

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982228号  
(P4982228)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

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

請求項の数 15 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2007-94783 (P2007-94783)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成19年3月30日(2007.3.30)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2008-250229 (P2008-250229A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成20年10月16日(2008.10.16)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成21年9月7日(2009.9.7)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(74) 代理人	100177105
			弁理士 木村 伸也
		(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
		(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

最終頁に続く

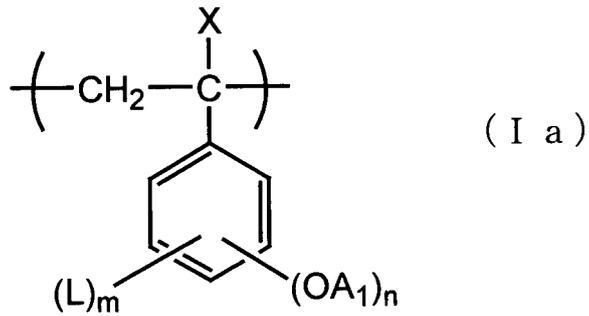
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I a)で表される繰り返し単位及び/又は一般式(II a)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が増大する樹脂(B 1)、一般式(II b)で表される繰り返し単位と、一般式(III)で表され、且つ芳香環構造を少なくとも2個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が増大する樹脂(B 2)、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(A)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化 1 0 1】



10

一般式 ( I a ) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>1</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>1</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>1</sub> は、同じでも異なってもよい。

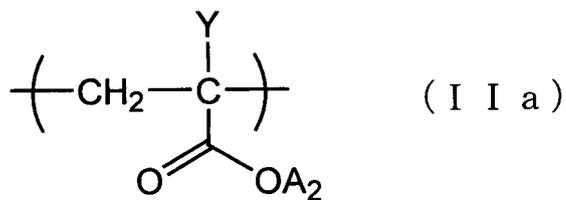
L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

20

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を表す。

## 【化 1 0 2】



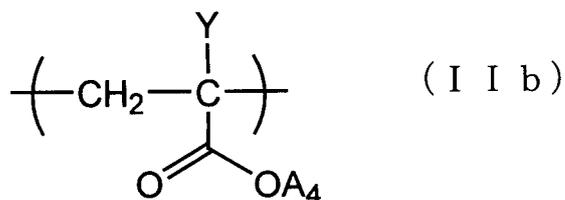
30

一般式 ( I I a ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す。

## 【化 1 0 3】



40

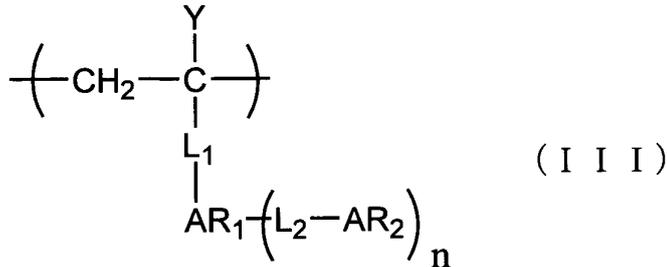
一般式 ( I I b ) に於いて、

50

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>4</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。

【化 1 0 4】



10

一般式 ( I I I ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

L<sub>1</sub> は、単結合、アリーレン基、アラルキレン基、カルボニル基、エステル基、イミノ基若しくはエーテル基又はこれらの少なくとも 2 種類が組み合わされた 2 価の連結基を表す。

20

A R<sub>1</sub> は、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表す。

L<sub>2</sub> は、単結合、カルボニル基、エステル基、イミノ基、エーテル基、アルキレン基若しくはアラルキレン基又はこれらの少なくとも 2 種類が組み合わされた 2 価の連結基を表す。L<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個の L<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

A R<sub>2</sub> は、フェニル基又はナフチル基を表す。A R<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個の A R<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

n は、0 ~ 2 の整数を表す。

【請求項 2】

上記一般式 ( I I I ) に於いて、L<sub>2</sub> が、エステル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

30

【請求項 3】

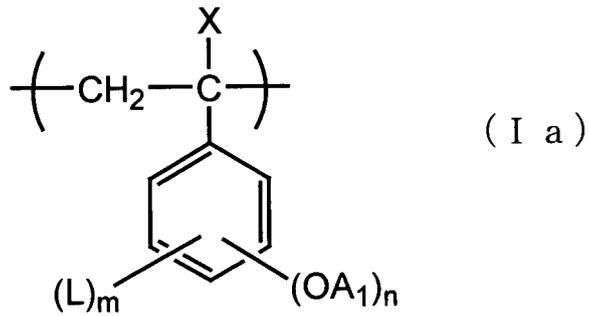
上記一般式 ( I I I ) に於いて、L<sub>2</sub> が、単結合であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

下記一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂 ( B 1 )、一般式 ( I b ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I b ) で表される繰り返し単位と、一般式 ( I I I ' ) で表され、且つ芳香環構造を少なくとも 2 個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂 ( B 2 )、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

40

【化 1 0 5】



10

一般式 ( I a ) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>1</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>1</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>1</sub> は、同じでも異なってもよい。

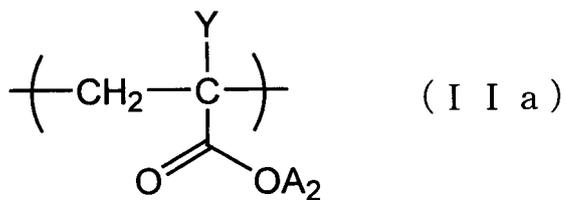
L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

20

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を表す。

【化 1 0 6】



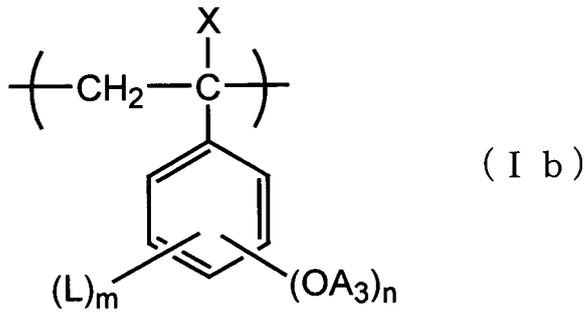
30

一般式 ( I I a ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す。

【化 1 0 7】



10

一般式 (I b) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>3</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>3</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>3</sub> は、同じでも異なってもよい。

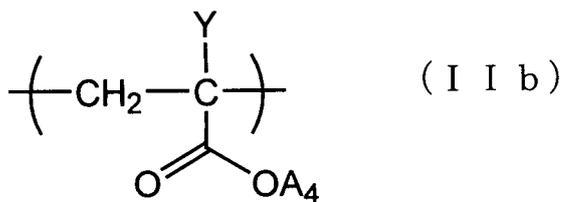
L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

20

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を示す。

【化 1 0 8】



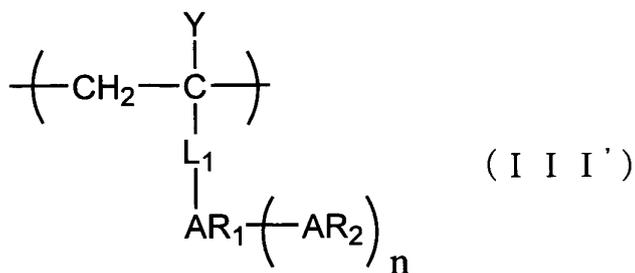
30

一般式 (I I b) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>4</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。

【化 1 0 9】



40

50

一般式 ( I I I ' ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

L<sub>1</sub> は、単結合、アリーレン基、アラルキレン基、カルボニル基、エステル基、イミノ基若しくはエーテル基又はこれらの少なくとも 2 種類が組み合わされた 2 価の連結基を表す。

A R<sub>1</sub> は、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表す。

A R<sub>2</sub> は、フェニル基又はナフチル基を表す。A R<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個の A R<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

n は、1 又は 2 を表す。

10

【請求項 5】

上記一般式 ( I I b ) に於いて、A<sub>4</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す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。

【請求項 6】

樹脂 ( B 1 ) が、一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

樹脂 ( B 1 ) / 樹脂 ( B 2 ) の質量比が 9 5 / 5 ~ 6 0 / 4 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

樹脂 ( B 1 ) の分子量分散度が、1 . 0 ~ 1 . 3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項 9】

樹脂 ( B 2 ) の分子量分散度が、1 . 0 ~ 1 . 3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

樹脂 ( B 1 ) の重量平均分子量が、樹脂 ( B 2 ) の重量平均分子量よりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

樹脂 ( B 2 ) の重量平均分子量が、5 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

30

【請求項 12】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) として、トリアリールスルホニウム塩、オキシムスルホナート化合物及びジアゾジスルホン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 2 種類を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 13】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) として、ビス ( アルキルスルホニル ) アミドアニオン又はトリス ( アルキルスルホニル ) メチドアニオンを有するスルホニウム塩を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

【請求項 14】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により形成される、レジスト膜。

【請求項 15】

請求項 1 4 に記載のレジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

50

本発明は、超L S I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パ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及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくは、K r Fエキシマレーザー光、電子線、E U V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及びそれを用いたパターン形成方法に関するものであり、K r Fエキシマレーザー光、電子線、E U V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。

【背景技術】

【0002】

従来、I CやL S Iなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィー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ようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにK r F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。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、あるいはE U V光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

10

【0003】

K r Fエキシマレーザー光を用いるイオン注入工程に用いるリソグラフィーに於いては、超微細領域での、高解像性、現像欠陥数、疎密バイアス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。

20

【0004】

これらイオン注入工程に用いるリソグラフィープロセスに適したレジストとしては、高反射基板上でのレジストパターン形状制御の観点から、レジスト膜の光透過性を調整した化学増幅型レジストが有効とされており、特許文献1～5に示されている様にポジ型レジストにおいては主成分として、アリカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアリ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）、酸発生剤、光透過性を調整するための色素からなる化学増幅型レジスト組成物が提案されている。

光透過性を調整するための色素は、フェノール性酸分解性樹脂に連結されている場合も知られている。ここで光透過性を調整するための色素としては、アントラセン構造、ベンゼンカルボン酸構造、ナフタレンカルボン酸構造、チオフェン構造等が知られている。

30

【0005】

しかしながら、これらのいかなる組合せにおいても、超微細領域での、高解像性、現像欠陥数、疎密バイアスは満足できていないのが現状である。

【0006】

【特許文献1】特開平7-84364号公報

【特許文献2】特開平7-316268号公報

【特許文献3】特開平7-319155号公報

【特許文献4】特開平10-186647号公報

【特許文献5】特開2006-328241号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、活性光線又は放射線、特に、K r Fエキシマレーザー光、電子線あるいはE U V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、超微細領域での、特に、反射防止膜(B A R C)を使用しないイオン注入工程においても、高解像性、現像欠陥数、疎密バイアスを満足す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】

【0008】

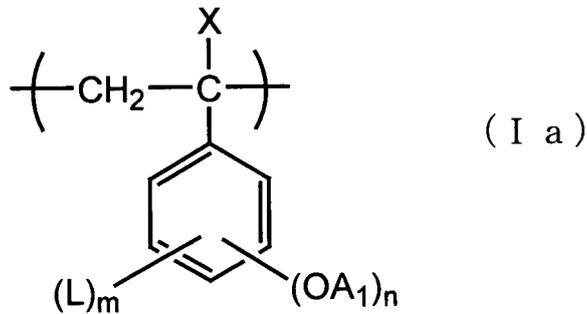
50

本発明は、下記構成によって達成される。

[ 1 ]

下記一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂 ( B 1 )、一般式 ( I I b ) で表される繰り返し単位と、一般式 ( I I I ) で表され、且つ芳香環構造を少なくとも 2 個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂 ( B 2 )、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1 1 0】



一般式 ( I a ) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

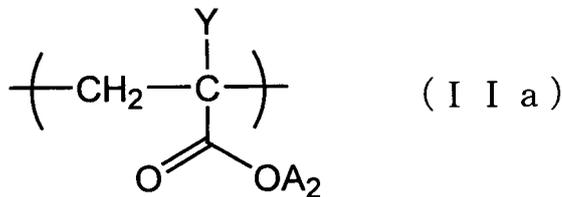
A<sub>1</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>1</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>1</sub> は、同じでも異なってもよい。

L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を表す。

【化 1 1 1】



一般式 ( I I a ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す。

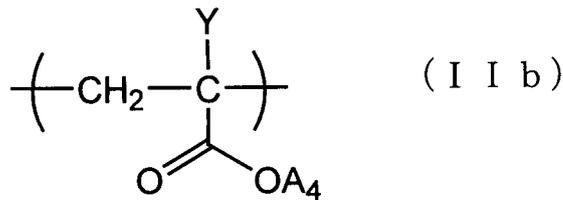
10

20

30

40

## 【化 1 1 2】



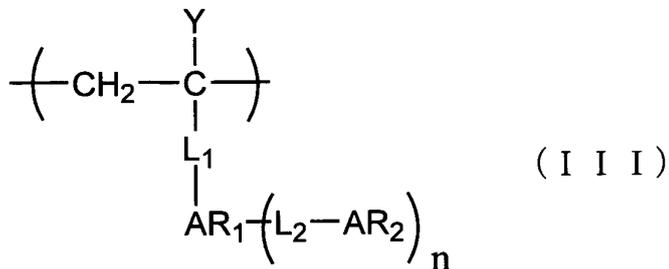
10

一般式 ( I I b ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>4</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。

## 【化 1 1 3】



20

一般式 ( I I I ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

L<sub>1</sub> は、単結合、アリーレン基、アラルキレン基、カルボニル基、エステル基、イミノ基若しくはエーテル基又はこれらの少なくとも 2 種類が組み合わされた 2 価の連結基を表す。

AR<sub>1</sub> は、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表す。

L<sub>2</sub> は、単結合、カルボニル基、エステル基、イミノ基、エーテル基、アルキレン基若しくはアラルキレン基又はこれらの少なくとも 2 種類が組み合わされた 2 価の連結基を表す。L<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個の L<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

AR<sub>2</sub> は、フェニル基又はナフチル基を表す。AR<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個の AR<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

n は、0 ~ 2 の整数を表す。

## 〔 2 〕

上記一般式 ( I I I ) に於いて、L<sub>2</sub> が、エステル基であることを特徴とする上記〔 1 〕に記載のポジ型レジスト組成物。

## 〔 3 〕

上記一般式 ( I I I ) に於いて、L<sub>2</sub> が、単結合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。

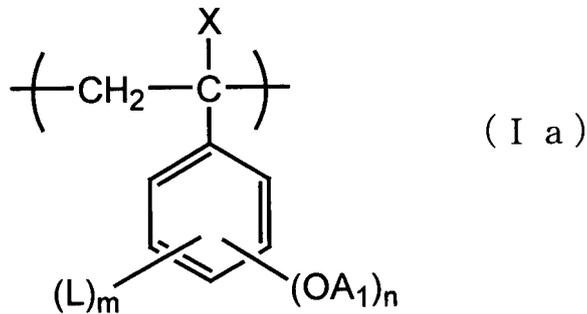
## 〔 4 〕

下記一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂 (

50

B 1)、一般式 ( I b ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I b ) で表される繰り返し単位と、一般式 ( I I I ' ) で表され、且つ芳香環構造を少なくとも 2 個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂 ( B 2 )、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1 1 4】



10

一般式 ( I a ) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

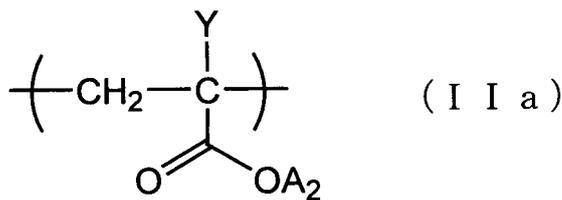
A<sub>1</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>1</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>1</sub> は、同じでも異なってもよい。

L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を表す。

【化 1 1 5】



30

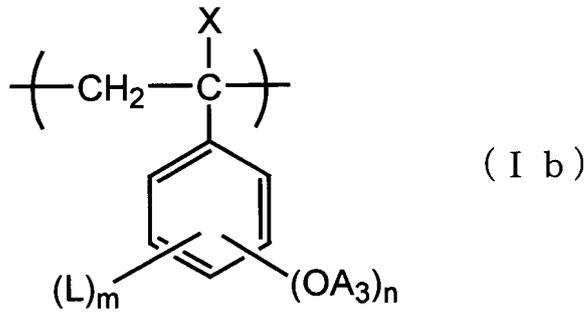
一般式 ( I I a ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す。

40

【化 1 1 6】



10

一般式 ( I b ) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>3</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>3</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>3</sub> は、同じでも異なってもよい。

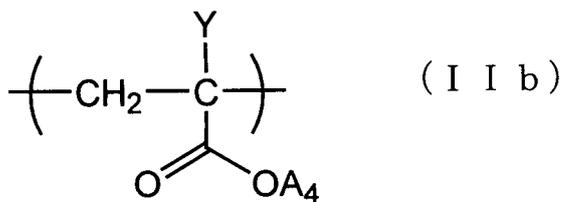
L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

