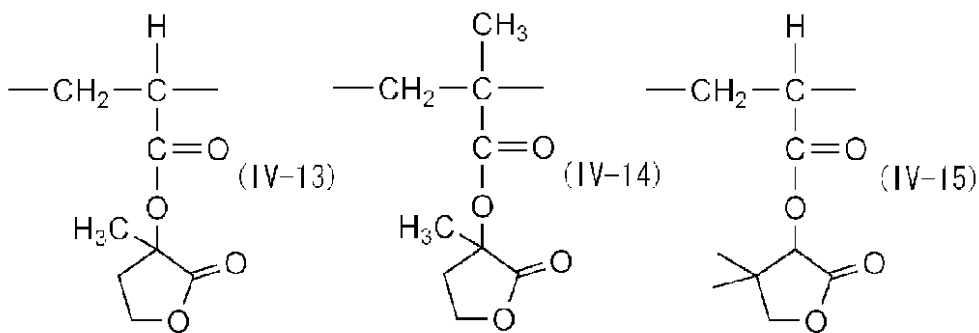
10

20

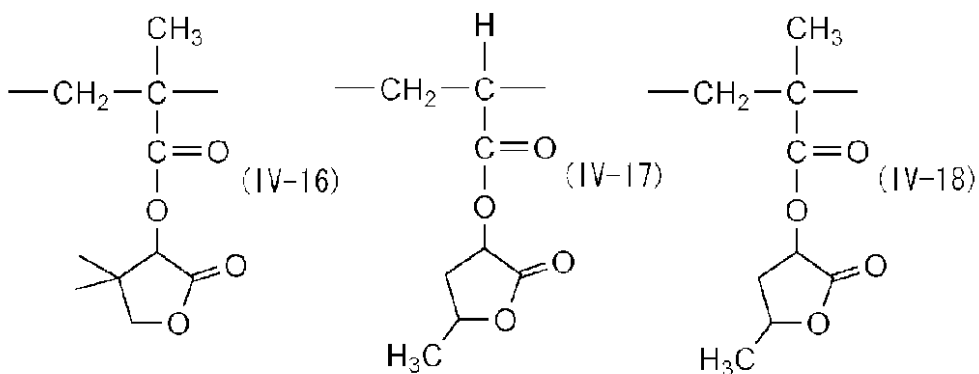
30

40

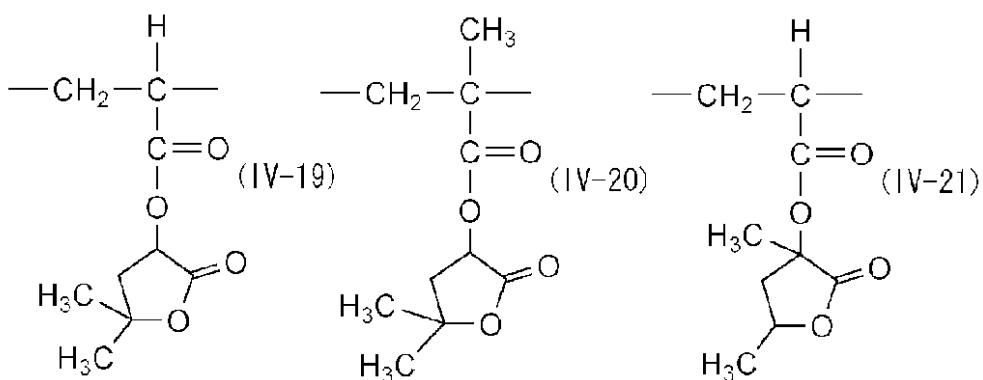
【 0 0 9 9 】  
【 化 4 2 】



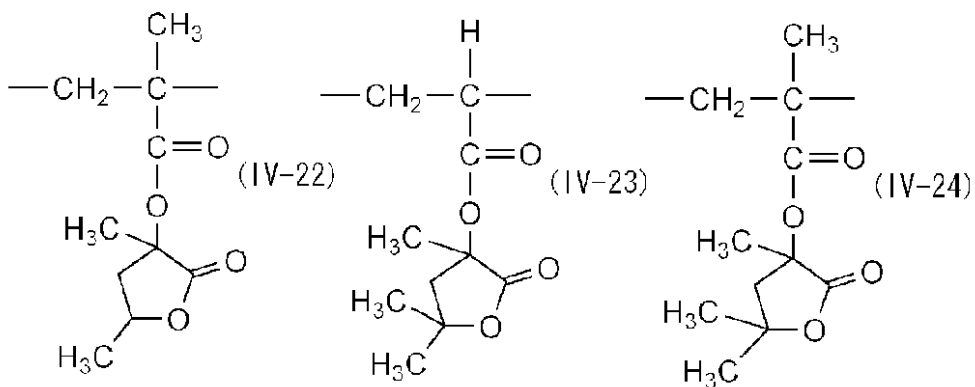
10



20



30

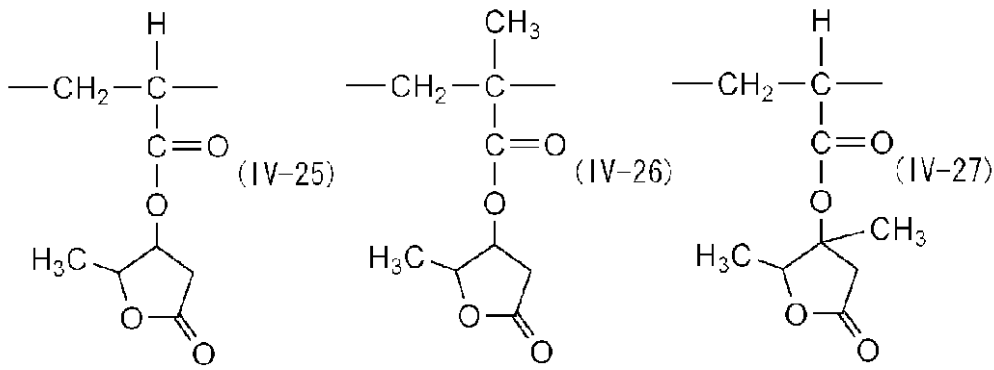


40

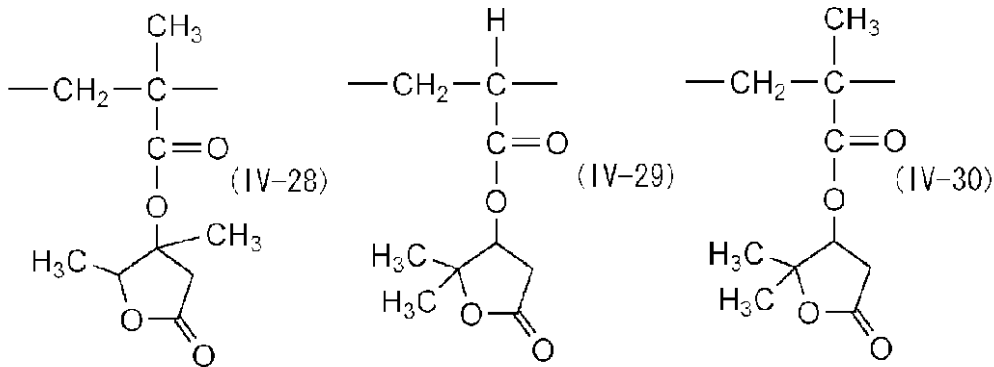
【 0 1 0 0 】

【 化 4 3 】

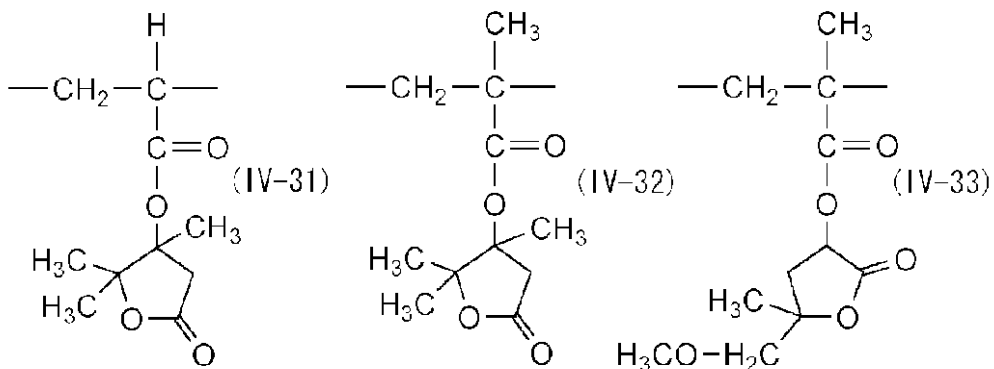




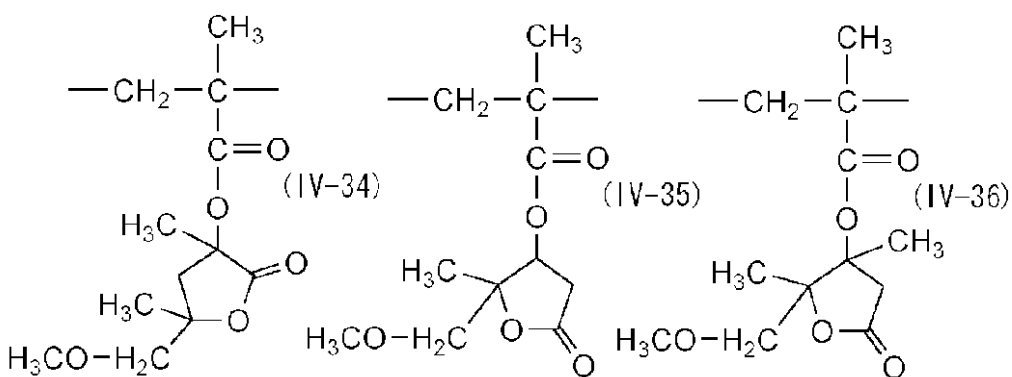
10



20



30



40

## 【0101】

また、樹脂(A1)及び(A2)は、上記の繰り返し単位以外に、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単位を含有することができる。

## 【0102】

このような繰り返し単位としては、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。

50

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性(ガラス転移点)、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜ベリ(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。

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。

#### 【0103】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

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

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

#### 【0104】

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

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

#### 【0105】

アリル化合物：

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

#### 【0106】

ビニルエーテル類：

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

#### 【0107】

ビニルエステル類：

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

10

20

30

40

50

キシルカルボキシレート等。イタコン酸ジアルキル類；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0108】

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

【0109】

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

【0110】

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

【0111】

樹脂(A1)中、一般式(I)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、15~60モル%が好ましく、より好ましくは18~55モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

【0112】

樹脂(A1)において、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、各樹脂の全繰り返し単位中、5~50モル%が好ましく、より好ましくは10~45モル%、更に好ましくは15~40モル%である。

【0113】

樹脂(A1)において、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~55モル%、更に好ましくは15~50モル%である。

樹脂(A1)において、下記一般式(IV)で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~50モル%、更に好ましくは15~45モル%である。

【0114】

樹脂(A2)中、一般式(II)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、10~80モル%が好ましく、より好ましくは15~75モル%、更に好ましくは20~70モル%である。

【0115】

樹脂(A2)において、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、各樹脂の全繰り返し単位中、2~40モル%が好ましく、より好ましくは5~35モル%、更に好ましくは8~30モル%である。

【0116】

樹脂(A2)において、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中10~50モル%が好ましく、より好ましくは15~45モル%、更に好ましくは20~40モル%である。

樹脂(A2)において、下記一般式(IV)で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中10~50モル%が好ましく、より好ましくは15~45モル%、更に好ましくは20~40モル%である。

【0117】

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しないことが好ましい。

【0118】

本発明に用いる樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジ

10

20

30

40

50

イソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10 ~ 150 であり、好ましくは30 ~ 120、さらに好ましくは50 ~ 100 である。

【0119】

樹脂（A1）及び（A2）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、3,000 ~ 100,000が好ましく、より好ましくは、4,000 ~ 50,000、さらに好ましくは5,000 ~ 30,000である。即ち、重量平均分子量は、耐熱性やドライエッチング耐性の点から3,000以上が好ましく、現像性、製膜性の点から100,000以下が好ましい。

【0120】

また、樹脂（A1）及び（A2）の分散度（ $M_w / M_n$ ）は、1.3 ~ 4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4 ~ 3.8、さらに好ましくは1.5 ~ 3.5である。

【0121】

本発明のレジスト組成物において、樹脂（A1）及び（A2）の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40 ~ 99.99質量%が好ましく、より好ましくは50 ~ 99.97質量%である。

【0122】

樹脂（A1）と樹脂（A2）の添加割合としては、樹脂（A1）/樹脂（A2）（質量比）として、好ましくは95/5 ~ 40/60、より好ましくは90/10 ~ 50/50、更に好ましくは80/20 ~ 60/40である。

【0123】

〔2〕（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）  
本発明で使用さ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（光酸発生剤）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400 ~ 200 nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームなど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。

【0124】

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。

特に好ましくは、スルホニウム塩であり、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、2-オキソアルキル基を有するスルホニウム塩が最も好ましい。

【0125】

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

【0126】

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

10

20

30

40

50

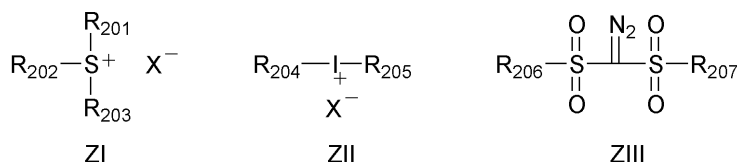
り酸を発生する化合物も使用することができる。

【0127】

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

【0128】

【化44】



10

【0129】

上記一般式(ZI)において、 $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ は、各々独立に有機基を表す。

$\text{X}^-$ は、非求核性アニオンを表す。

【0130】

$\text{X}^-$ 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、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

20

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。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

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

【0131】

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

30

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

【0132】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

40

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0133】