20

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を示す。

【化 1 1 7】



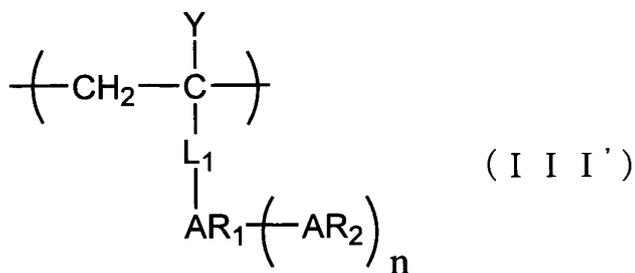
30

一般式 ( I I b ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>4</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。

【化 1 1 8】



40

50

一般式 ( I I I ' ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

L<sub>1</sub> は、単結合、アリーレン基、アラルキレン基、カルボニル基、エステル基、イミノ基若しくはエーテル基又はこれらの少なくとも 2 種類が組み合わされた 2 価の連結基を表す。

A R<sub>1</sub> は、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表す。

A R<sub>2</sub> は、フェニル基又はナフチル基を表す。A R<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個の A R<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

n は、1 又は 2 を表す。

10

[ 5 ]

上記一般式 ( I I b ) に於いて、A<sub>4</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す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。

[ 6 ]

樹脂 ( B 1 ) が、一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位を有する樹脂であ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。

[ 7 ]

樹脂 ( B 1 ) / 樹脂 ( B 2 ) の質量比が 9 5 / 5 ~ 6 0 / 4 0 であ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。

20

[ 8 ]

樹脂 ( B 1 ) の分子量分散度が、1 . 0 ~ 1 . 3 であ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。

[ 9 ]

樹脂 ( B 2 ) の分子量分散度が、1 . 0 ~ 1 . 3 であることを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[ 1 0 ]

樹脂 ( B 1 ) の重量平均分子量が、樹脂 ( B 2 ) の重量平均分子量よりも大きいことを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[ 1 1 ]

樹脂 ( B 2 ) の重量平均分子量が、5 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 であることを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

30

[ 1 2 ]

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) として、トリアリールスルホニウム塩、オキシムスルホナート化合物及びジアゾジスルホン化合物から選ばれる少なくとも 2 種類を含有することを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[ 1 3 ]

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) として、ビス ( アルキルスルホニル ) アミドアニオン又はトリス ( アルキルスルホニル ) メチドアニオンを有するスルホニウム塩を含有することを特徴とする上記 [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

[ 1 4 ]

上記 [ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により形成される、レジスト膜。

[ 1 5 ]

上記 [ 1 4 ] に記載のレジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

本発明は上記 [ 1 ] ~ [ 1 5 ] の構成を有するものであるが、以下その他についても参考のため記載した。

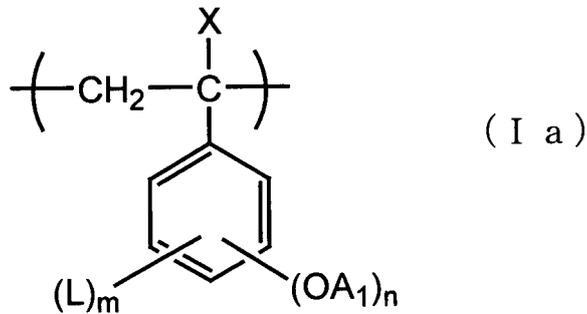
[ 0 0 0 9 ]

50

(1) 下記一般式(I a)で表される繰り返し単位及び/又は一般式(II a)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂(B 1)、一般式(I b)で表される繰り返し単位及び/又は一般式(II b)で表される繰り返し単位と、一般式(III)で表され、且つ芳香環構造を少なくとも2個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂(B 2)、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(A)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0010】

【化1】



10

20

【0011】

一般式(I a)に於いて、

Xは、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>1</sub>は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のA<sub>1</sub>は、同じでも異なってもよい。

Lは、1価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。Lが複数個ある場合に、複数個のLは、同じでも異なってもよい。

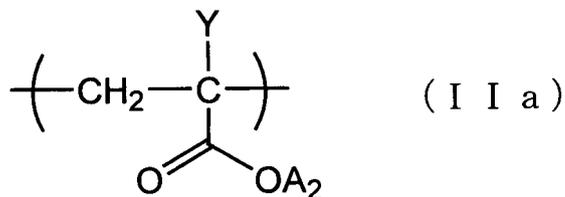
nは、1～3の整数を表す。

mは、0～2の整数を表す。

30

【0012】

【化2】



40

【0013】

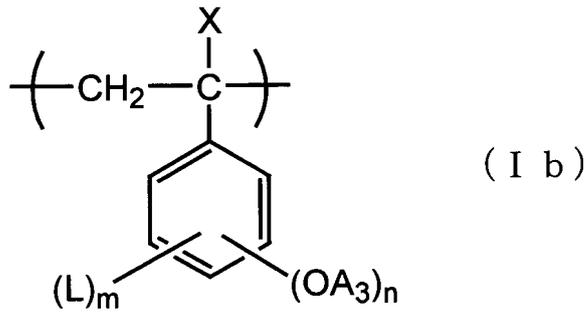
一般式(II a)に於いて、

Yは、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>2</sub>は、酸の作用により脱離する基を表す。

【0014】

## 【化3】



10

## 【0015】

一般式 (I b) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>3</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>3</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>3</sub> は、同じでも異なってもよい。

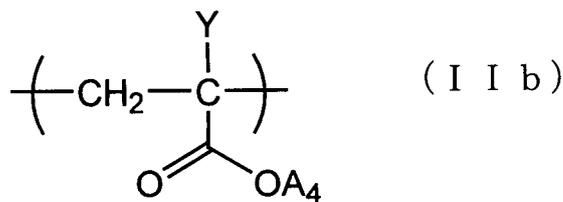
L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を示す。

## 【0016】

## 【化4】



30

## 【0017】

一般式 (I I b) に於いて、

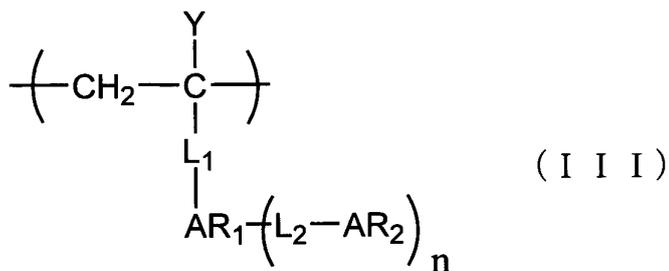
Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>4</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。

## 【0018】

40

## 【化5】



10

## 【0019】

一般式 ( I I I ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

L<sub>1</sub> は、単結合、アリーレン基、アラルキレン基、カルボニル基、エステル基、イミノ基若しくはエーテル基又はこれらの少なくとも2種類が組み合わされた2価の連結基を表す。

A R<sub>1</sub> は、フェニレン基又はナフチレン基を表す。

20

L<sub>2</sub> は、単結合、カルボニル基、エステル基、イミノ基、エーテル基、アルキレン基若しくはアラルキレン基又はこれらの少なくとも2種類が組み合わされた2価の連結基を表す。L<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個のL<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

A R<sub>2</sub> は、フェニル基又はナフチル基を表す。A R<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個のA R<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

n は、0 ~ 2 の整数を表す。

## 【0020】

( 2 ) 樹脂 ( B 1 ) の分子量分散度が、1 . 0 ~ 1 . 3 であることを特徴とする ( 1 ) に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0021】

30

( 3 ) 樹脂 ( B 2 ) の分子量分散度が、1 . 0 ~ 1 . 3 であることを特徴とする ( 1 ) 又は ( 2 ) に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0022】

( 4 ) 樹脂 ( B 1 ) の重量平均分子量が、樹脂 ( B 2 ) の重量平均分子量よりも大きいことを特徴とする ( 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 I I ) に於いて、L<sub>2</sub> が、単結合であることを特徴とする ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0024】

( 6 ) 樹脂 ( B 2 ) の重量平均分子量が、5 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 であることを特徴とする ( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

40

## 【0025】

( 7 ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) として、トリアリールスルホニウム塩、オキシムスルホナート化合物及びジアゾジスルホン化合物からなる群から選ばれる少なくとも2種類を含有することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 6 ) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0026】

( 8 ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ( A ) として、ビス ( アルキルスルホニル ) アミドアニオン又はトリス ( アルキルスルホニル ) メチドアニオンを有するスルホニウム塩を含有することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 6 ) のいずれかに記載のポ

50

ジ型レジスト組成物。

【0027】

(9) (1)~(8)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0028】

本発明により、電子線、KrFエキシマレーザー光、又はEUV光などの照射によるパターン形成に関して、超微細領域での、特に、反射防止膜(BARC)を使用しないイオン注入工程においても、高解像性、現像欠陥数、疎密バイアスを満足するポジ型レジスト組成物及びそれをを用いたパターン形成方法を提供できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明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。

【0030】

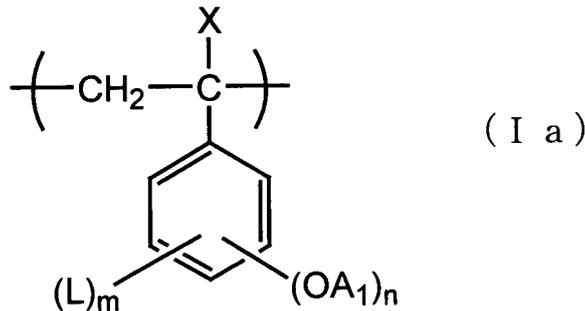
一般式(Ia)で表される繰り返し単位及び/又は一般式(IIa)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂(B1)

20

本発明のポジ型レジスト組成物は、下記一般式(Ia)で表される繰り返し単位及び/又は一般式(IIa)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する樹脂(B1)を含有する。

【0031】

【化6】



30

【0032】

40

一般式(Ia)に於いて、

Xは、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>1</sub>は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>1</sub>が複数個ある場合に、複数個のA<sub>1</sub>は、同じでも異なってもよい。

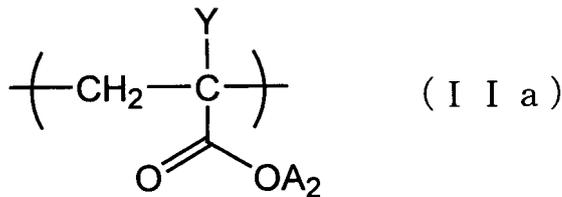
Lは、1価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。Lが複数個ある場合に、複数個のLは、同じでも異なってもよい。

nは、1~3の整数を表す。

mは、0~2の整数を表す。

【0033】

## 【化7】



10

## 【0034】

一般式 (I I a) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>2</sub> は、酸の作用により脱離する基を表す。

## 【0035】

一般式 (I a) に於いて、A<sub>1</sub> の酸の作用により脱離する基としては、具体的には t - ブチル基、t - アミル基等の 3 級アルキル基、t - ブトキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニルメチル基、- (C (L<sub>1a</sub>) (L<sub>2a</sub>))<sub>n</sub> - O - Z で表される様なアセタール基が挙げられる。

20

式中、L<sub>1a</sub> 及び L<sub>2a</sub> は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基を表す。Z は、アルキル基、シクロアルキル基若しくはアラルキル基又はこれらの少なくとも 2 つが結合して形成される 1 価の有機基を表す。Z と L<sub>1a</sub> は、互いに結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。n は、0 ~ 4 の整数を表す。

L<sub>1a</sub>、L<sub>2a</sub> 及び Z のアルキル基、シクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。

L<sub>1a</sub>、L<sub>2a</sub> 及び Z のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数 7 ~ 15 個のものを挙げる事ができる。

30

これらの基は、更に、置換基を有していてもよい。これらの基が有し得る置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基等が挙げられる。

Z と L<sub>1a</sub> が互いに結合して形成する 5 又は 6 員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

本発明において、Z は、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基であることが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。

## 【0036】

L の 1 価の有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基が挙げられる。

40

L の 1 価の有機基に於ける、アルキル基及びアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルキルチオ基中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

L の 1 価の有機基に於ける、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 3 ~ 20 個のシクロアルキル基が好ましい。

L の 1 価の有機基に於ける、アリール基及びアリーロキシ基、アリールチオ基中のア

50

リール基としては、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6～14のものが挙げられる。

Lの1価の有機基に於ける、アラルキル基及びアラルキルオキシ基、アラルキルチオ基中のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～15個のものを挙げる事ができる。

これらの基は更に置換基を有していても良い。更に有し得る好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられる。

10

#### 【0037】

前記一般式(IIa)に於ける、 $A_2$ の酸の作用により脱離する基は、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*-アミル基等の3級アルキル基、脂環若しくは芳香環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、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げる事ができる。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。

脂環構造の好ましいものとしては、一価の脂環基の表記として、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事ができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

20

#### 【0038】

これらの脂環構造を有する炭化水素基は、置換基を有していてもよい。これらにおける脂環が有してもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、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、イソプロピル基である。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個のものを挙げる事ができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げる事ができる。

30

#### 【0039】

脂環構造を有する酸の作用により脱離する基としては、下記一般式(pI)～一般式(pV)で表される基が好ましい。

#### 【0040】



数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

R<sub>11</sub> ~ R<sub>25</sub>における脂環式炭化水素基或いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、先に脂環構造として述べたものが挙げられる。

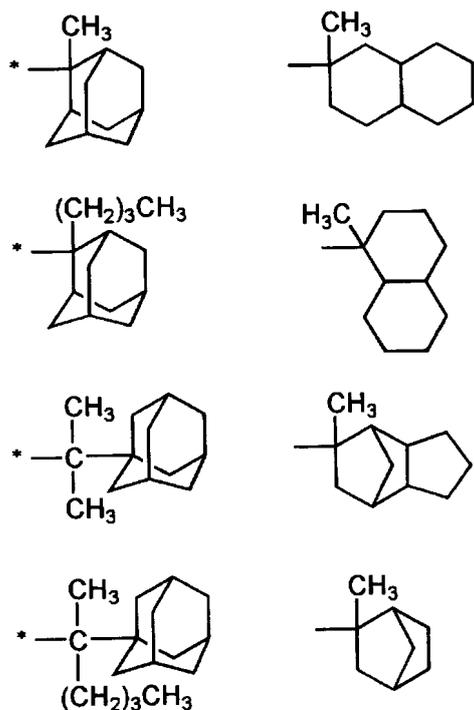
【 0 0 4 4 】

A<sub>2</sub>としての脂環構造を有する酸の作用により脱離する基の具体例を以下に挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

10

【化 9】



20

30

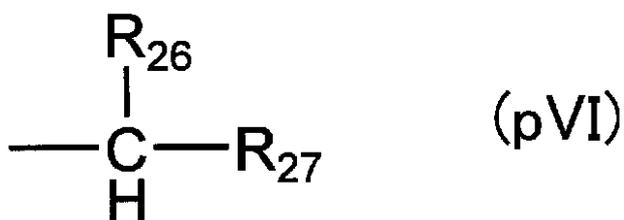
【 0 0 4 6 】

A<sub>2</sub>としての芳香環を有する酸の作用により脱離する基としては、下記一般式 ( p V I ) で表される基が好ましい。

【 0 0 4 7 】

【化 1 0】

40



50

## 【 0 0 4 8 】

一般式 ( p V I ) に於いて、  
 $R_{26}$  は、アルキル基を表す。  
 $R_{27}$  は、アリアル基を示す。

## 【 0 0 4 9 】

一般式 ( p V I )、 $R_{26}$  に於けるアルキル基は、 $R_{12} \sim R_{25}$  に於けるアルキル基と同様のものである。

$R_{27}$  のアリアル基は、炭素数 6 ~ 14 が好ましく、アルキル基、アラルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ等の置換基を有していてもよい。アリアル基としては、ベンゼン環またはナフタレン環を有するものが好ましい。

10

## 【 0 0 5 0 】

樹脂 ( B 1 ) は、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する基 ( 以下、「酸分解性基」ともいう ) を有する。

酸分解性基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等のアルカリ可溶性基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で保護された基を挙げることができる。

酸の作用により脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$  等を挙げることができる。

20

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$  と  $R_{37}$  とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

樹脂 ( B 1 ) に於ける、酸分解性基としては、一般式 ( I a ) に於ける  $-OA_1$  基又は一般式 ( I I a ) に於ける  $-C(=O)-A_2$  基であって、酸の作用により、 $A_1$  又は  $A_2$  が脱離し、結果として一般式 ( I a ) 又は ( I I a ) で表される繰り返し単位に水酸基、カルボキシル基を生じる基であってもよいし、その他の、酸の作用により分解し、繰り返し単位に結合している残基に、水酸基、カルボキシル基などのアルカリ可溶性基が生じる基であってもよい。

30

## 【 0 0 5 1 】

一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、THF、塩化メチレン等の溶媒中、ヒドロキシ置換スチレンモノマーとビニルエーテル化合物を、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジン塩等の酸性触媒存在下でアセタール化させること、または、二炭酸 t-ブチルを用いてトリエチルアミン、ピリジン、DBU等の塩基性触媒存在下で t-Boc 保護化する事により合成することができる。なお、市販のものを用いてもよい。

一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、THF、アセトン、塩化メチレン等の溶媒中、(メタ)アクリル酸クロリドとアルコール化合物を、トリエチルアミン、ピリジン、DBU等の塩基性触媒存在下でエステル化させることにより合成することができる。なお、市販のものを用いてもよい。

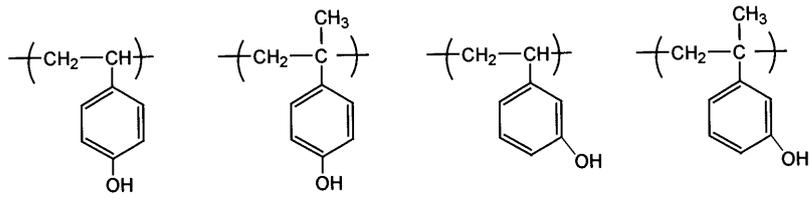
40

## 【 0 0 5 2 】

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

## 【 0 0 5 3 】

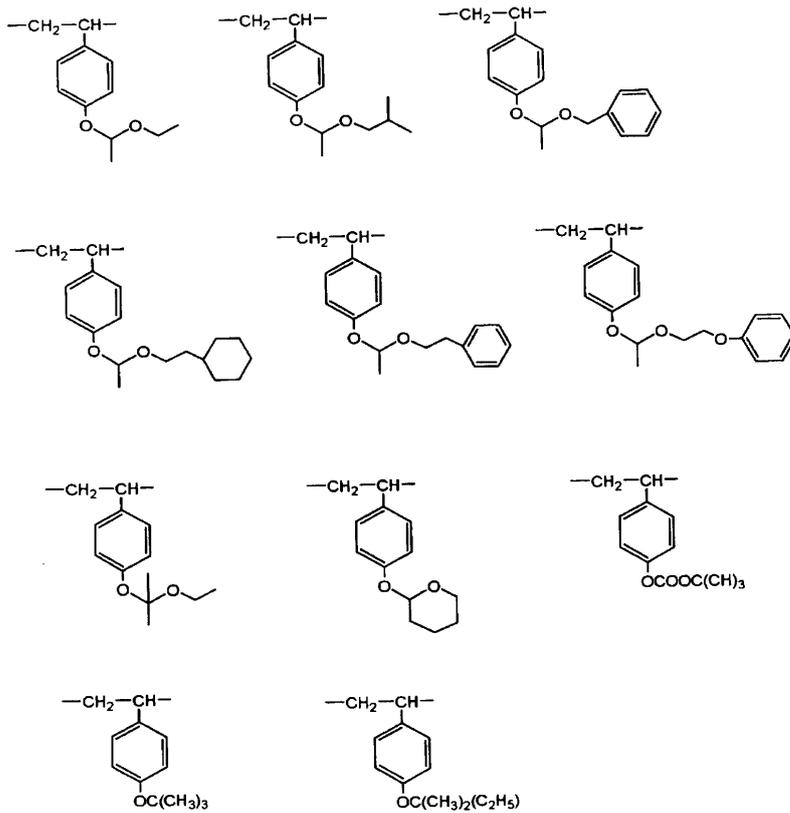
## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 5 4】

## 【化 1 2】

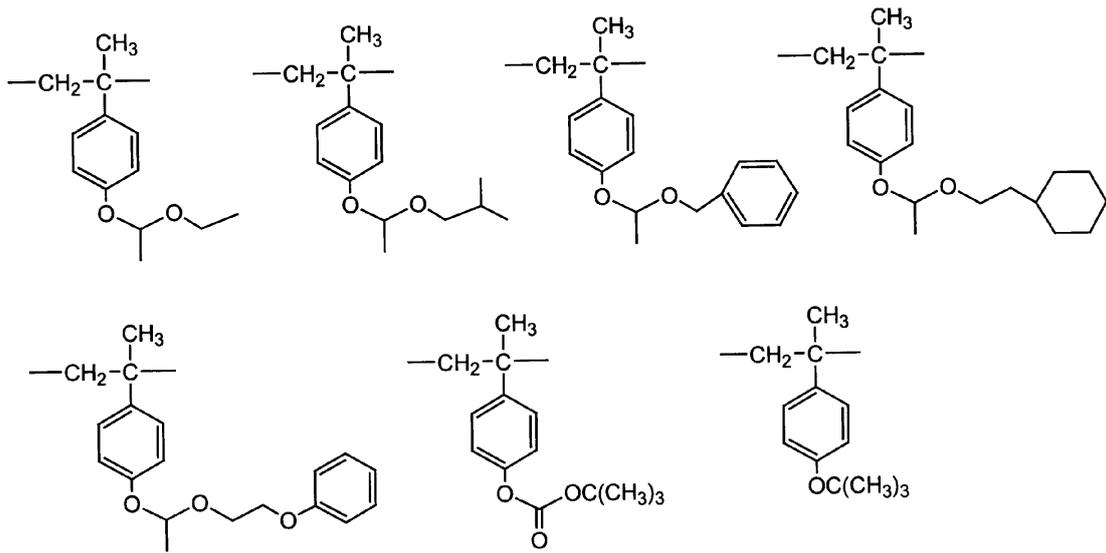


20

30

## 【 0 0 5 5】

## 【化 1 3】



10

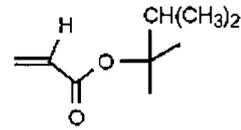
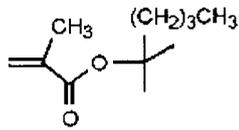
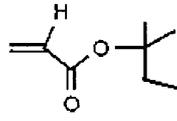
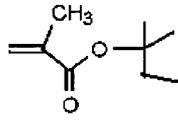
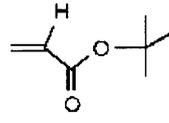
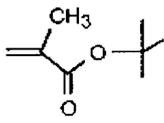
## 【0056】

以下に、一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位に相当する重合性単量体の具体例又は一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

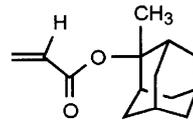
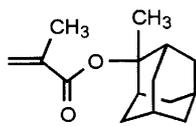
20

## 【0057】

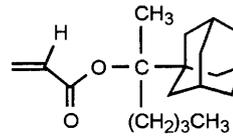
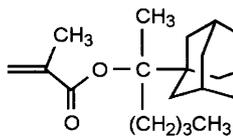
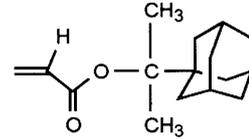
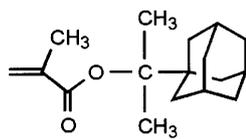
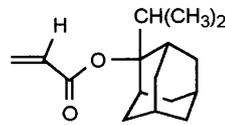
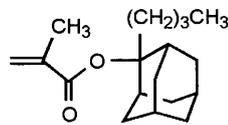
【化 1 4】



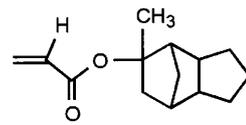
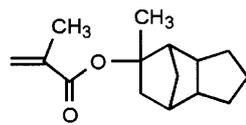
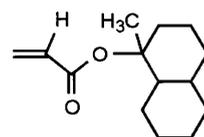
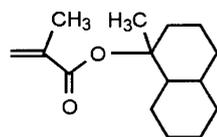
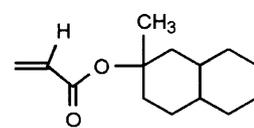
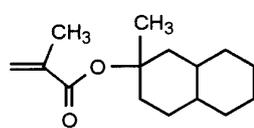
10



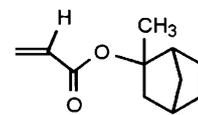
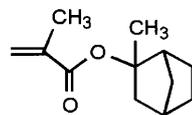
20



30

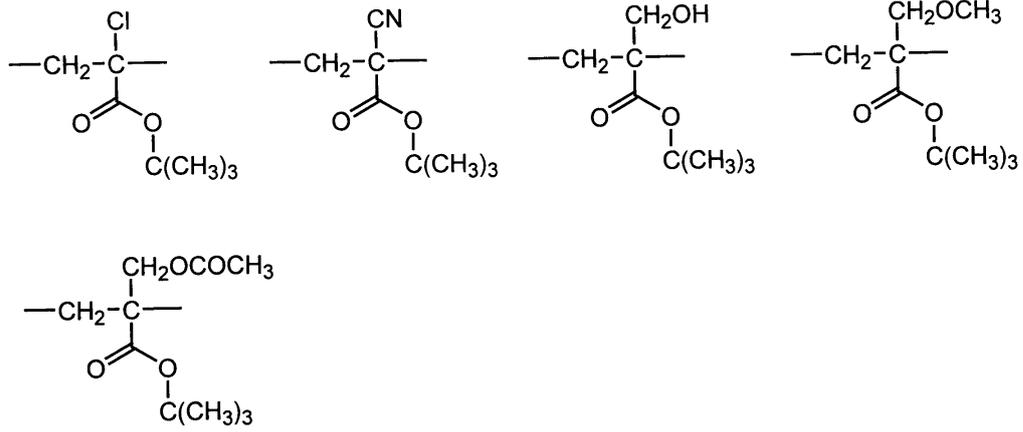


40



【 0 0 5 8 】

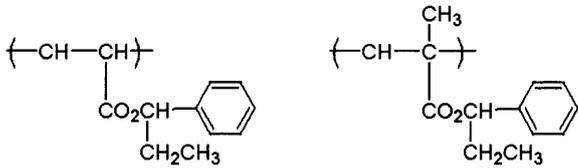
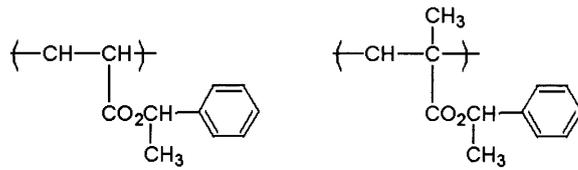
【化 1 5】



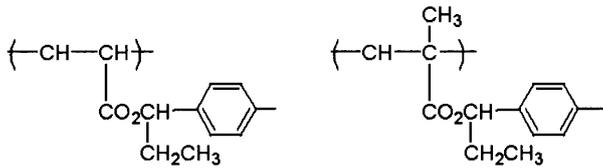
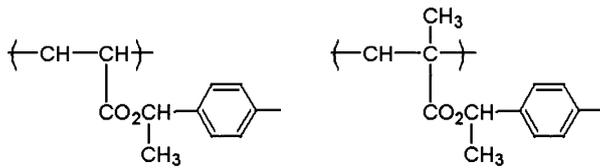
10

【 0 0 5 9 】

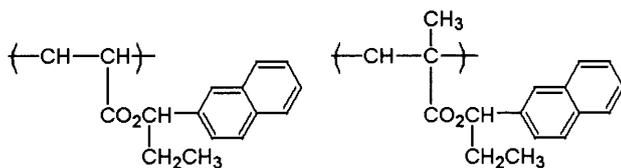
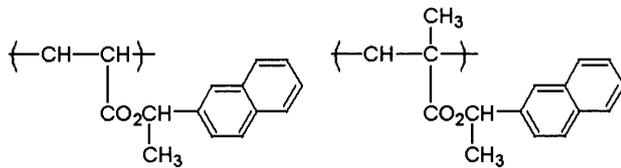
## 【化 1 6】



10



20



30

## 【0060】

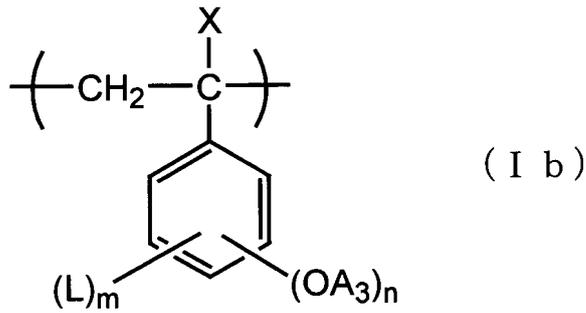
一般式 ( I b ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I b ) で表される繰り返し単位と、一般式 ( I I I ) で表され、且つ芳香環構造を少なくとも2個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が増大する樹脂 ( B 2 )

本発明のポジ型レジスト組成物は、下記一般式 ( I b ) で表される繰り返し単位及び / 又は一般式 ( I I b ) で表される繰り返し単位と、一般式 ( I I I ) で表され、且つ芳香環構造を少なくとも2個有する繰り返し単位とを有する、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が増大する樹脂 ( B 2 ) を含有する。

40

## 【0061】

【化 1 7】



10

【0062】

一般式 (I b) に於いて、

X は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

A<sub>3</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。A<sub>3</sub> が複数個ある場合に、複数個の A<sub>3</sub> は、同じでも異なってもよい。

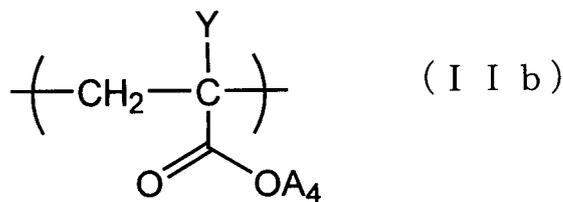
L は、1 価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。L が複数個ある場合に、複数個の L は、同じでも異なってもよい。

n は、1 ~ 3 の整数を表す。

m は、0 ~ 2 の整数を示す。

【0063】

【化 1 8】



30

【0064】

一般式 (I I b) に於いて、

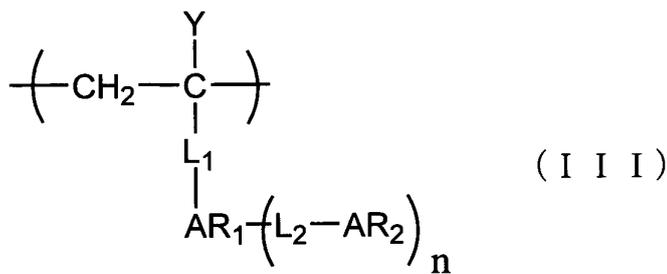
Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

A<sub>4</sub> は、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。

【0065】

40

## 【化 19】



10

## 【0066】

一般式 ( I I I ) に於いて、

Y は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を表す。

L<sub>1</sub> は、単結合、アリーレン基、アラルキレン基、カルボニル基、エステル基、イミノ基若しくはエーテル基又はこれらの少なくとも2種類が組み合わされた2価の連結基を表す。

A R<sub>1</sub> は、フェニレン基又はナフチレン基を表す。

20

L<sub>2</sub> は、単結合、カルボニル基、エステル基、イミノ基、エーテル基、アルキレン基若しくはアラルキレン基又はこれらの少なくとも2種類が組み合わされた2価の連結基を表す。L<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個のL<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

A R<sub>2</sub> は、フェニル基又はナフチル基を表す。A R<sub>2</sub> が複数個ある場合に、複数個のA R<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

n は、0 ~ 2 の整数を表す。

## 【0067】

一般式 ( I b ) に於ける、X、L、n、m は、一般式 ( I a ) に於ける、それらと同様のものである。

A<sub>3</sub> に於ける、酸の作用により脱離する基は、一般式 ( I a )、A<sub>1</sub> に於ける、酸の作用により脱離する基と同様のものである。

30

一般式 ( I b ) で表される繰り返し単位的具体例としては、一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位的具体例と同様のものを挙げる事ができる。

## 【0068】

一般式 ( I I b ) に於ける、Y は、一般式 ( I I a ) に於ける、それと同様のものである。

A<sub>4</sub> に於ける、酸の作用により脱離する基は、一般式 ( I I a )、A<sub>2</sub> に於ける、酸の作用により脱離する基と同様のものである。

一般式 ( I I b ) で表される繰り返し単位的具体例としては、一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位的具体例と同様のものを挙げる事ができる。

40

## 【0069】

一般式 ( I I I ) に於ける、Y は、一般式 ( I I a ) に於ける、それと同様のものである。

L<sub>1</sub> のアリーレン基は、炭素数 6 ~ 14 のものが好ましく、具体的にはフェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

L<sub>2</sub> のアルキレン基は、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状及び分岐状アルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げる事ができる。

L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> のアラルキレン基としては、例えば、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。

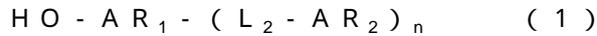
50

## 【0070】

一般式(III)で表される繰り返し単位は、少なくとも2個の芳香環構造を有する。芳香環構造の数は、2~3個であることが好ましく、2個であることがより好ましい。芳香環構造は、 $L_1$ 、 $AR_1$ 及び $AR_2$ の内のいずれにあってもよい。

## 【0071】

一般式(III)で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、例えば、下記一般式(1)で表される化合物に



(一般式(1)に於ける、 $AR_1$ 、 $L_2$ 、 $AR_2$ 及び $n$ は、一般式(III)に於ける、それらと同義である。)