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

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1~15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル

50

基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

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

10

#### 【0134】

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

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

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

20

#### 【0135】

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

#### 【0136】

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

30

#### 【0137】

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

#### 【0138】

X<sup>-</sup> の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の 位がフッ素原子で置換されたアルカンスルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換されたアリールスルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましく、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 個のパーフロロアルカンスルホン酸アニオン、最も好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。

40

#### 【0139】

R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub> 及び R<sub>203</sub> 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<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub> 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<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub> 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。

50

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

【0140】

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

【0141】

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

10

【0142】

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

トリアリールスルホニウムカチオン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。トリアリールスルホニウムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なってもよい。

各アリール基は、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 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つのアリール基のうちのいずれか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。

20

【0143】

次に、化合物 (Z1-2) について説明する。

化合物 (Z1-2) は、式 (ZI) における  $R_{201} \sim R_{203}$  が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

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

30

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

【0144】

$R_{201} \sim R_{203}$  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。

40

$R_{201} \sim R_{203}$  としての 2 - オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$  としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基) を挙げることができる。

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

$R_{201} \sim R_{203}$  のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。  $R_{201} \sim R_{202}$

50

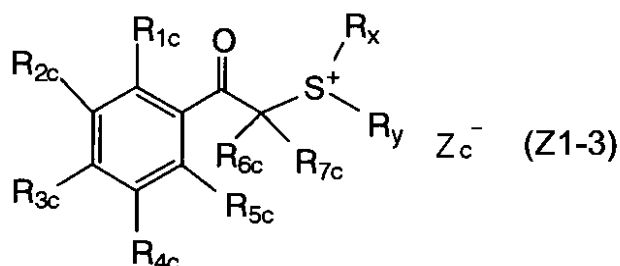
0<sub>3</sub> の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

【0145】

化合物（Z1-3）とは、以下の一般式（Z1-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0146】

【化45】



10

【0147】

R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub> は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R<sub>6c</sub> 及び R<sub>7c</sub> は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリアル基を表す。

20

R<sub>x</sub> 及び R<sub>y</sub> 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、アリアル基、又はビニル基を表す。

R<sub>1c</sub> ~ R<sub>7c</sub> 中のいずれか 2 つ以上、及び R<sub>x</sub> と R<sub>y</sub> は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

Z<sup>c-</sup> は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）又は（Z I I）に於ける X<sup>-</sup> 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。

【0148】

R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub> としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数 3 ~ 8 の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

30

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

好ましくは R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub> 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<sub>1c</sub> から R<sub>5c</sub> 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。

40

【0149】

R<sub>6c</sub> 及び R<sub>7c</sub> としてのアルキル基については、R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub> としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリアル基としては、例えば、炭素数 6 ~ 14 のアリアル基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。

R<sub>x</sub> 及び R<sub>y</sub> としてのアルキル基は、R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub> としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、R<sub>1c</sub> ~ R<sub>5c</sub> としてのアルキル基の 2 位に >C=O を有する基を挙げることができる。

50



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。

$R_x$  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事ができる。

【0150】

一般式 (Z I I) 及び (Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$  は、各々独立に、置換基を有しててもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$  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) を挙げる事ができる。

10

$R_{204} \sim R_{207}$  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)、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事ができる。

$X^-$  は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) 又は (Z I I) に於ける  $X^-$  の非求核性アニオンと同様のものを挙げる事ができる。