(メタ)アクリル酸クロリドと塩基を作用させてエステル化する方法等により合成することができる。

## 【0072】

樹脂(B2)は、酸の作用により分解しアルカリ水溶液への溶解性が增大する基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する。

酸分解性基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等のアルカリ可溶性基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で保護された基を挙げることができる。

酸の作用により脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等を挙げることができる。

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

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

樹脂(B2)に於ける、酸分解性基としては、一般式(Ib)に於ける $-OA_3$ 基又は一般式(IIb)に於ける $-C(=O)-O-A_4$ 基であって、酸の作用により、 $A_3$ 又は $A_4$ が脱離し、結果として一般式(Ib)又は(IIb)で表される繰り返し単位に水酸基、カルボキシ基を生じる基であってもよいし、その他の、酸の作用により分解し、繰り返し単位に結合している残基に、水酸基、カルボキシ基などのアルカリ可溶性基が生じる基であってもよい。

## 【0073】

一般式(III)で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

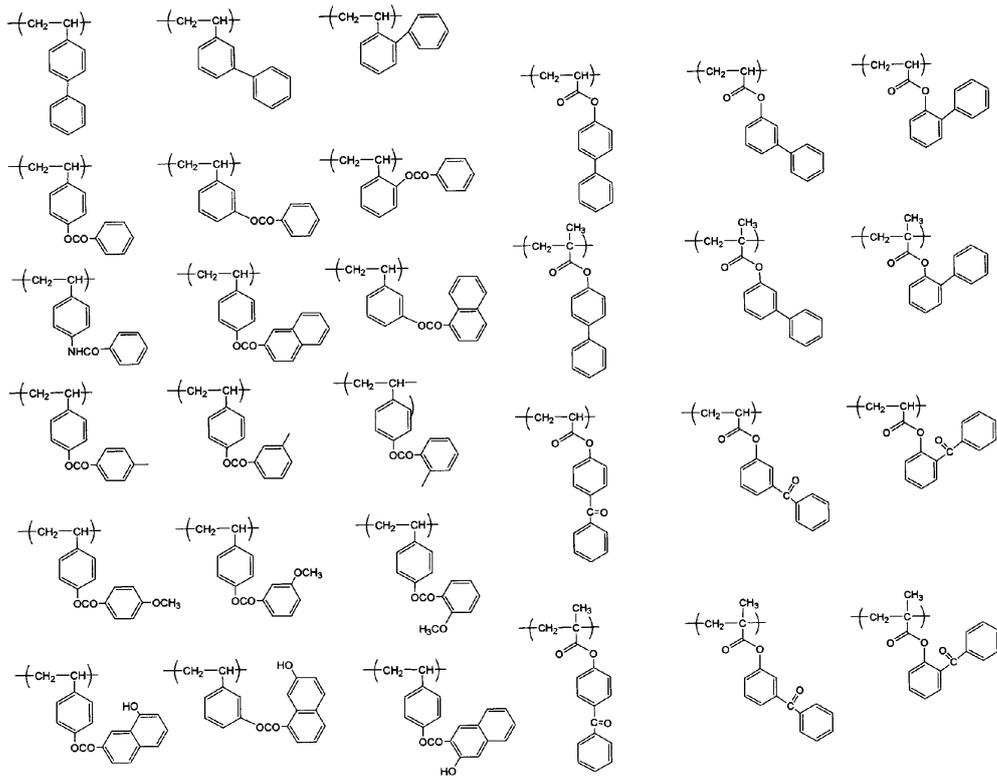
## 【0074】

10

20

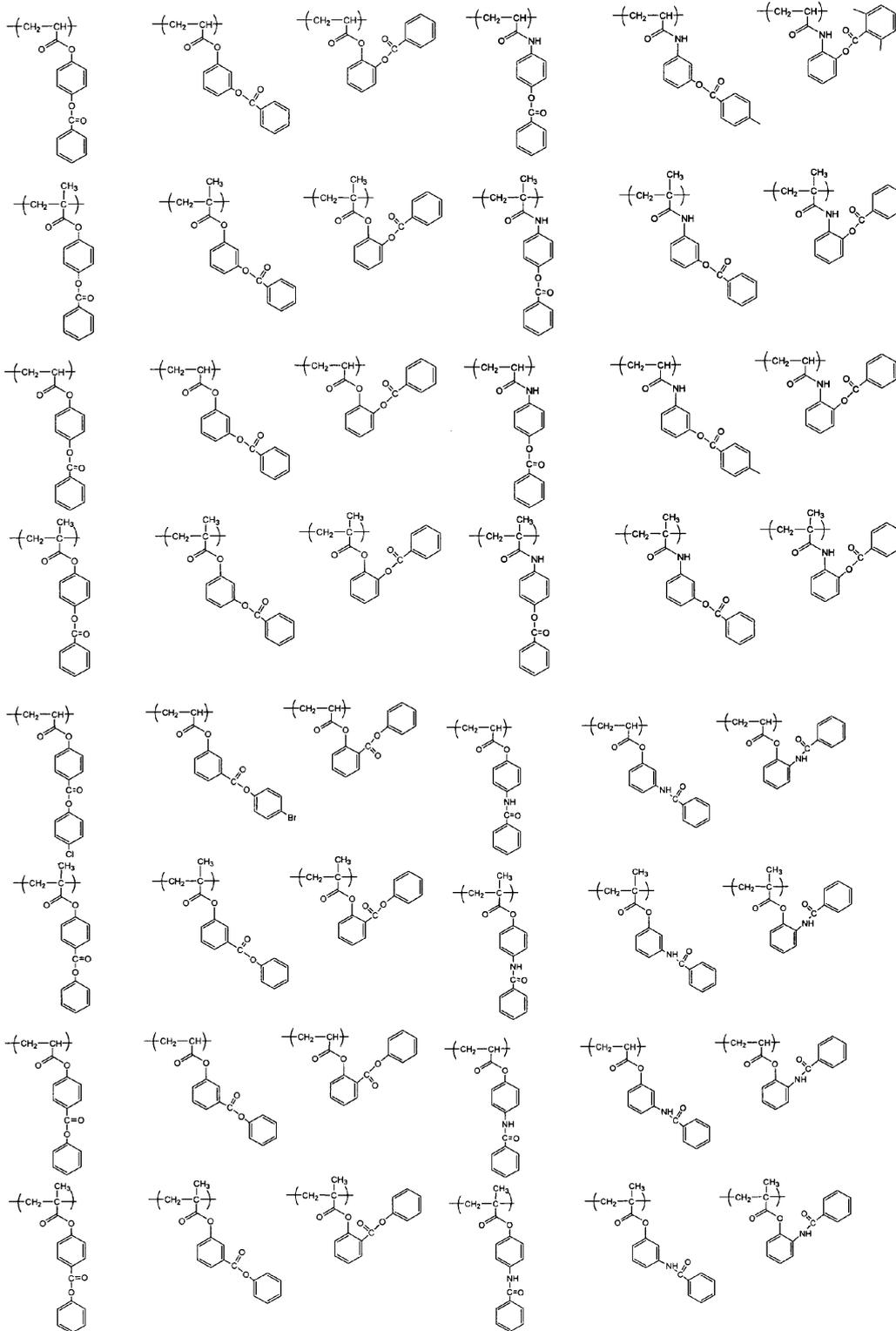
30

【化 20】

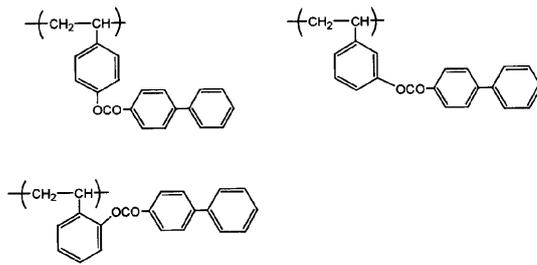


【 0 0 7 5 】

【化 2 1】



## 【化22】



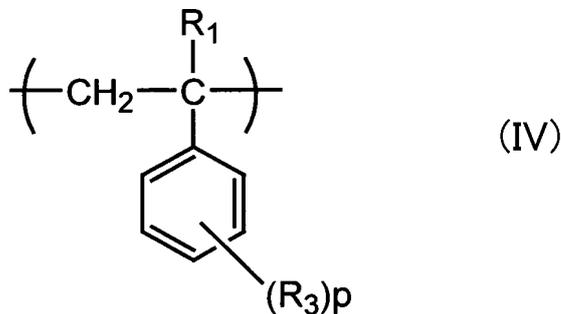
10

## 【0077】

樹脂(B1)及び樹脂(B2)は、更に、下記一般式(IV)で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

## 【0078】

## 【化23】



20

## 【0079】

一般式(IV)に於いて、

$R_1$ は、水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数1~4のペルフルオロアルキル基を表す。

$R_3$ は、酸の作用による分解しない1価の有機基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。

$p$ は、0~5の整数を表す。 $p$ が2以上の場合に、複数個の $R_3$ は、それぞれ異なってもよい。

## 【0080】

一般式(IV)に於ける、 $R_3$ の酸の作用により分解しない基(酸安定基ともいう)としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基である。酸安定基に於いて、アルキル基及びアルキルオキシ

30

40

50

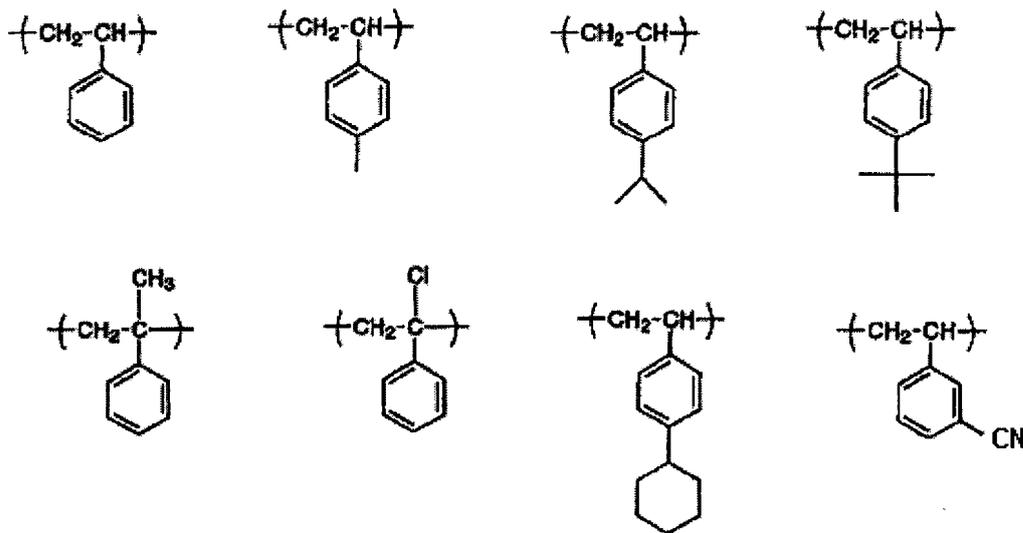
基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基中のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基及びシクロアルキルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基中のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数 3 ~ 10 個のものが好ましい。アルケニル基及びアルケニルオキシ基中のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数 2 ~ 4 個のものが好ましい。

【 0 0 8 1 】

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

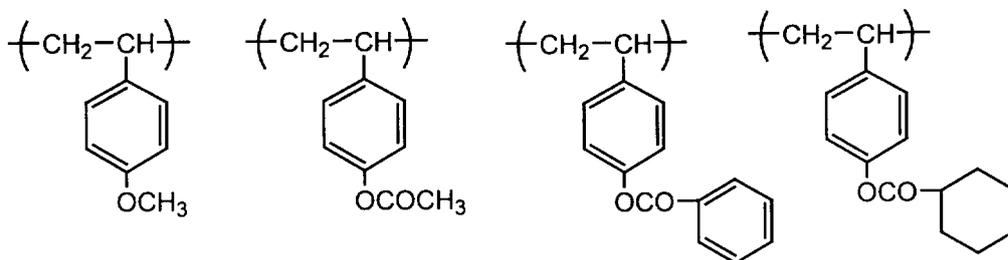
【 0 0 8 2 】

【 化 2 4 】



【 0 0 8 3 】

【 化 2 5 】



【 0 0 8 4 】

樹脂 ( B 1 ) は、一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位及び一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位を、それぞれ 2 種類以上組み合わせて有してもよい。

樹脂 ( B 1 ) に於ける、一般式 ( I a ) で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、40 ~ 100 モル % が好ましく、より好ましくは 50 ~ 95 モル % であり、特に好ましくは 60 ~ 90 モル % である。

樹脂 ( B 1 ) に於ける、一般式 ( I I a ) で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、0 ~ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 モル % であり、特に好ましくは 20 ~ 40 モル % である。

樹脂 ( B 1 ) に於ける、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位

10

20

30

40

50

中、5～40モル%が好ましく、10～35モル%であることがより好ましく、10～25モル%であることが更に好ましい。

樹脂(B2)は、一般式(Ib)で表される繰り返し単位、一般式(IIb)で表される繰り返し単位及び一般式(III)で表される繰り返し単位を、それぞれ2種類以上組み合わせ有してもよい。

樹脂(B2)に於ける、一般式(Ib)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、40～90モル%が好ましく、より好ましくは50～85モル%であり、特に好ましくは60～80モル%である。

樹脂(B2)に於ける、一般式(IIb)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、0～50モル%が好ましく、より好ましくは10～40モル%であり、特に好ましくは15～30モル%である。

10

樹脂(B2)に於ける、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、3～40モル%が好ましく、より好ましくは5～30モル%であり、特に好ましくは7～20モル%である。

樹脂(B2)に於ける、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、5～40モル%が好ましく、10～35モル%であることがより好ましく、15～30モル%であることが更に好ましい。

樹脂(B1)及び樹脂(B2)は、更に、一般式(IV)で表される繰返し単位を有していてもよく、膜質向上、未露光部の膜減り抑制等の観点から好ましい。一般式(IV)で表される繰返し単位の含有率は、それぞれの全繰返し単位中、0～40モル%であることが好ましく、より好ましくは0～30モル%であり、特に好ましくは0～20モル%である。

20

#### 【0085】

樹脂(B1)及び樹脂(B2)は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよいし、膜質向上のためにアルキルアクリレートやアルキルメタクリレートのような疎水性の他の重合性モノマーが共重合されてもよい。

#### 【0086】

樹脂(B1)の重量平均分子量(Mw)は、5,000～20,000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは8,000～16,000の範囲である。分散度(Mw/Mn)は、1.0～1.5であることが好ましく、より好ましくは1.0～1.3、特に好ましくは、1.0～1.2である。

30

樹脂(B2)の重量平均分子量(Mw)は、3,000～15,000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは5,000～15,000の範囲である。分散度(Mw/Mn)は、1.0～1.5であることが好ましく、より好ましくは1.0～1.3、特に好ましくは、1.0～1.2である。

ここで、重量平均分子量は、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。

#### 【0087】

40

本発明の樹脂(B1)及び樹脂(B2)は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれの方法を用いても重合することが出来るが、共重合反応制御の観点からラジカル重合が好ましい。また、重量平均分子量、分子量分布制御の観点からリビングラジカル重合を用いることが更にこのましく、具体的にはニトロキシド化合物、原子移動重合系、RAFT剤から選ばれる化合物とラジカル重合開始剤(アゾ系、過氧化物系)とを併用する方法が挙げられる。酸分解性保護基の導入は、酸分解性保護基をもつモノマーを共重合する方法、フェノール性水酸基等のアルカリ可溶性水酸基もしくはカルボキシル基を持つ樹脂に対して保護基を導入する方法のいずれでも可能であるが、一般式(IIa)で表される繰り返し単位もしくは一般式(IIb)で表される繰り返し単位を有する場合には酸分解性保護基をもつモノマーを共重合する方法が好ましい。

50

## 【 0 0 8 8 】

樹脂 ( B 1 ) 及び樹脂 ( B 2 ) は、それぞれ 2 種類以上組み合わせて使用してもよい。

樹脂 ( B 1 ) 及び樹脂 ( B 2 ) の添加量は、総量として、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対し、通常 1 0 ~ 9 6 質量%であり、好ましくは 1 5 ~ 9 6 質量%であり、特に好ましくは 2 0 ~ 9 5 質量%である。

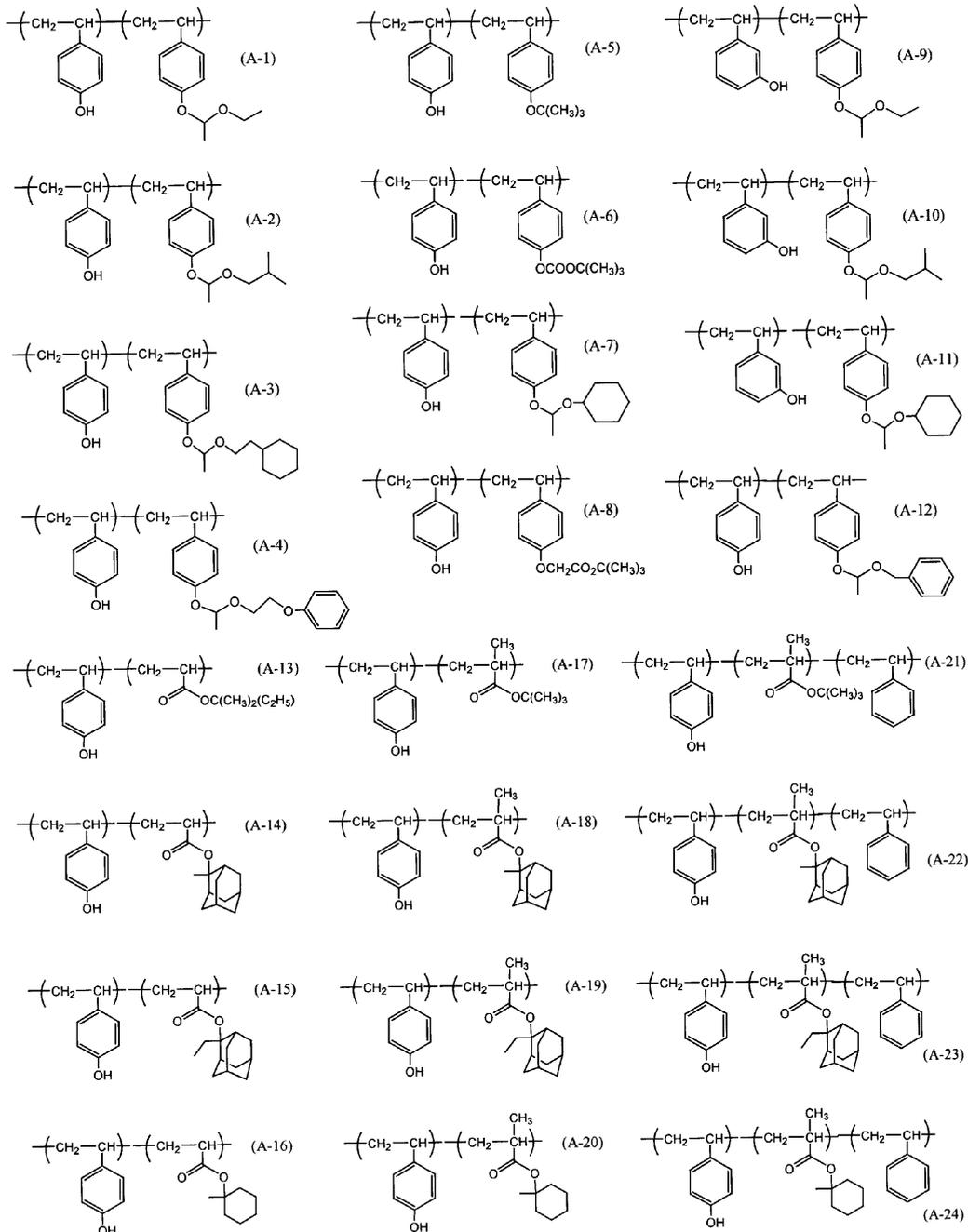
樹脂 ( B 1 ) / 樹脂 ( B 2 ) の比率 ( 質量比 ) は、樹脂 ( B 2 ) 中の一般式 ( I I I ) で表される繰り返し単位の 2 4 8 n m 吸光度により異なるが、一般に、9 5 / 5 ~ 6 0 / 4 0 が好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

以下に樹脂 ( B 1 ) の具体例を挙げるが、本発明は、これらに限定するものではない。

## 【 0 0 9 0 】

## 【 化 2 6 】



10

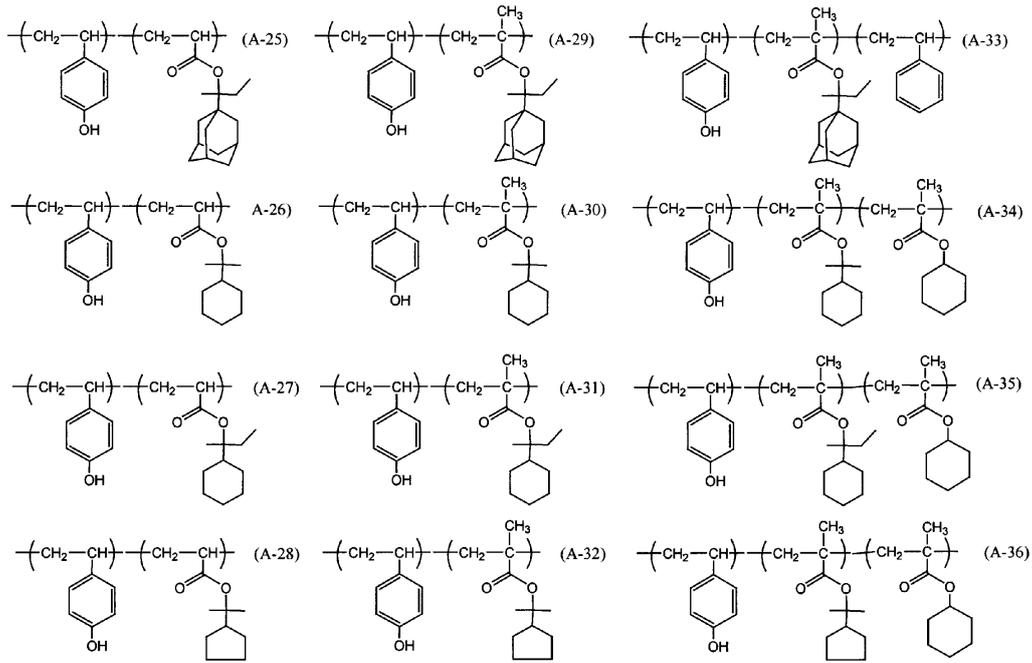
20

30

40

50

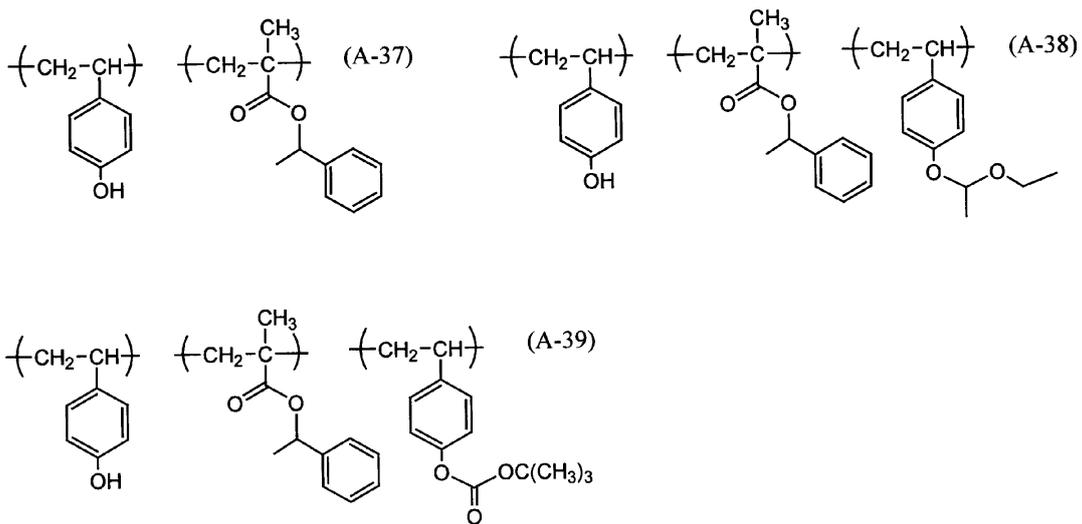
【 0 0 9 1 】  
【 化 2 7 】



10

20

【 0 0 9 2 】  
【 化 2 8 】



30

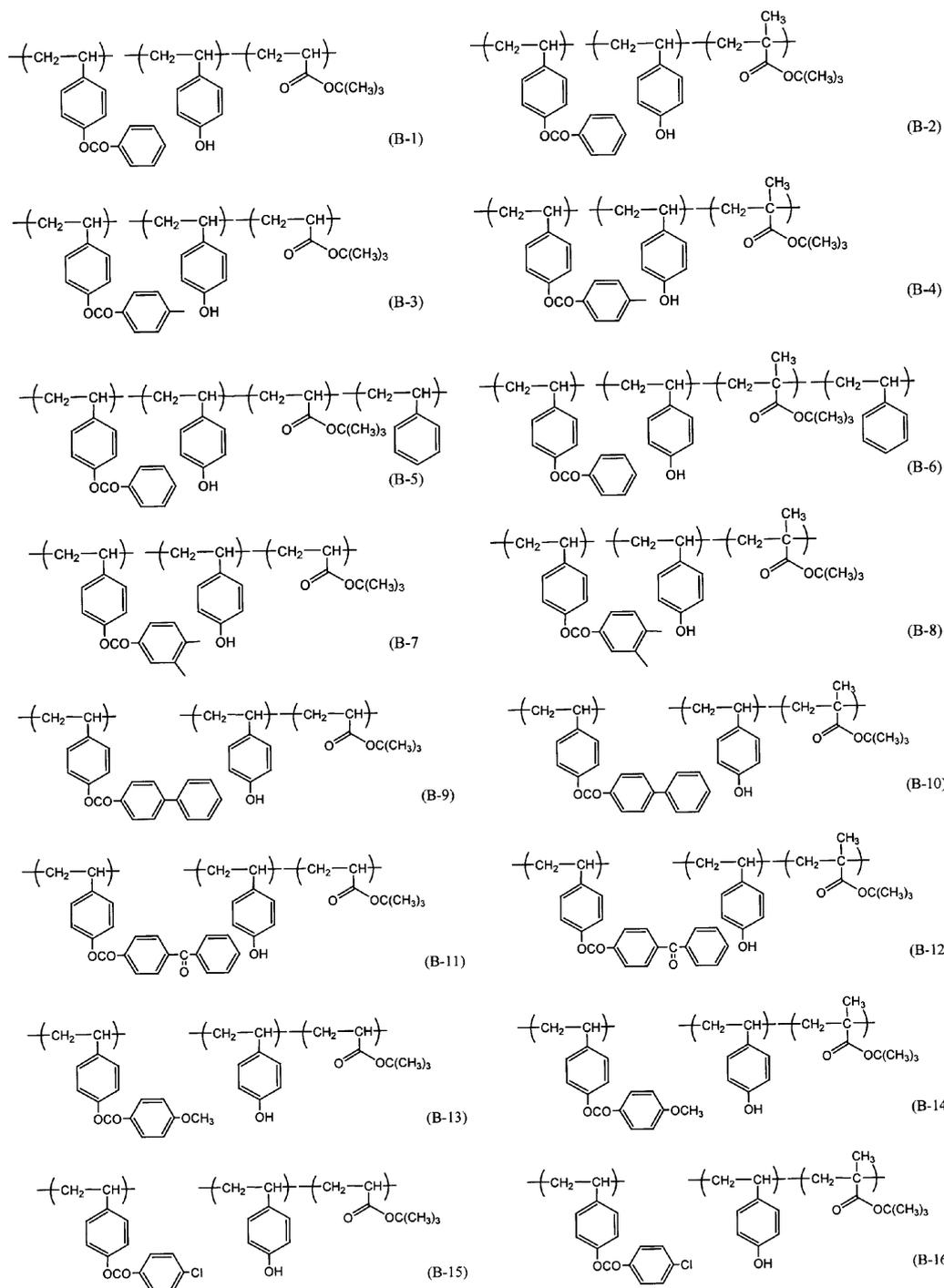
40

【 0 0 9 3 】

以下、樹脂 ( B 2 ) の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 0 9 4 】

【化 2 9】



10

20

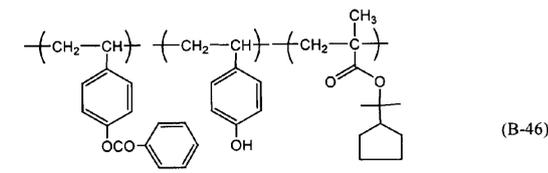
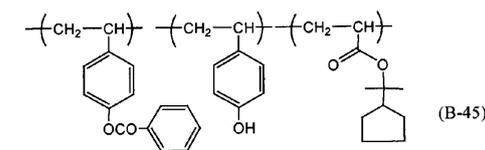
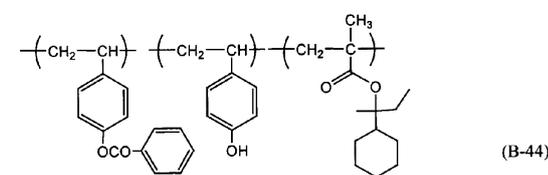
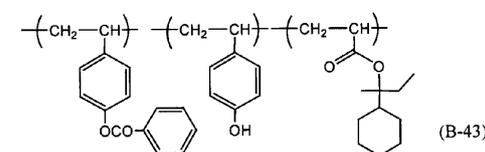
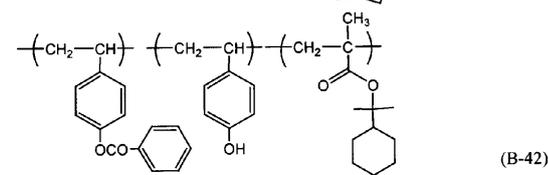
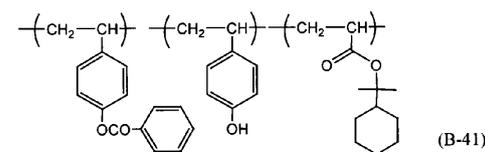
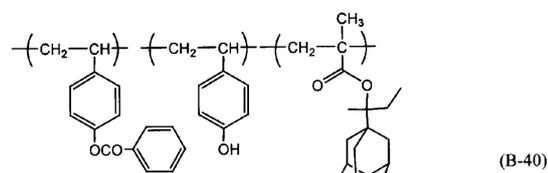
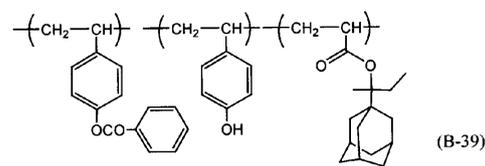
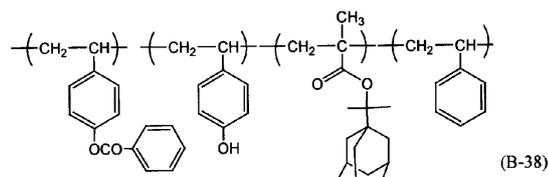
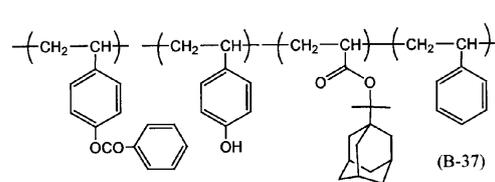
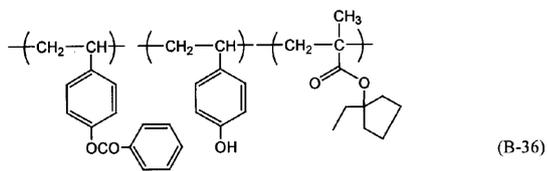
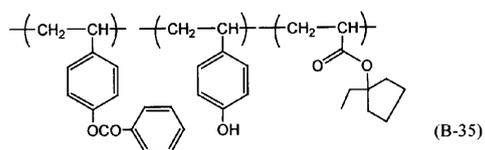
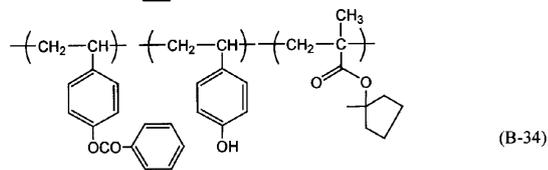
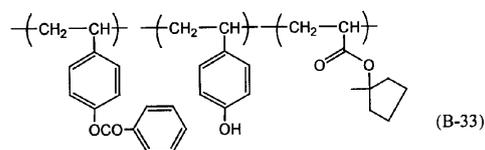
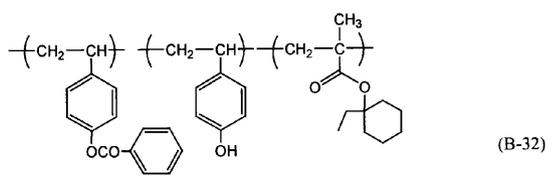
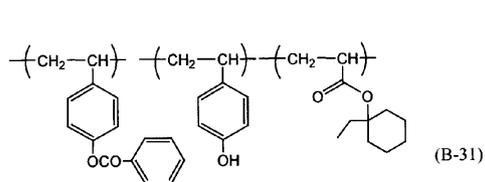
30