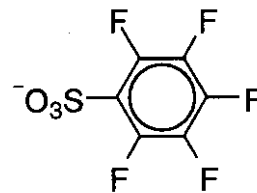
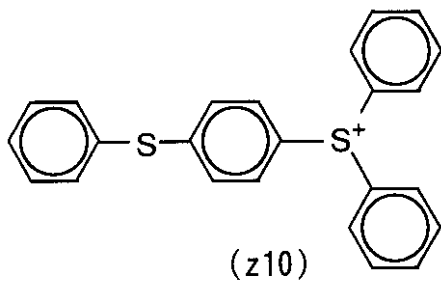
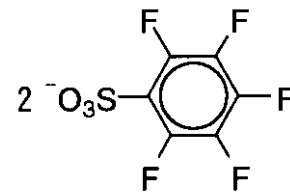
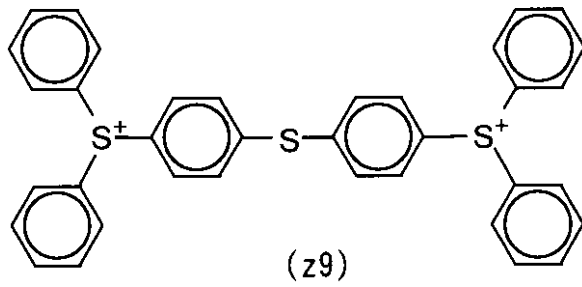
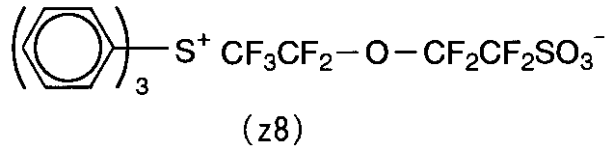
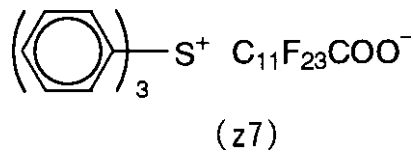
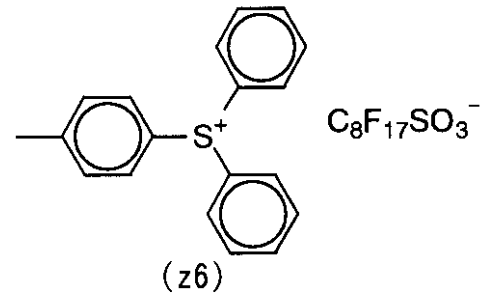
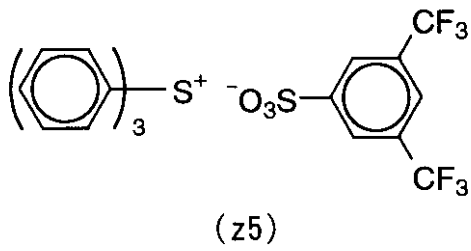
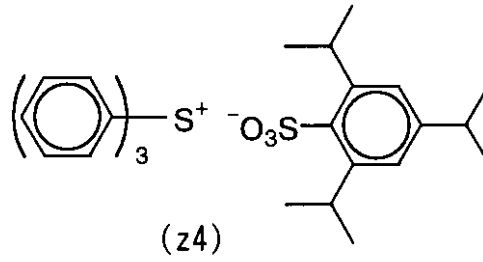
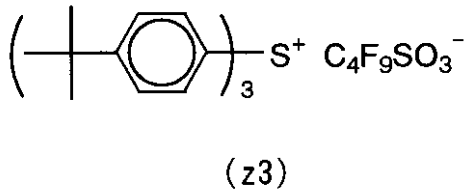
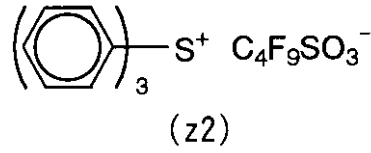
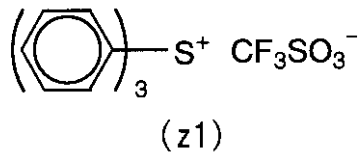
【0151】

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

20

【0152】

【化46】



10

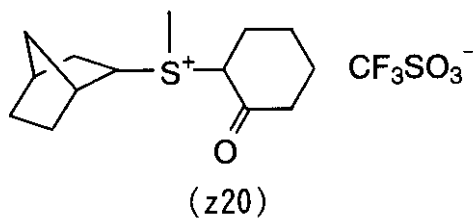
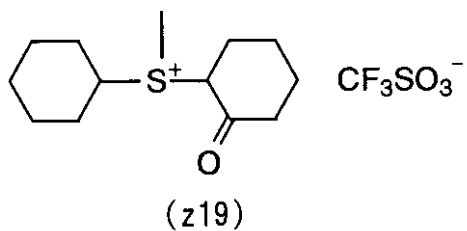
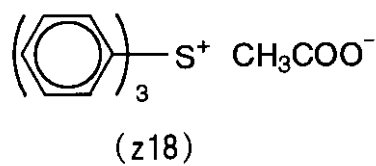
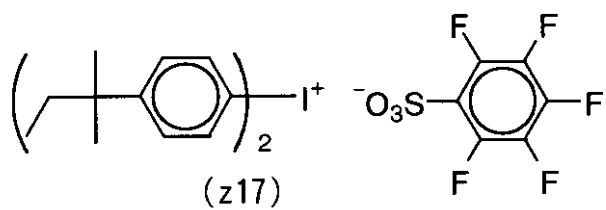
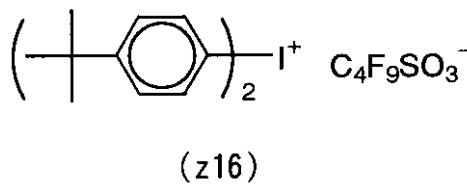
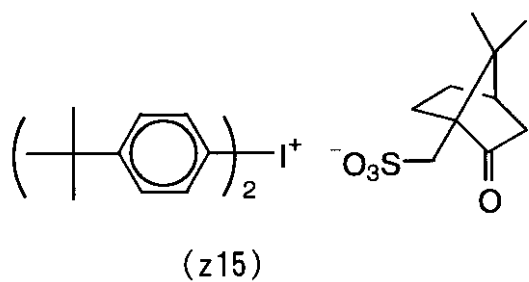
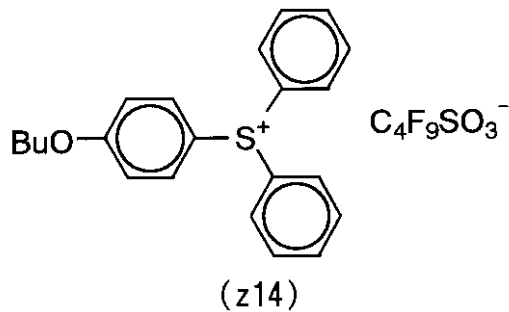
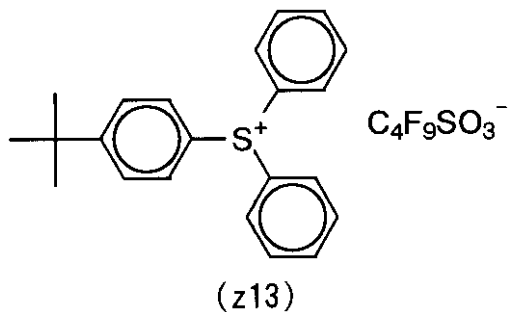
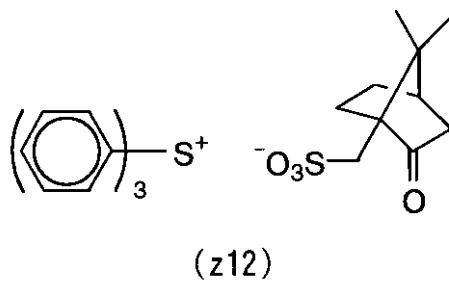
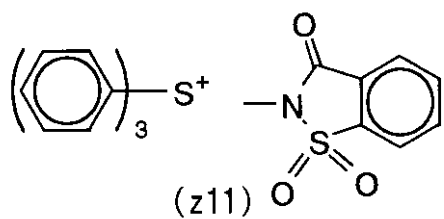
20