40

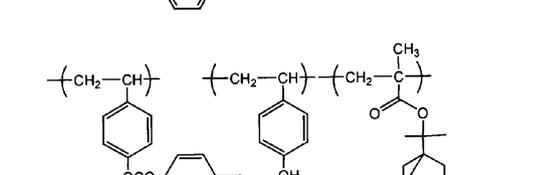
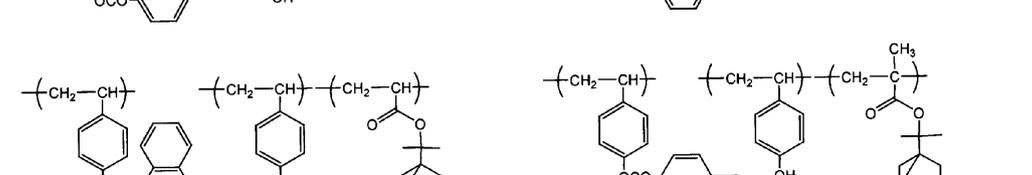
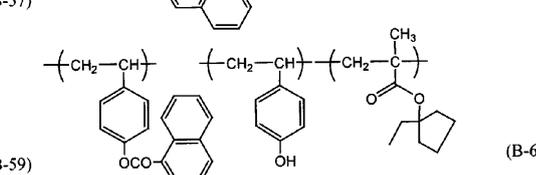
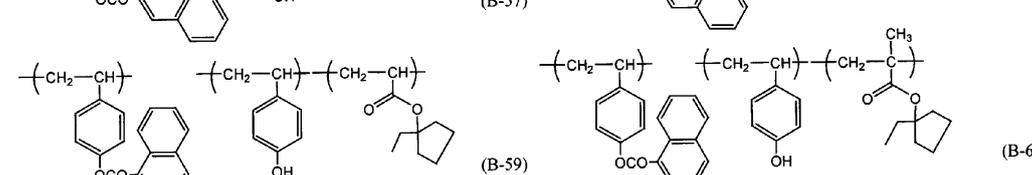
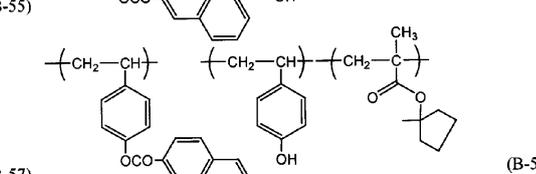
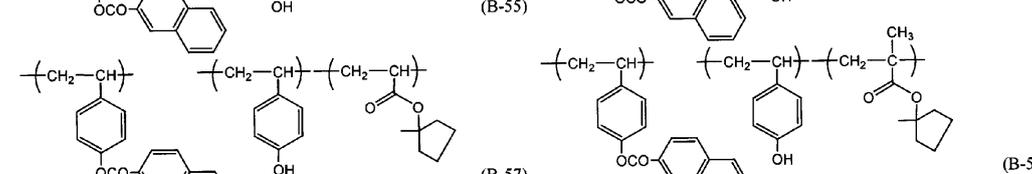
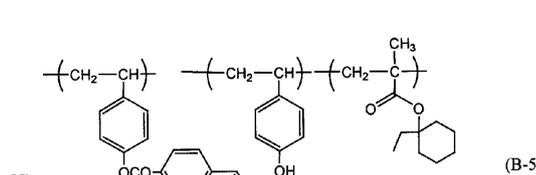
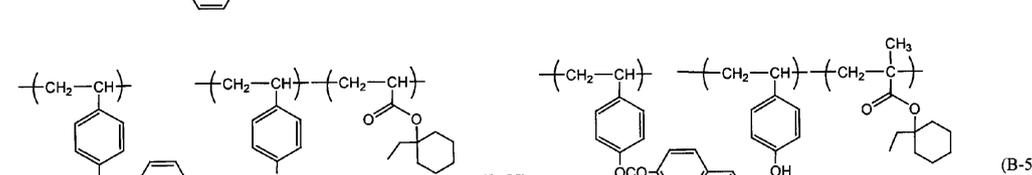
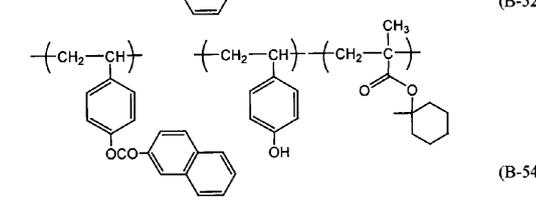
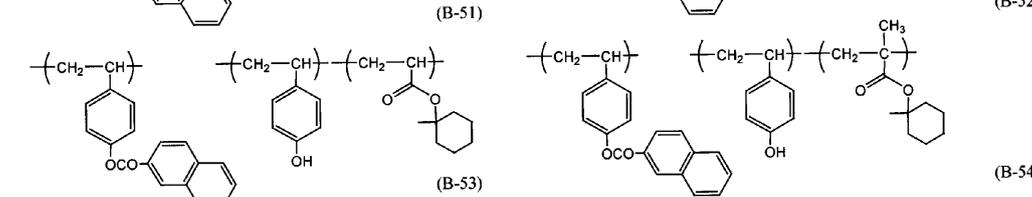
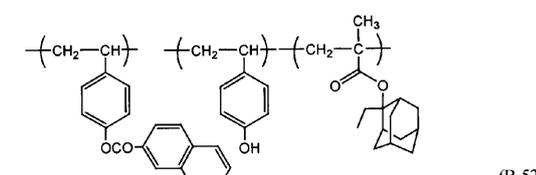
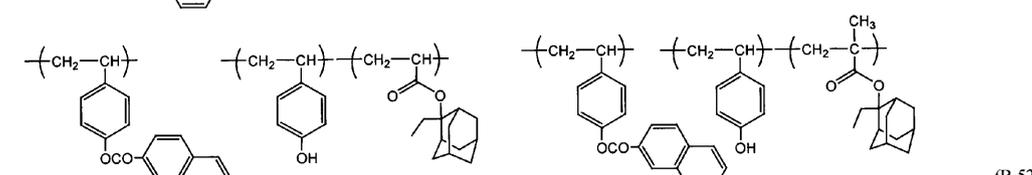
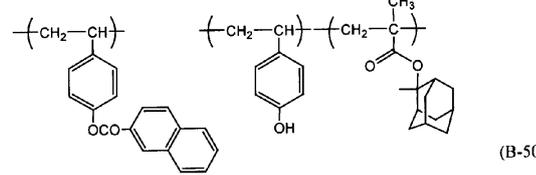
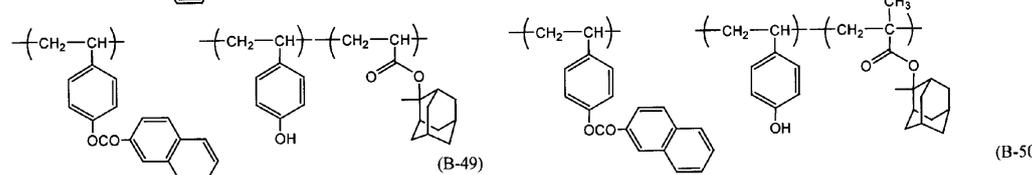
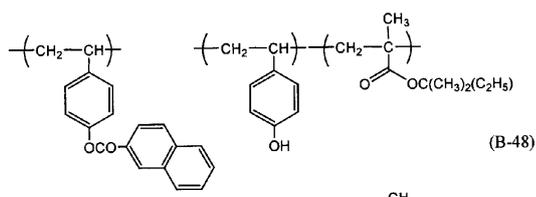
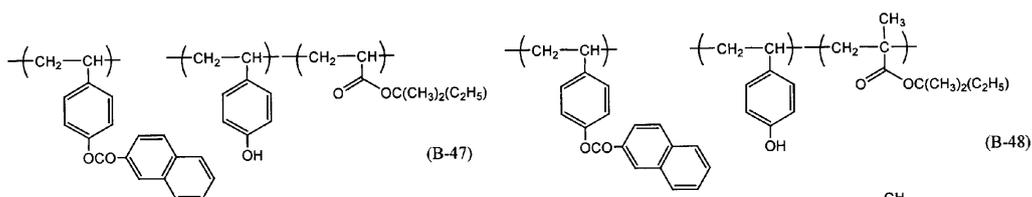
【 0 0 9 5 】



【化 3 1】



【化 3 2】



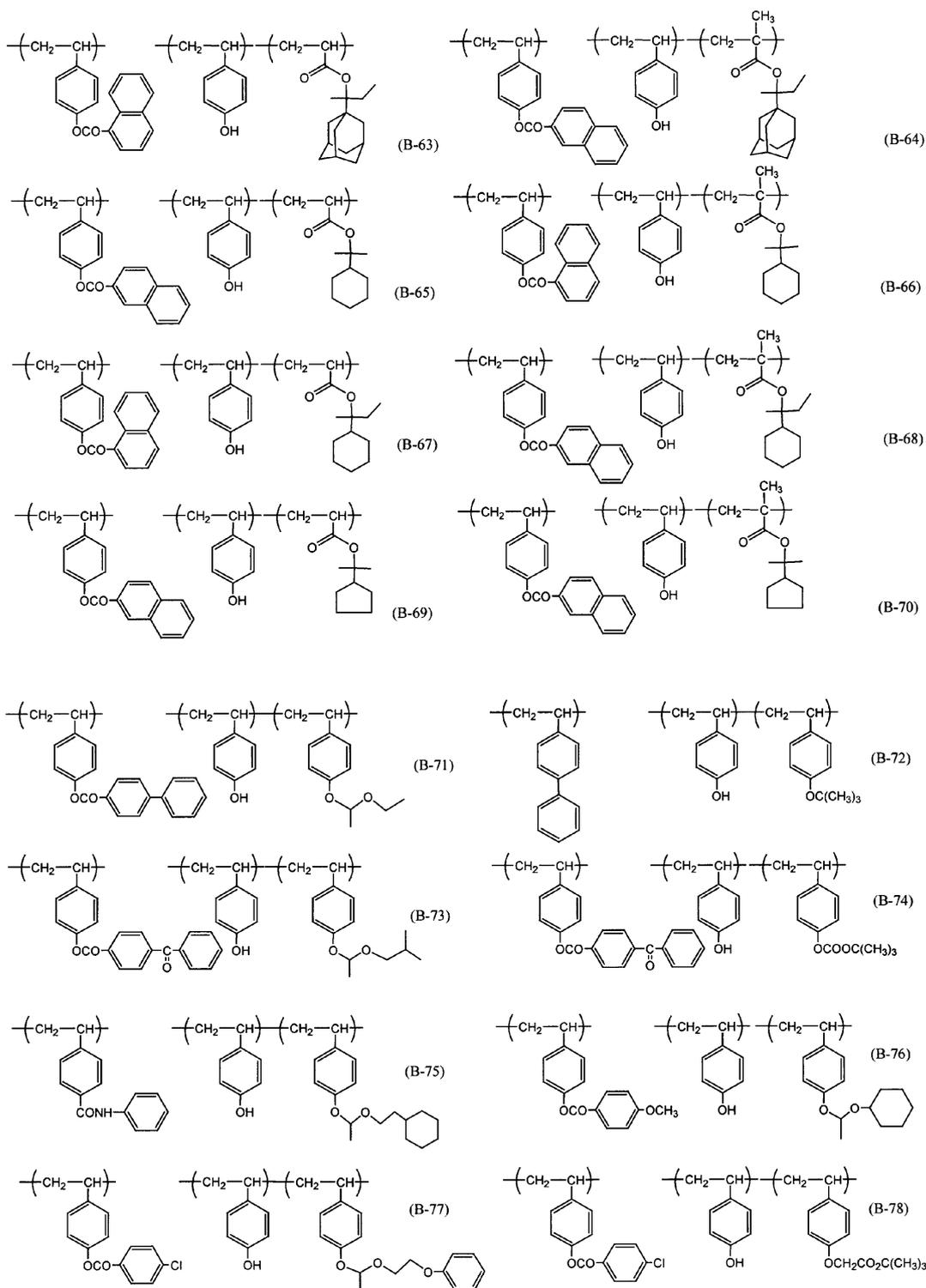
10

20

30

40

【化 3 3】



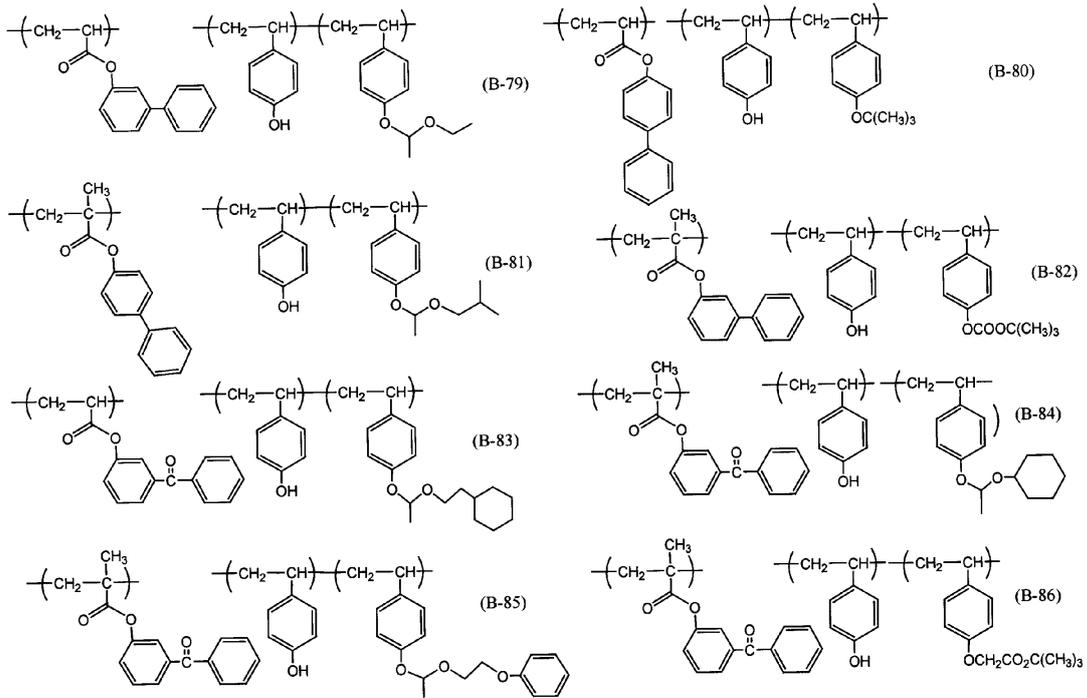
10

20

30

40

## 【化34】

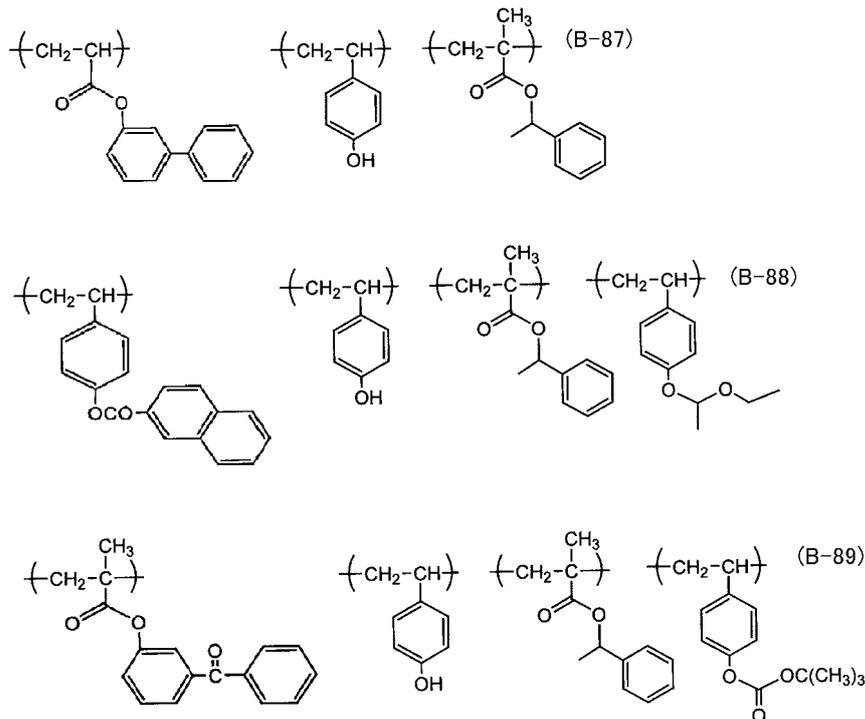


10

20

## 【0100】

## 【化35】



30

40

## 【0101】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A)

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合

50

物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有する。

そのような酸発生剤としては、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。

【0102】

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。

【0103】

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。

【0104】

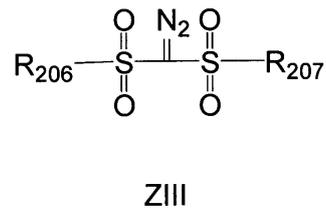
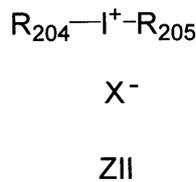
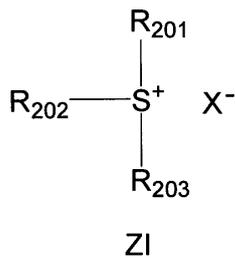
さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0105】

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、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。

【0106】

【化36】



【0107】

一般式(ZI)に於いて、

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 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し、好ましくは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)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、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ などが挙げられ、好ましくは炭素原子を有する有機アニオンである。