30

40

【 0 1 5 3 】

【 化 4 7 】



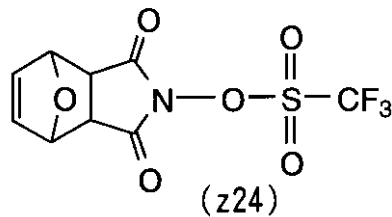
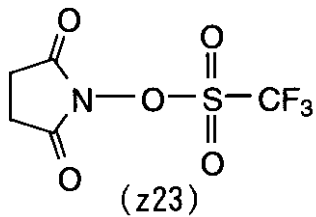
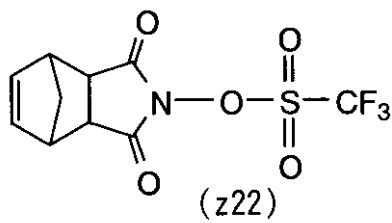
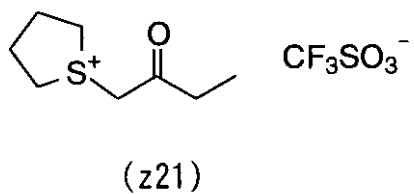
10

20

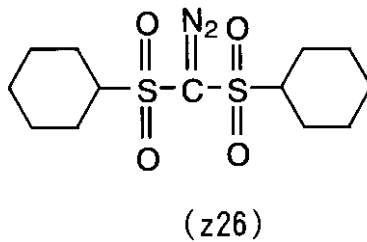
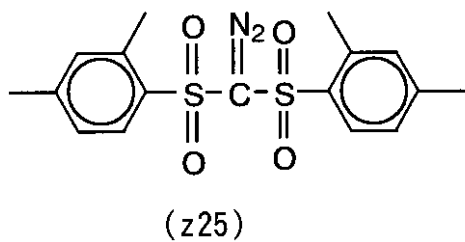
30

40

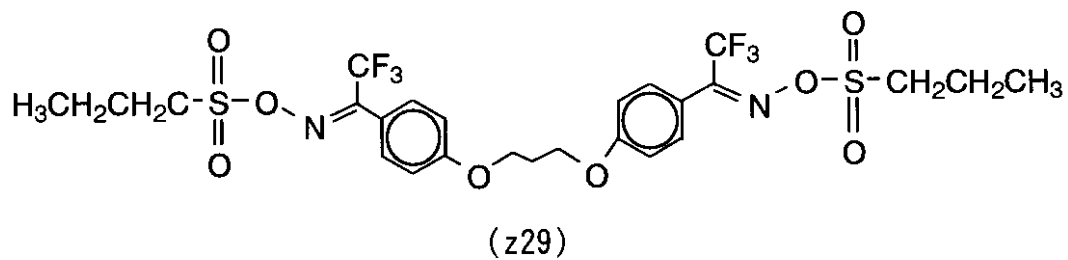
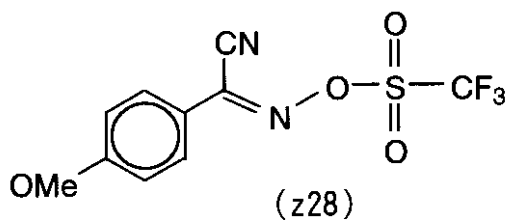
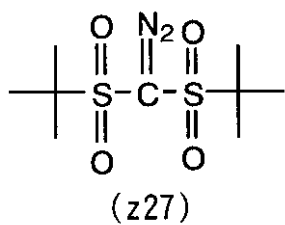
【 0 1 5 4 】  
【 化 4 8 】



10

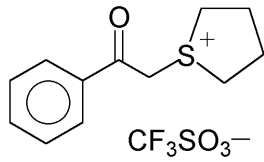


20

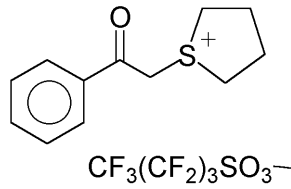


30

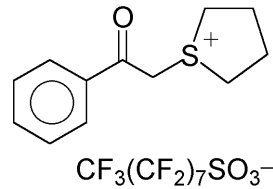
【 0 1 5 5 】  
【 化 4 9 】



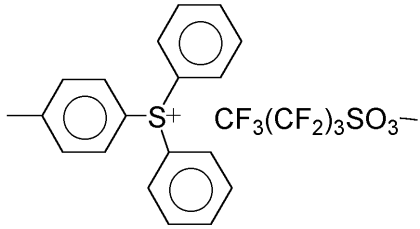
( z 30)



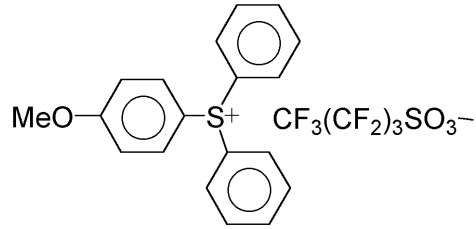
( z 31)



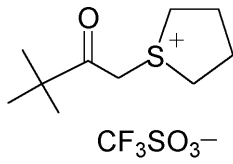
( z 32)



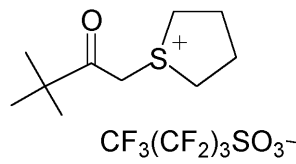
( z 33)



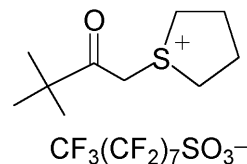
( z 34)



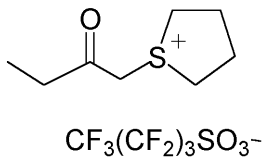
( z 35)



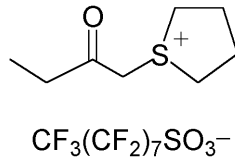
( z 36)



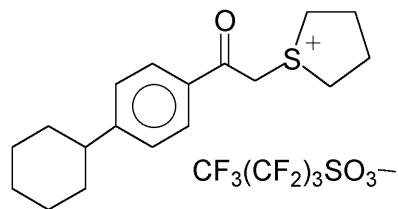
( z 37)



( z 38)



( z 39)



( z 40)

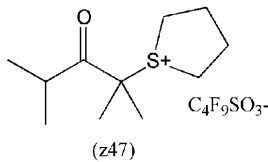
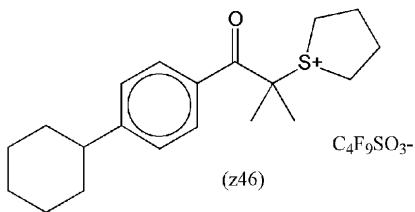
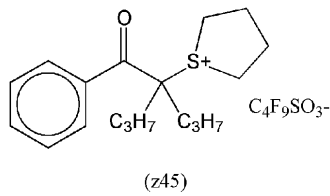
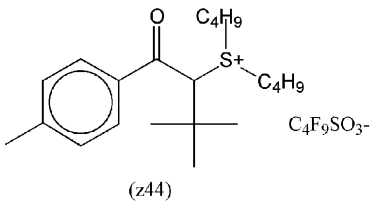
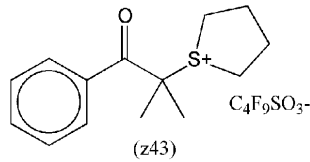
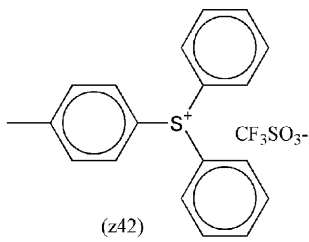
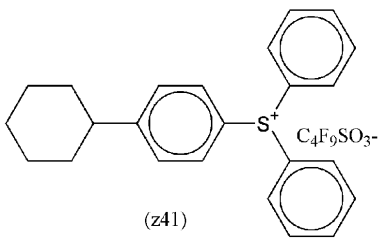
10

20

30

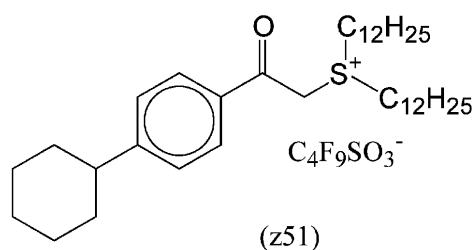
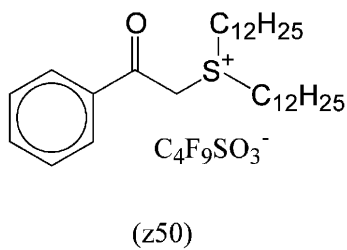
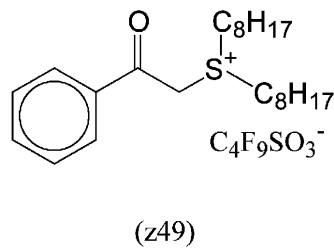
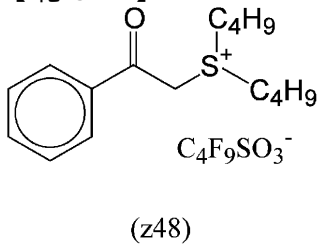
【 0 1 5 6 】