【0108】

好ましい有機アニオンとしては、下記一般式(AN1)~(AN4)で表される有機アニオンが挙げられる。

【0109】

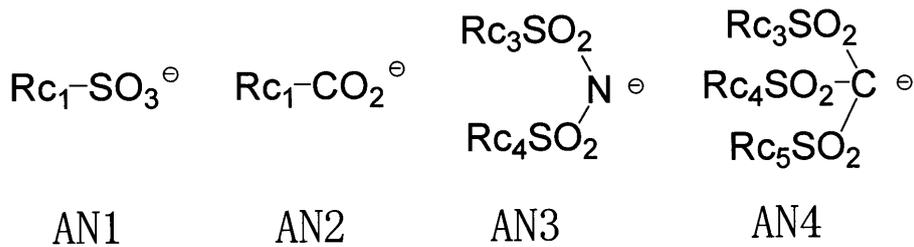
10

20

30

40

## 【化37】



10

## 【0110】

一般式(AN1)及び(AN2)に於いて、

Rc<sub>1</sub>は、有機基を表す。

## 【0111】

Rc<sub>1</sub>に於ける有機基として炭素数1~30のものが挙げられ、好ましくは置換していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、-O-、-CO<sub>2</sub>-、-S-、-SO<sub>3</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-などの連結基で連結された基を挙げることができる。Rd<sub>1</sub>は、水素原子又はアルキル基を表し、結合しているアルキル基、シクロアルキル基、アリール基と環構造を形成してもよい。

20

Rc<sub>1</sub>の有機基として、より好ましくは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る。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。Rc<sub>1</sub>に於いて炭素原子を5個以上有する時、少なくとも1つの炭素原子は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されているのではなく水素原子がの残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。

Rc<sub>1</sub>の特に好ましい様態としては、下記一般式で表される基である。

## 【0112】

## 【化38】



30

## 【0113】

上記一般式に於いて、

Rc<sub>6</sub>は、炭素数4以下、より好ましくは2~4、更に好ましくは2~3のパーフロロアルキレン基又は1~4個のフッ素原子及び/又は1~3個のフロロアルキル基で置換されたフェニレン基を表す。

40

Axは、単結合又は2価の連結基(好ましくは、-O-、-CO<sub>2</sub>-、-S-、-SO<sub>3</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-)を表す。Rd<sub>1</sub>は、水素原子又はアルキル基を表し、Rc<sub>7</sub>と結合して環構造を形成してもよい。

Rc<sub>7</sub>は、水素原子、フッ素原子、置換していてもよい直鎖若しくは分岐状アルキル基、置換していてもよい単環若しくは多環のシクロアルキル基、置換していてもよいアリール基を表す。置換していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基は、置換基としてフッ素原子を有さないことが好ましい。

## 【0114】

前記一般式(AN3)及び(AN4)に於いて、

50

$R_{c_3}$ 、 $R_{c_4}$ 及び $R_{c_5}$ は、各々独立に、有機基を表す。

【0115】

$R_{c_3}$ 、 $R_{c_4}$ 及び $R_{c_5}$ の有機基とし、て好ましくは $R_{c_1}$ に於ける好ましい有機基と同じものを挙げるができる。

$R_{c_3}$ と $R_{c_4}$ が結合して環を形成していてもよい。

$R_{c_3}$ と $R_{c_4}$ が結合して形成される基としてはアルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数2～4のパーフロロアルキレン基である。 $R_{c_3}$ と $R_{c_4}$ が結合して環を形成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、感度が向上し、好ましい。

【0116】

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

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

$R_{201}$ ～ $R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げるができる。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 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ができる。

【0117】

尚、一般式（Z 1）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 $R_{201}$ ～ $R_{203}$ 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 $R_{201}$ ～ $R_{203}$ 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。

【0118】

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）を挙げるができる。

【0119】

化合物（Z I - 1）は、上記一般式（Z I）の $R_{201}$ ～ $R_{203}$ 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、 $R_{201}$ ～ $R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201}$ ～ $R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げるができる。

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などのアリール基、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。

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*-ブチル基等を挙げるができる。

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シクロアルキル基は、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$R_{201}$ ～ $R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖、

10

20

30

40

50

分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの  $R_{201} \sim R_{203}$  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。

【0120】

次に、化合物 (Z I - 2) について説明する。

化合物 (Z I - 2) は、一般式 (Z I) に於ける  $R_{201} \sim R_{203}$  が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

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

$R_{201} \sim R_{203}$  は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、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、特に好ましくは直鎖、分岐 2 - オキソアルキル基である。

【0121】

$R_{201} \sim R_{203}$  としてのアルキル基は、直鎖、分岐のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 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) を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$  としてのアルキル基は、直鎖若しくは分岐状 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ることがより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$  としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$  としてのシクロアルキル基は、環状 2 - オキソアルキル基であることがより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$  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、シクロアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$  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。

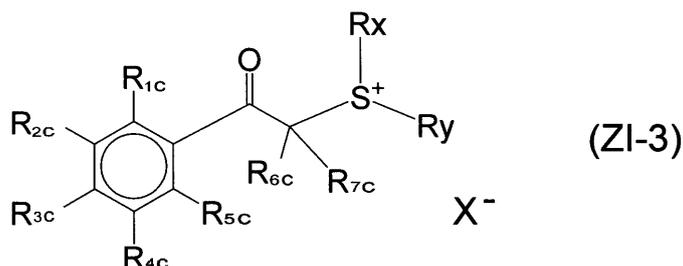
$R_{201} \sim R_{203}$  は、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0122】

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。

【0123】

【化 39】



【0124】

一般式 (Z I - 3) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

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

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

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び $R_x$ と $R_y$ は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び $R_x$ と $R_y$ が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

$X^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式(Z 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ことができる。

10

#### 【0125】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐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個の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、例えば、炭素数3~20個のシクロアルキル基、好ましくは、炭素数3~8個のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

20

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが、直鎖、分岐状アルキル基、シクロ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 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が2~15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

#### 【0126】

$R_x$ 及び $R_y$ としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 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。 $R_x$ 及び $R_y$ としてのアルキル基は、直鎖若しくは分岐状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ることがより好ましい。

30

$R_x$ 及び $R_y$ としてのシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。 $R_x$ 及び $R_y$ としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソアルキル基であることがより好ましい。

直鎖、分岐又は環状2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

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。

$R_x$ 、 $R_y$ 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。

40

#### 【0127】

前記一般式(Z I I)及び(Z I I I)に於いて、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、置換基を有しててもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐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)を挙げることができる。

50

$R_{204} \sim R_{207}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

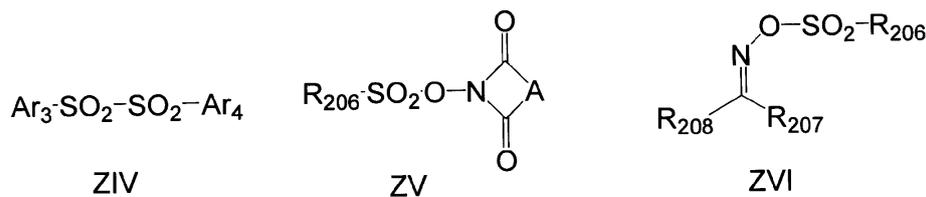
$X^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）に於ける $X^-$ の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0128】

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（Z I V）、（Z V）、（Z V I）で表される化合物を挙げることができる。

【0129】

【化40】



10

20

【0130】

一般式（Z I V）～（Z V I）に於いて、

$Ar_3$ 及び $Ar_4$ は、各々独立に、置換若しくは未置換のアリール基を表す。

$R_{206}$ は、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換のシクロアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。

$R_{207}$ 及び $R_{208}$ は、各々独立に、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換のシクロアルキル基、置換若しくは未置換のアリール基又は電子吸引性基を表す。 $R_{207}$ として、好ましくは、置換若しくは未置換のアリール基である。 $R_{208}$ 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。

30

Aは、置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のシクロアルキレン基、置換若しくは未置換のアルケニレン基又は置換若しくは未置換のアリーレン基を表す。

【0131】

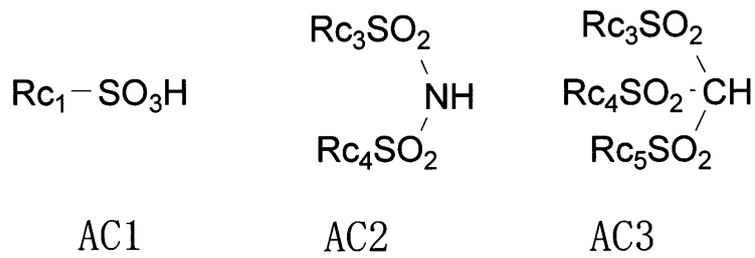
活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中でより好ましくは、一般式（Z I）～（Z I I I）で表される化合物であり、更に好ましくは（Z I）で表される化合物であり、特に好ましくは（Z I - 1）～（Z I - 3）で表される化合物である。

更に、活性光線又は放射線の照射により、下記一般式（A C 1）～（A C 3）で表される酸を発生する化合物が好ましい。

40

【0132】

## 【化 4 1】



10

## 【0 1 3 3】

すなわち、好ましい(A)成分の様態としては、一般式(Z I)の構造に於いて、 $X^-$ が、一般式(AN 1)、(AN 3)、(AN 4)から選ばれるアニオンである化合物である。

## 【0 1 3 4】

酸発生剤は、トリアリールスルホニウム塩、オキシムスルホナート化合物及びジアゾジスルホン化合物からなる群から選ばれる少なくとも2種類を使用することが好ましい。

## 【0 1 3 5】

酸発生剤は、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン又はトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンを有するスルホニウム塩を使用することが好ましい。

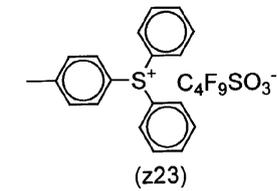
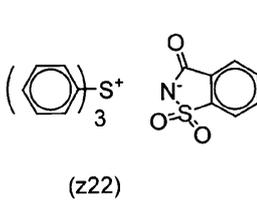
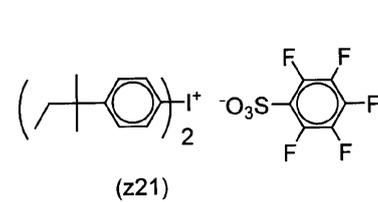
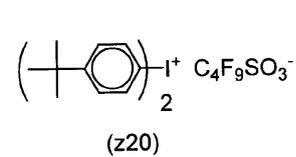
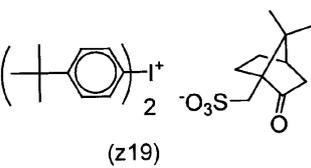
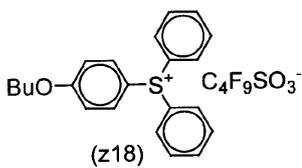
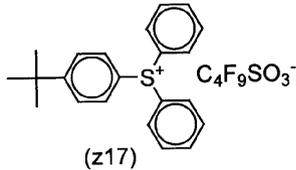
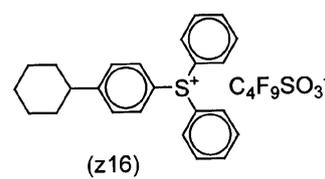
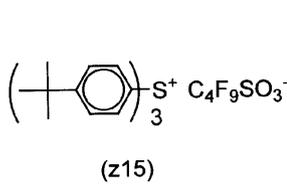
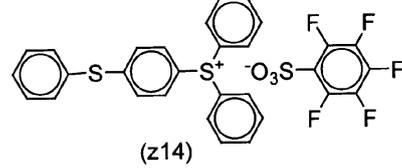
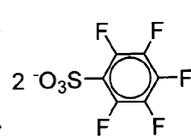
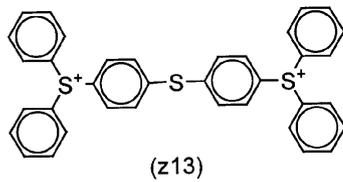
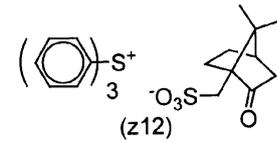
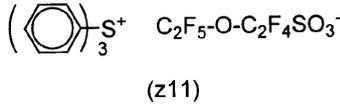
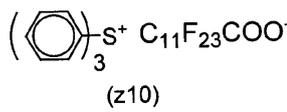
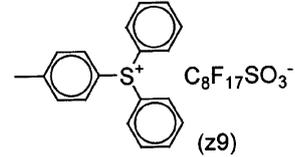
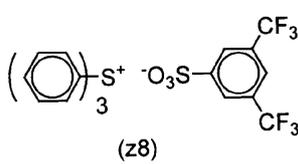
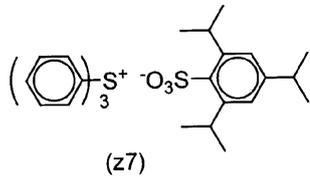
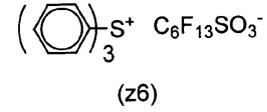
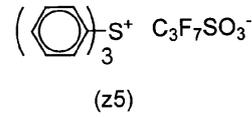
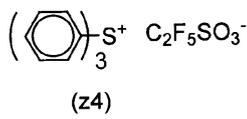
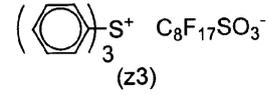
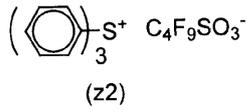
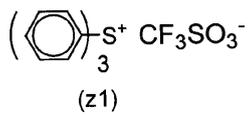
20

## 【0 1 3 6】

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、特に好ましいものの例を以下に挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

## 【0 1 3 7】

【化 4 2】



10

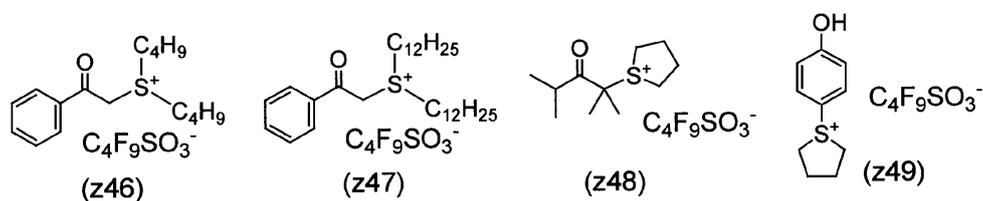
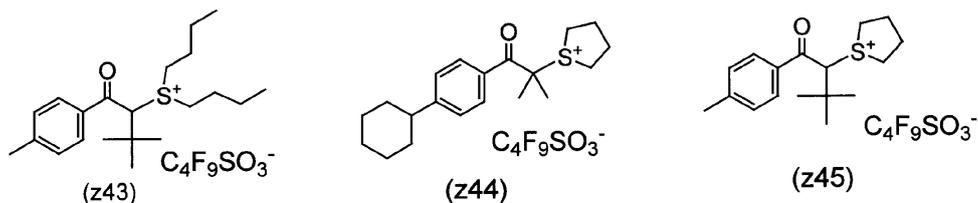
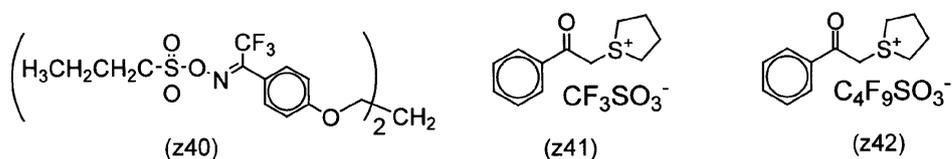
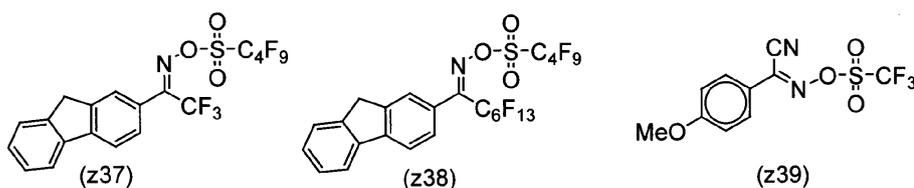
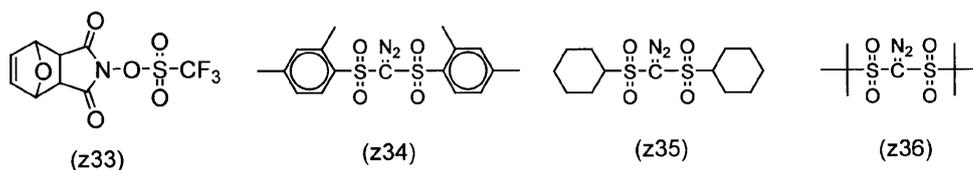
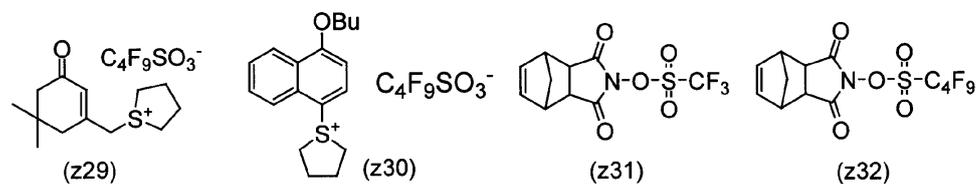
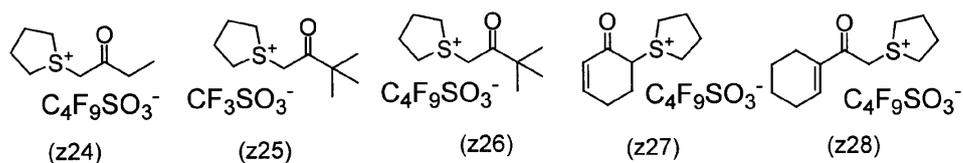
20