【 化 5 0 】



【 0 1 5 7 】

【 化 5 1 】



【 0 1 5 8 】

光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～30質量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20質量%、更に好ましくは0.5～10質量%の範囲で使用される。即ち、光酸発生剤の添加量は、感度の点で、0.001質量%以上が好ましく、レジストの良好な光吸収、良好なプロファイル、プロセス（特にベーク）マージンの点で30質量%以下が好ましい。

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

50

## 〔 3 〕 その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、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。

## 【 0 1 6 0 】

## ( C ) 界面活性剤

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

本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及び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

10

ことが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターン

の線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

20

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。

## 【 0 1 6 1 】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001質量%~2質量%、好ましくは0.01質量%~1質量%である。これらの界面活性剤は単独で

30

## 【 0 1 6 2 】

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、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

40

オキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

## 【 0 1 6 3 】

## ( D ) 有機塩基性化合物

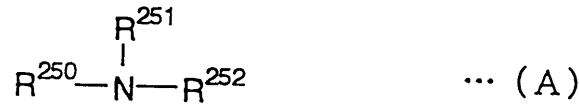
本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素有機塩基性化合物が好ましく、例えば下記(A)~(E)

50

で表される構造が挙げられる。

【0164】

【化52】

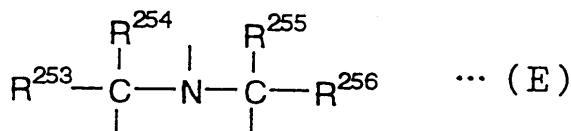
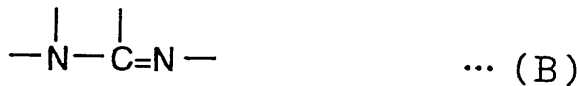


【0165】

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

【0166】

【化53】



【0167】

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

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

【0168】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, - テトラメチルグアニジン、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジ

10

20

30

40

50



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

10

## 【0169】

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

20

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

## 【0170】

これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001 ~ 10質量%、好ましくは0.01 ~ 5質量%である。即ち、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。

30

## 【0171】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2 - ヘプタノン、 $\gamma$  - 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 (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、エチレンカーボネート、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

40

## 【0172】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2 - ヘプタノン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ

50

チレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、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、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

**【0173】**

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

使用することができる基板としては、通常のBare Si基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

10

また、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

**【0174】**

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

20

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

**【0175】**

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

30

**【0176】**

アルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液(通常0.1~20質量%)を使用することができる。

40

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

**【0177】****【実施例】**

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

**【0178】**

50

## (1) 樹脂(1)の合成

2 - アダマンチル - 2 - プロピルメタクリレート、3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチルアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを 40 / 20 / 40 (モル比) の割合で仕込み、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 = 60 / 40 (質量比) に溶解し、固形分濃度 22 質量% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬工業(株)製重合開始剤 V - 601 を 1.2 mol 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 100 に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート / プロピレングリコールモノメチルエーテル = 60 / 40 (質量比) の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン / 酢酸エチル = 9 / 1 (質量比) の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(1)を回収した。

<sup>13</sup>C NMR から求めたポリマー組成比(モル比)は a / b / c = 39 / 21 / 40 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 9200、分散度は 2.1 であった。

以下、合成例(1)と同様の方法で樹脂(2) ~ (10)を合成した。(繰り返し単位 1、4 は構造式の左からの順番である。)

【0179】

【表1】

表1

樹脂	組成比(モル比)				重量平均分子量	分散度
	a	b	c	d		
2	40	21	39		9100	2.1
3	31	21	38	10	7800	2.1
4	35	32	33		8900	2.0
5	42	31	27		8600	2.3
6	45	23	32		9100	2.2
7	38	18	32	12	7900	2.1
8	42	25	33		8300	2.1
9	38	21	39	2	9800	2.3
10	37	19	35	9	8100	2.1

【0180】

以下に、上記樹脂(1) ~ (10)の構造を示す。

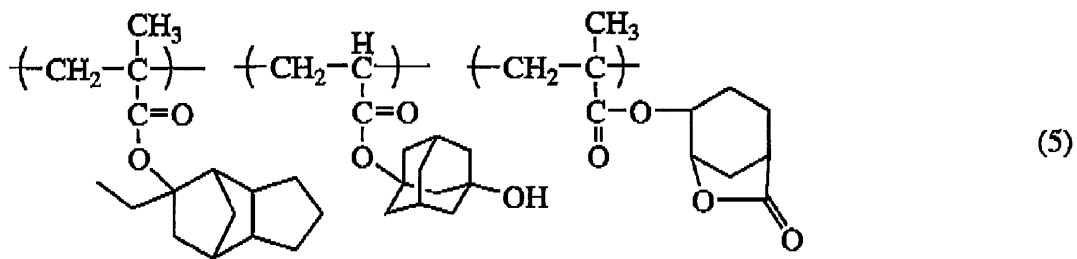
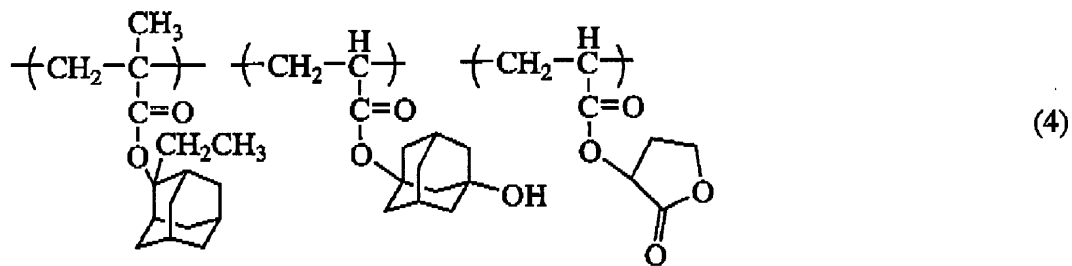
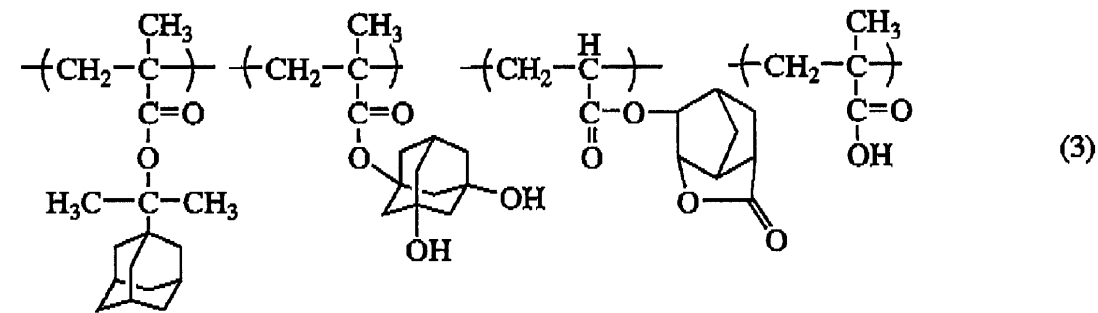
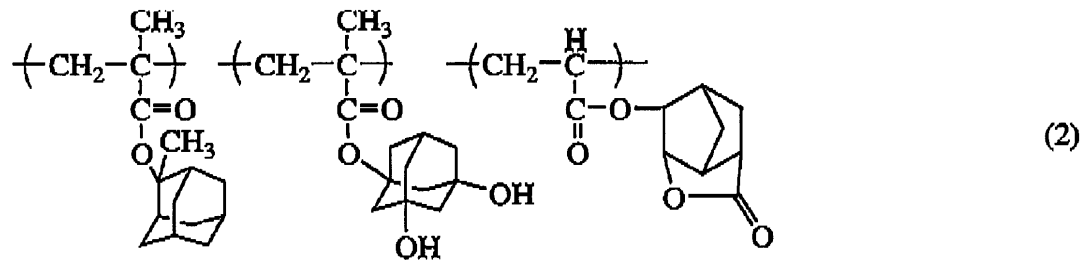
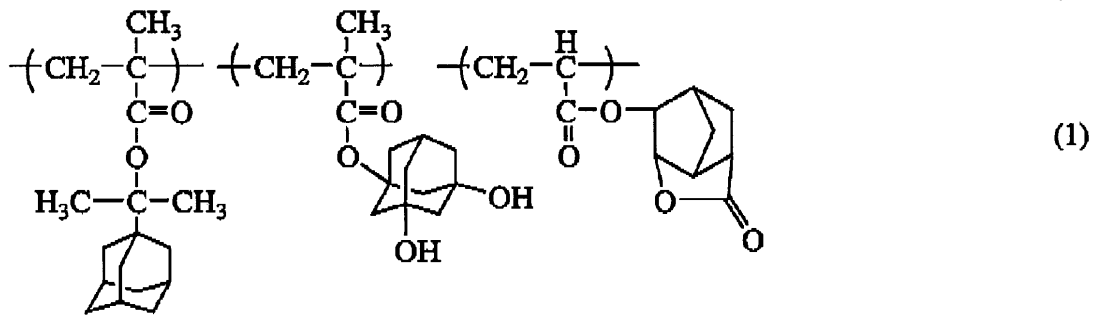
【0181】

【化54】

10

20

30



【 0 1 8 2 】

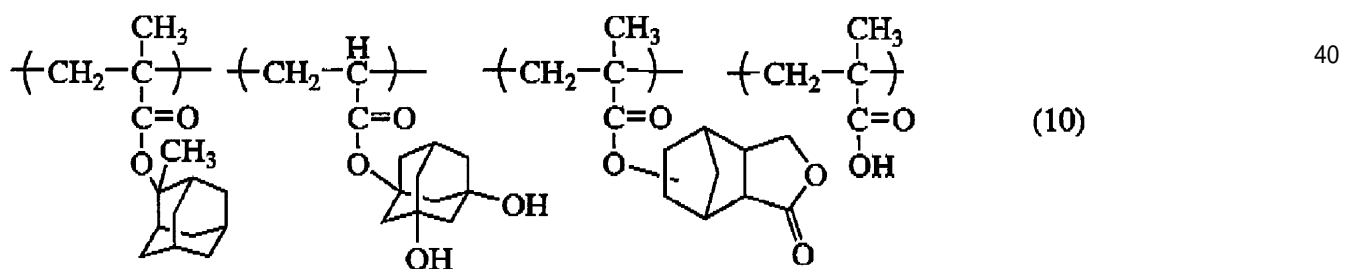
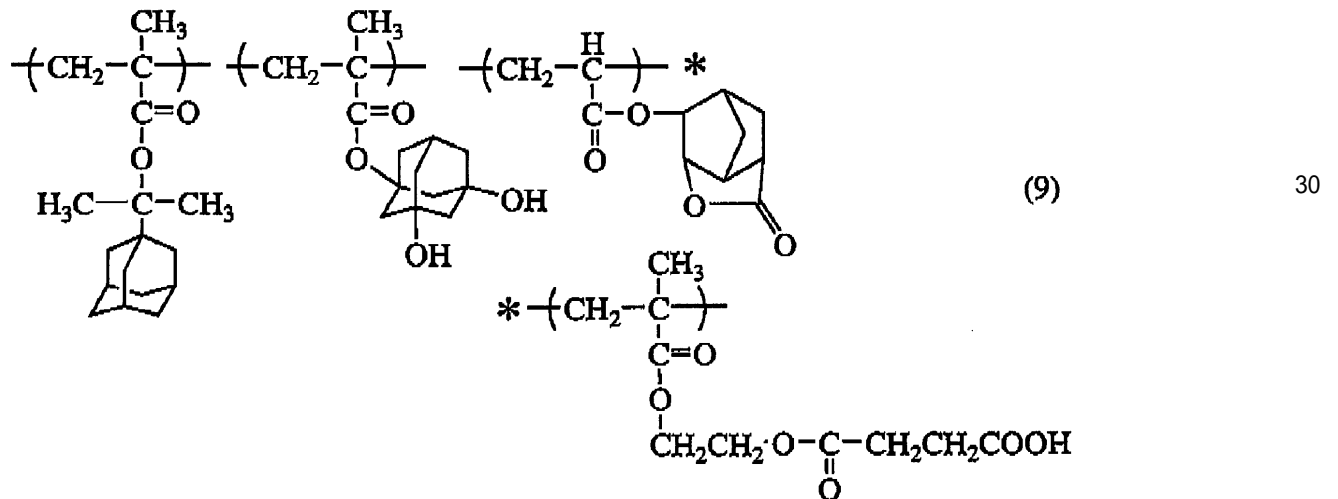
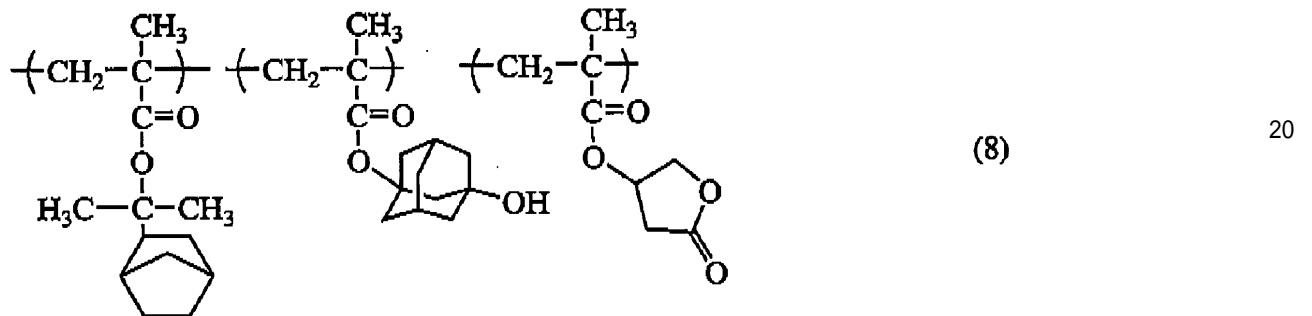
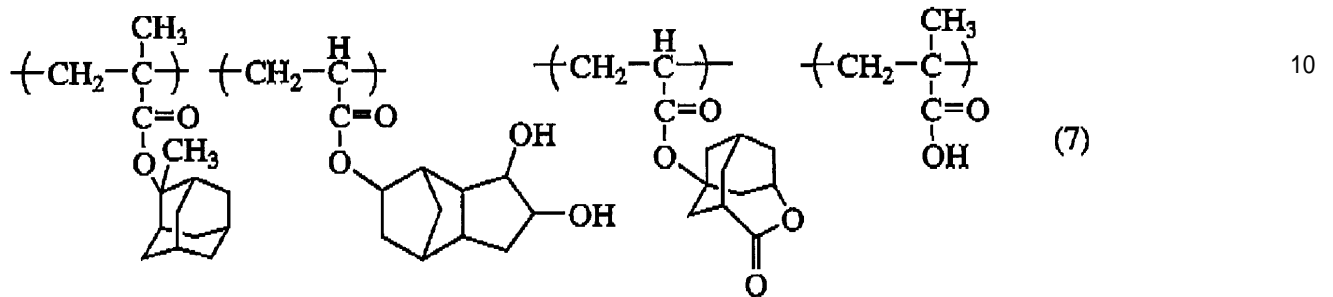
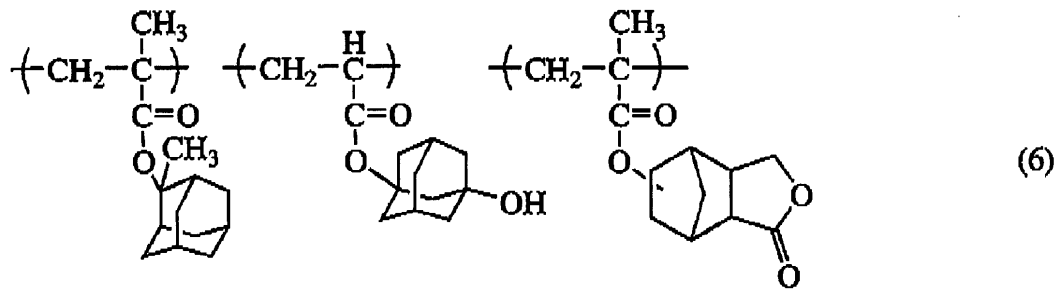
【 化 5 5 】

10

20

30

40



【 0 1 8 3 】

( 2 ) 樹脂 ( 2 - 1 ) の合成

t - ブチルメタクリレート、3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチルアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを 40 / 20 / 40 (モル比) の割合で仕込み、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 = 60 / 40 に溶解し、固形分濃度 22 質量% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬工業(株)製 V-601 を 6 mol 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80 に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル = 60 / 40 (質量比) の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル = 9 / 1 (質量比) の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(1) を回収した。

<sup>13</sup>C NMR から求めたポリマー組成比(モル比)は a / b / c = 41 / 20 / 39 あった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 9900、分散度は 1.8 であった。 10

以下、合成例(1)と同様の方法で樹脂(2-2) ~ (2-10) を合成した。

【0184】

【表2】

表2

樹脂	組成比(モル比)				重量平均分子量	分散度
	a	b	c	d		
2-2	61	11	28		8300	1.7
2-3	55	17	28		8900	1.7
2-4	53	12	35		10300	1.8
2-5	32	21	36	11	9500	1.7
2-6	56	15	29		10100	1.7
2-7	62	7	31		9100	1.6
2-8	58	13	29		10900	1.7
2-9	59	13	28		9800	1.6
2-10	51	12	21	16	11300	1.7

20

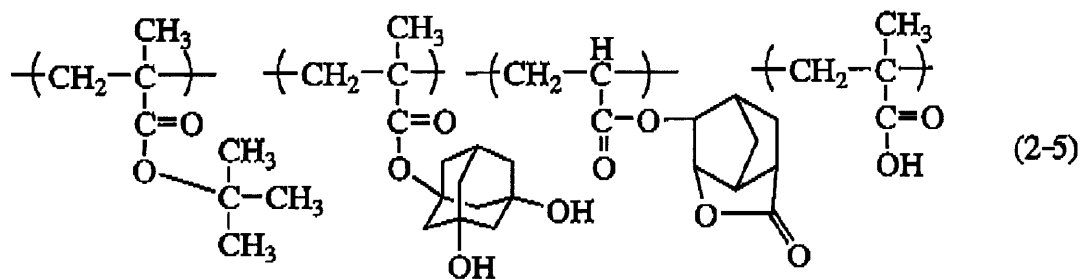
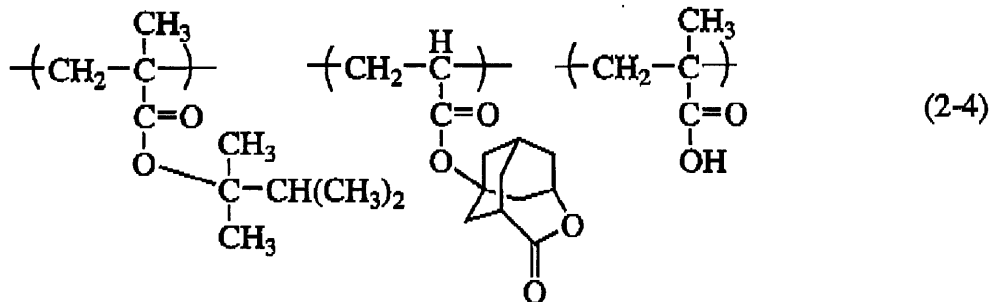
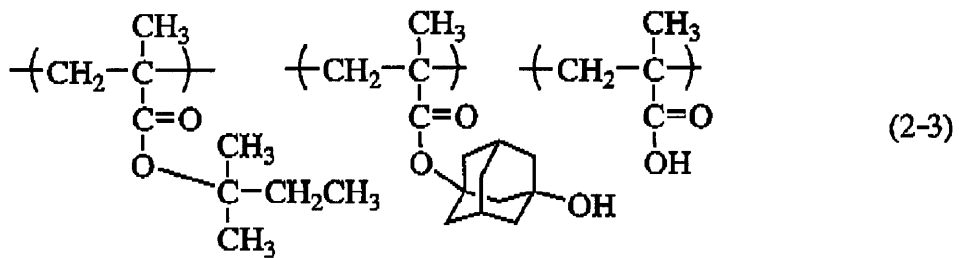
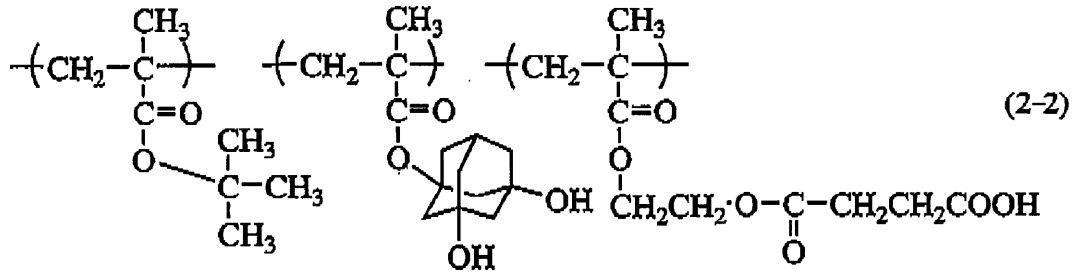
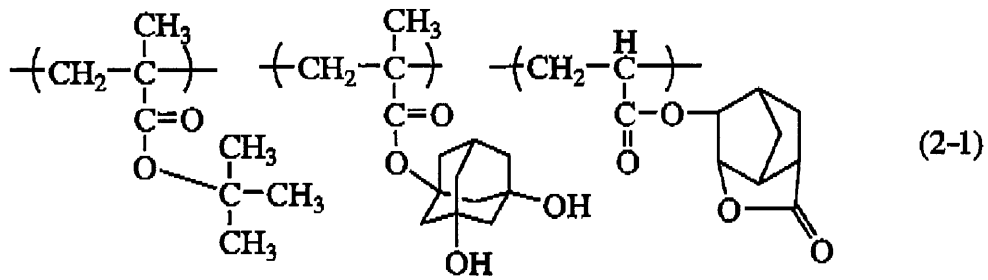
【0185】

また、以下に上記樹脂(2-1) ~ (2-10) の構造を示す。

30

【0186】

【化56】



【 0 1 8 7 】

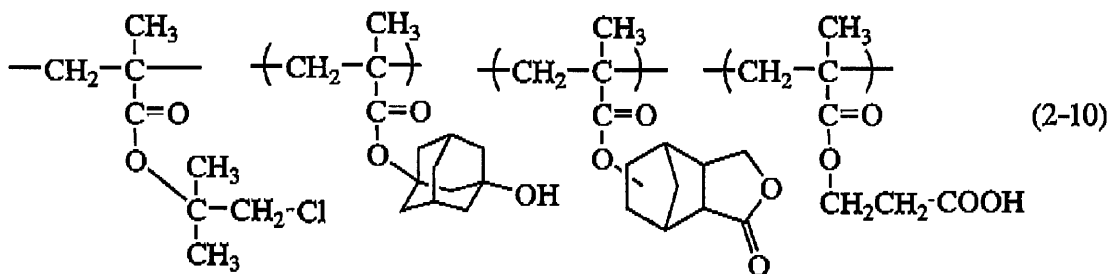
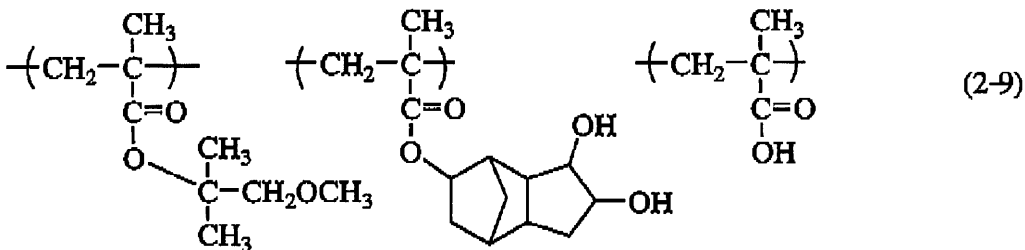
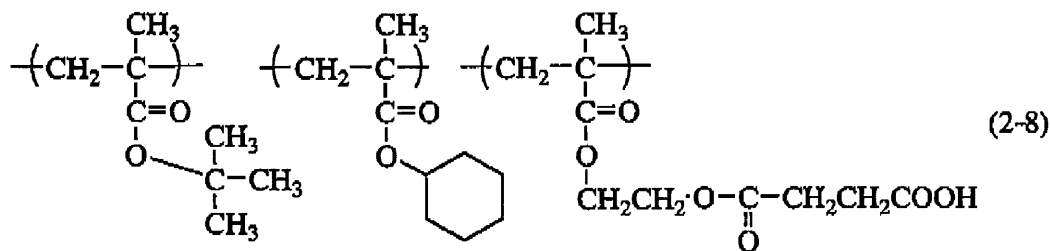
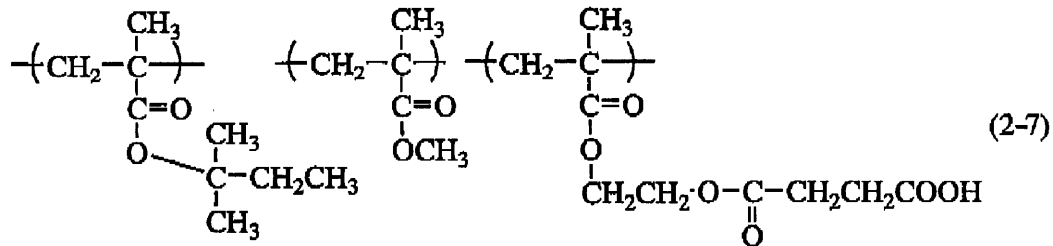
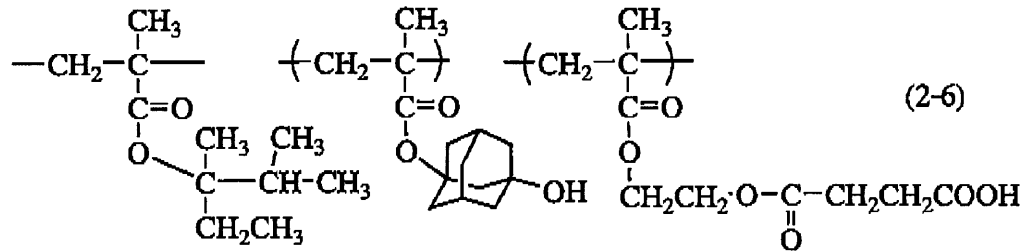
【 化 5 7 】

10

20

30

40



【0188】

実施例1～14及び比較例1～3

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

表3に示したように上記合成例で合成した樹脂(表3中に示した量)、

光酸発生剤(表3中に示した量)、

有機塩基性化合物(4mg)、

界面活性剤(10mg)

を配合し、固形分11質量%となるように表3に示した溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～14と比較例1～3のポジ型レジスト組成物を調製した。尚、表3における各成分について複数使用の際の比率は質量比である。

【0189】

10

20

30

40

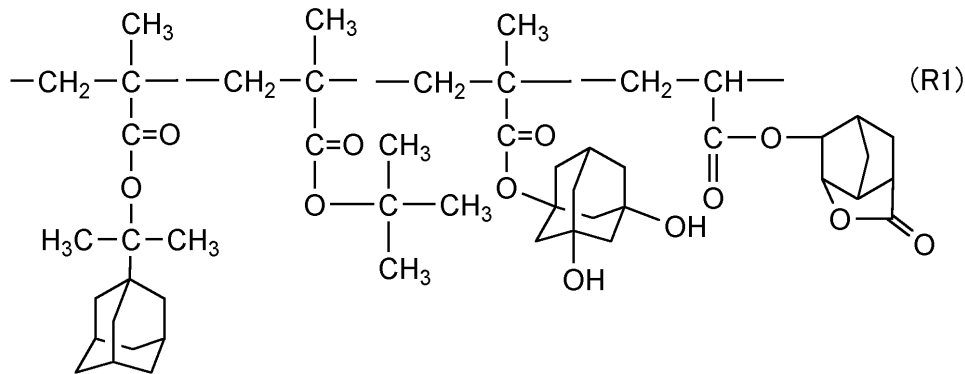
50



尚、比較例 1 に使用した樹脂 R 1 は、特開 2 0 0 3 - 1 0 7 7 1 0 号の合成例 ( 1 ) に従い合成した樹脂 ( 1 ) である。下記繰り返し単位のモル比率は、繰り返し単位の左から順に、3 0 / 1 2 / 1 9 / 3 9、重量平均分子量は 1 1 6 0 0 である。

【 0 1 9 0 】

【 化 5 8 】



10

【 0 1 9 1 】

表 3 における各成分についての記号は以下のとおりである。

〔界面活性剤〕

- 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)
- 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)
- 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)
- 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
- 5 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

20

を表す。

【 0 1 9 2 】

〔塩基性化合物〕

- 1 : N , N - ジヒドロキシエチルアニリン
- 2 : N , N - ジブチルアニリン
- 3 : トリオクチルアミン
- 4 : トリフェニルイミダゾール
- 5 : アンチピリン
- 6 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン
- 7 : 1 , 5 - ジアザビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] - 5 - ノネン ( D B N )

30

を表す。

〔溶剤〕

- S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル
- S 3 : シクロヘキサノン

【 0 1 9 3 】

40

(評価試験)

初めに Brewer Science 社製 A R C - 2 9 をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 8 5 n m 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、表 3 に示す温度 ( S B ) で 9 0 秒間乾燥、3 0 0 n m のポジ型フォトレジスト膜を作成し、それに A r F エキシマレーザー ( 波長 1 9 3 n m 、 N A = 0 . 6 の I S I 社製 A r F ステッパー ) で 1 / 2 ピッチのコンタクトホールパターンにより露光量と焦点を変化させながら露光した。

露光後の加熱処理を表 3 に示す温度 ( P E B ) で 9 0 秒間行い、2 . 3 8 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

50

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

【0194】

〔露光マージン〕

マスクサイズ180nm(360nmピッチ)のコンタクトホールパターンが150nmに再現する露光量を最適露光量( $E_0$ )とし、 $150\text{nm} \pm 10\%$ の線幅を再現する最高露光量を $E_1$ とし、最低露光量を $E_2$ としたとき、露光マージン(%)は以下の式で表される。

$$|(E_1 - E_2) / E_0| \times 100$$

【0195】

〔デフォーカスラチチュード(DOF)〕

デフォーカスラチチュードは、150nmのコンタクトホールマスクパターンの寸法が $\pm 10\%$ の範囲で許容できるフォーカスの幅( $\mu\text{m}$ )で表した。

【0196】

〔PEB温度依存性〕

マスクサイズ150nmの孤立コンタクトホールを130nmに再現する露光量にて、マスクサイズ150nmの孤立コンタクトホールパターンの露光を行い、露光後加熱(PEB)を表3に示した温度に対して、+2及び-2の二つの温度(例えば、表3に示されたPEB温度が100の場合、98と102)にて行い、各々得られたコンタクトホールパターンを測長し、それらの径 $L_1$ 及び $L_2$ を求めた。PEB温度依存性をPEB温度変化1あたりの径の変動と定義し、下記の式により算出した。

$$\text{PEB温度依存性}(\text{nm}/) = |L_1 - L_2| / 4$$

【0197】

【表3】

表3

実施例	組 成						条件 SB/PEB °C/°C	評 価		
	樹脂 A1	樹脂 A2	酸発生剤	塩基 性化 合物	界面 活性 剤	溶剤		露光マ ージン (%)	DOF	PEB 温度 依存性
1	1 (1.5g)	2-2 (0.5g)	z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	10	0.55	4.2
2	1 (1.4g)	2-6 (0.6g)	z41 (50mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	11	0.6	4.3
3	2 (1.1g)	2-1 (0.9g)	z33 (48mg)	2	5	S1/S2 =60/40	130/130	9.5	0.5	4.3
4	3 (1.6g)	2-2 (0.4g)	z33/z46 (25/70mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	12	0.6	2.5
5	3 (1.3g)	2-4 (0.7g)	z41 (55mg)	1	5	S1/S2 =60/40	115/120	11.5	0.6	2.8
6	3 (1.5g)	2-8 (0.5g)	z14 (56mg)	3	5	S1/S2 =60/40	115/120	12	0.6	2.6
7	4 (1.6g)	2-3 (0.4g)	z3 (60mg)	4	1	S1/S2 =60/40	115/115	10.5	0.55	4.4
8	5 (1.3g)	2-6 (0.7g)	z2 (50mg)	5	2	S1/S3 =60/40	130/130	10	0.55	4.5
9	6 (1.2g)	2-5 (0.8g)	z46/z5 (120/10mg)	6	3	S1/S3 =60/40	130/130	9.5	0.5	4.4
10	7 (1.4g)	2-7 (0.6g)	z6 (60mg)	2	5	S1/S2 =60/40	130/130	10.5	0.55	4.5
11	8 (1.5g)	2-9 (0.5g)	z28/z33 (30/30mg)	2	1	S1/S2 =60/40	120/120	11	0.55	4.2
12	9 (1.6g)	2-1 (0.4g)	z41/z46 (25/95mg)	2	1	S1/S2 =60/40	115/115	11.5	0.6	3.5
13	9 (1.5g)	2-5 (0.5g)	z41 (55mg)	2	5	S1/S3 =60/40	115/115	11.5	0.6	3.4
14	10 (1.6g)	2-10 (0.4g)	z33 (52mg)	7	4	S1	130/130	10	0.55	4.3
比較例										
1	R1 (2g)		z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/115	8	0.2	8.5
2	1 (2g)		z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	115/120	8.5	0.35	10.5
3		2-1 (2g)	z46 (125mg)	2	5	S1/S2 =60/40	130/130	6	0.1	5.6

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 8 】

表 3 の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、露光ラチチュードが広く、P E B 温度依存性が少なく、デフォーカスラチチュードが広く諸性能に優れていることが判る。

## 【 0 1 9 9 】

## 【 発明の効果 】

本発明は、露光ラチチュードが広く、P E B 温度依存性が少なく、デフォーカスラチチュードが広いポジ型レジスト組成物を提供することができる。この本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に A r F エキシマレーザー光を使用するマイクロファブ리케이션に好適に使用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 西山 文之

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 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

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB16 AC04 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14 CB41  
4J100 AL03Q AL04Q AL08P AL08Q AL08R AL08S AL08T BA03R BA04Q BA11S  
BA11T BB01Q BC04P BC07P BC09P BC09R BC12P BC53S BC53T CA05  
CA06 JA38