30

40

【 0 1 3 8 】

## 【化 4 3】



## 【 0 1 3 9 】

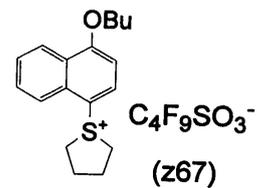
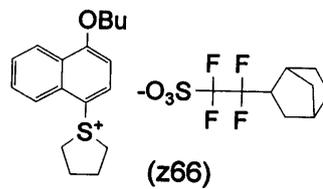
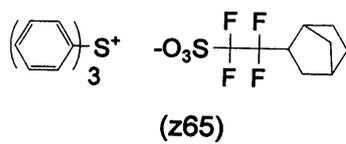
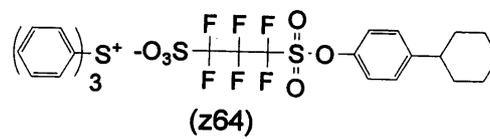
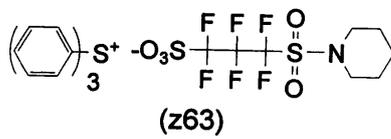
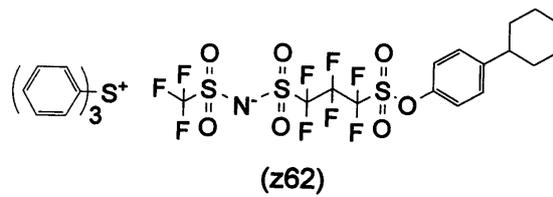
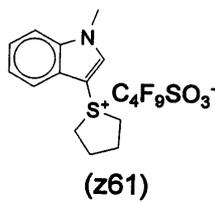
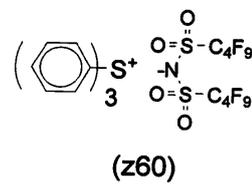
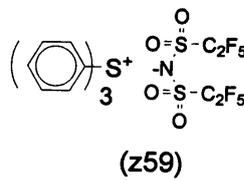
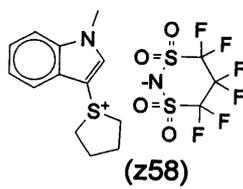
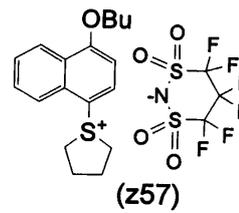
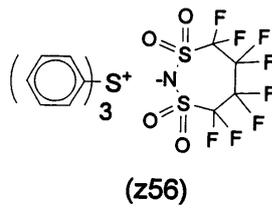
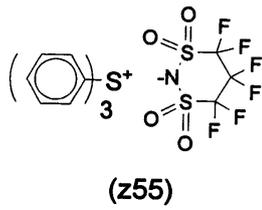
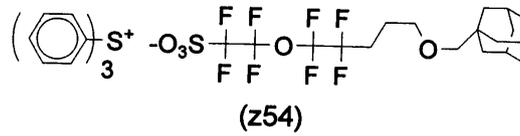
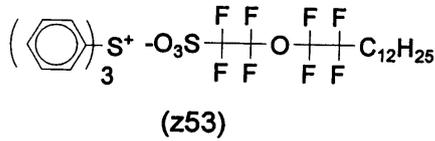
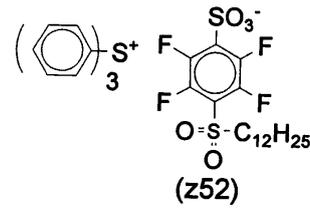
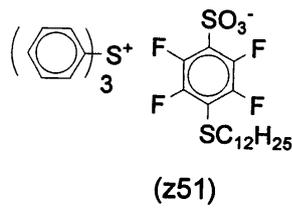
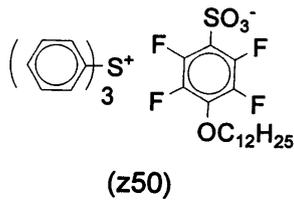
10

20

30

40

【化 4 4】



【 0 1 4 0 】

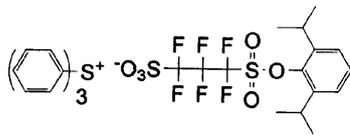
10

20

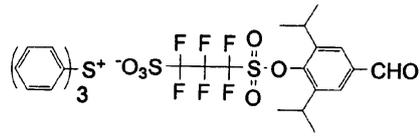
30

40

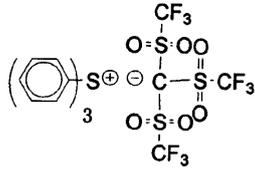
## 【化45】



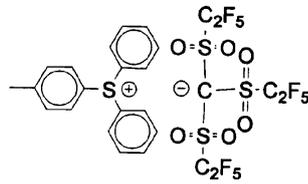
(z68)



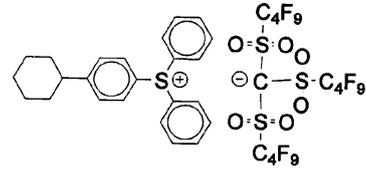
(z69)



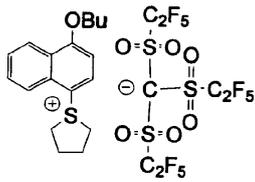
(z70)



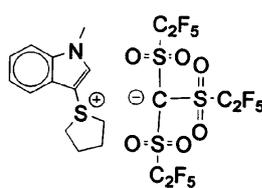
(z71)



(z72)



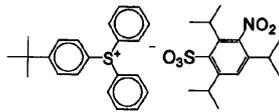
(z73)



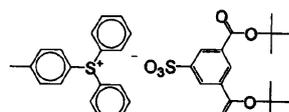
(z74)

## 【0141】

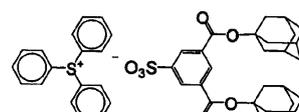
## 【化46】



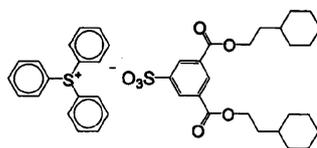
(z75)



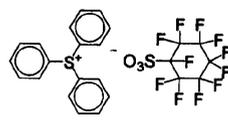
(z76)



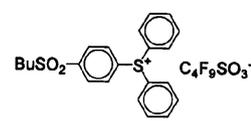
(z77)



(z78)



(z79)



(z80)

## 【0142】

酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。2種以上を組み合わせて使用するには、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。

## 【0143】

有機塩基性化合物

10

20

30

40

50

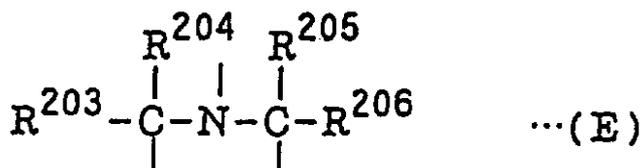
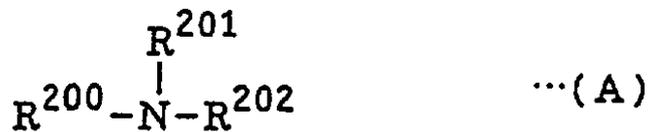
本発明においては、有機塩基性化合物を用いることが、解像力などの性能向上、保存安定性の向上などの観点から好ましい。有機塩基性化合物としては、窒素原子を含む化合物（含窒素塩基性化合物）がさらに好ましい。

本発明において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。

好ましい化学的環境として、下記一般式（A）～（E）の構造を挙げることができる。一般式（B）～（E）は、環構造の一部であってもよい。

【0144】

【化47】



【0145】

一般式（A）において、

$\text{R}^{200}$ 、 $\text{R}^{201}$  及び  $\text{R}^{202}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 個のアリール基を表し、ここで、 $\text{R}^{201}$  と  $\text{R}^{202}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}^{200}$ 、 $\text{R}^{201}$  及び  $\text{R}^{202}$  としてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 個のアミノアルキル基及びアミノシクロアルキル基、及び炭素数 1 ~ 20 個のヒドロキシアルキル基が好ましい。

一般式（E）において、

$\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  及び  $\text{R}^{206}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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。

【0146】

好ましい具体例としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、ア

10

20

30

40

50

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。これらが有してもよい好ましい置換基としては、アミノ基、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（置換アルキル基として、特にアミノアルキル基）、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、シアノ基等が挙げられる。

【0147】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,3-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)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

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。

【0148】

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。

【0149】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤の総量)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5~300であることが好ましい。該モル比を2.5以上とすることにより、高感度となり、また、300以下とすることにより、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を抑制し、解像力を向上させることができる。(酸発生剤の総量)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0150】

界面活性剤

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。

【0151】

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アルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウ

レート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、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。

10

#### 【0152】

界面活性剤として、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、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）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

30

#### 【0153】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

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。

40

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることが

50

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。

#### 【0154】

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0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

#### 【0155】

その他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらに、染料、光塩基発生剤などを含有させることができる。

#### 【0156】

1. 染料

本発明においては、さらに染料を用いることができる。

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

#### 【0157】

2. 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4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682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。

#### 【0158】

3. 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2～30質量%とすることが好ましく、3～25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する。

10

20

30

40

50

## 【0159】

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、 $0.05 \sim 4.0 \mu\text{m}$ が好ましい。

## 【0160】

本発明の組成物は、反射防止膜を塗設せず、高反射表面を有する基板に直接塗設した場合にも、良好なパターンが得られるという優れた効果を有するが、反射防止膜を用いても良好なパターンを形成することができる。

レジストの下層として用いられる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、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。

## 【0161】

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、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

## 【0162】

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、ITO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KrFエキシマレーザー光、電子線、EUV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。

## 【0163】

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-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 $0.1 \sim 20$ 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量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、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pHは、通常 $10 \sim 15$ である。

## 【実施例】

## 【0164】

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。なお、実施例14は「参考例」と読み替えるものとする。

## 【0165】

合成例1(樹脂(A-1)の合成)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(分子量分散度 $1.05$ ) $50\text{g}$ を減圧下、 $50$ に

10

20

30

40

50

て乾燥させた。次いで、このポリ(p-ヒドロキシスチレン)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(PGMEA)(400g)に溶解した後、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル(25.0g)とp-トルエンスルホン酸(0.02g)を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン(5.0g)を添加、反応を停止させた。水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、樹脂(A-1)(モル組成比65/35、重量平均分子量15000、分散度1.1、30質量%PGMEA溶液)を得た。

**【0166】**

合成例2(樹脂(B-17)の合成)

p-ヒドロキシスチレンとt-ブチルメタクリレートの共重合体(モル組成比80/20)35.0gと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)(400g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、トリエチルアミン(5.0g)を添加した。続いて2-ナフチルクロライド5.0gをアセトン50gに溶解させた溶液を20分かけて添加した後、60分間攪拌下反応させた。水(400ml)と酢酸エチル(800ml)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有する樹脂(B-17)(モル組成比10/70/20、分子量9000、分散度1.3、30質量%PGMEA溶液)を得た。

**【0167】**

以下同様にして、下記表1に示す樹脂(B1)及び樹脂(B2)を合成した。

**【0168】**

10

20

【表 1】

樹脂 (B 1)	モル組成比	重量平均分子量	分散度
樹脂 (A-1)	65/35	15000	1.1
樹脂 (A-4)	70/30	14000	1.3
樹脂 (A-6)	70/30	12000	1.1
樹脂 (A-10)	72/28	15000	1.1
樹脂 (A-17)	65/35	13000	1.3
樹脂 (A-20)	70/30	15000	1.1
樹脂 (A-27)	70/30	10500	1.2
樹脂 (A-30)	68/32	12000	1.3
樹脂 (A-37)	70/30	12000	1.2
樹脂 (A-38)	60/25/15	15000	1.3
樹脂 (B 2)	モル組成比	重量平均分子量	分散度
樹脂 (B-2)	8/75/17	8000	1.1
樹脂 (B-4)	10/70/20	10000	1.3
樹脂 (B-6)	8/70/17/5	8000	1.1
樹脂 (B-10)	8/75/17	8000	1.2
樹脂 (B-17)	10/70/20	9000	1.3
樹脂 (B-20)	10/70/20	8000	1.2
樹脂 (B-27)	10/70/20	9200	1.1
樹脂 (B-30)	10/70/20	8000	1.2
樹脂 (B-38)	8/70/17/5	9600	1.2
樹脂 (B-47)	10/70/20	10000	1.1
樹脂 (B-50)	10/70/20	9200	1.2
樹脂 (B-57)	10/70/20	9800	1.2
樹脂 (B-62)	8/75/17	10000	1.2
樹脂 (B-79)	10/70/20	8300	1.2
樹脂 (B-84)	8/75/17	9000	1.2

10

20

30

## 【0169】

## 実施例 1 ~ 16 及び比較例 1

下記表 2 に記載した各成分を、表 2 に記載した配合比（添加量）で、濃度が 10 質量% になるように PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）/ PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）（= 8 / 2 質量比）の混合溶剤に溶解し、0.1 μm のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ~ 16 及び比較例 1 のポジ型レジスト液を調製した。

40

得られたポジ型レジスト溶液をスピナー（東京エレクトロン社製 Mark 8）を使用し、ベアシリコン基板上に塗布し、90 で 90 秒間乾燥し、410 μm のレジスト膜をそれぞれ形成した。続いて、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm、NA = 0.60、 $\sigma = 0.75$  のキャノン社製 FPA-3000EX5）で露光した。露光後 100 ホットプレートで 60 秒間加熱を行い、直ちに 0.26 N テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）水溶液で 60 秒間浸漬し、30 秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、下記のようにレジスト性能を評価した。その結果を表 2 に示す。

## 【0170】

50

〔解像力〕：0.30  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。

〔現像欠陥数〕：6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5  $\mu\text{m}$ に塗布し、真空吸着式ホットプレートで130、60秒間乾燥した。次に、0.18  $\mu\text{m}$ 孤立トレンチパターンのテストマスクを介してNikonステッパーNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を130で90秒間行った。引き続き2.38% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112機によりスカム数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

〔疎密バイアス〕：線幅0.15  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン（密パターン（1：1））と孤立ラインパターン（疎パターン（1：5））において、それぞれ0.15  $\mu\text{m} \pm 10\%$ のバイアスを求めた。この値が小さい程、疎密バイアスが良好なことを表す。

【0171】

【表 2】

	レジスト組成物					評価結果		
	樹脂 (B 1)	樹脂 (B 2)	酸発生剤	塩基性 化合物 (0.005g)	界面 活性剤 (0.001g)	解像力 ( $\mu$ m)	現像 欠陥数	疎密 バイアス (nm)
実施例 1	A-1 (0.53g)	B-2 (0.41g)	z 3 4 (0.04g) z 4 0 (0.02g)	D-1	W-1	0.15	3	1 5
実施例 2	A-4 (0.61g)	B-4 (0.32g)	z 3 5 (0.05g)	D-2	W-1	0.15	9	9
実施例 3	A-6 (0.70g)	B-6 (0.23g)	z 3 6 (0.03g) z 4 0 (0.02g)	D-3	W-2	0.14	5	1 1
実施例 4	A-1 0 (0.63g)	B-1 0 (0.31g)	z 3 7 (0.05g)	D-1	W-1	0.15	7	1 2
実施例 5	A-1 7 (0.50g)	B-1 7 (0.43g)	z 3 8 (0.05g)	D-2	W-2	0.14	6	9
実施例 6	A-2 0 (0.63g)	B-2 0 (0.33g)	z 3 9 (0.05g)	D-2	W-1	0.15	7	1 0
実施例 7	A-2 7 (0.58g)	B-2 7 (0.35g)	z 4 0 (0.05g)	D-1	W-2	0.16	7	1 1
実施例 8	A-3 0 (0.58g)	B-3 0 (0.35g)	z 2 (0.04g) z 4 0 (0.02g)	D-2	W-1	0.16	5	1 2
実施例 9	A-1 (0.58g)	B-4 7 (0.35g)	z 5 6 (0.05g)	D-2	W-1	0.16	6	1 3
実施例 1 0	A-4 (0.63g)	B-5 0 (0.30g)	z 7 1 (0.05g)	D-1	W-1	0.15	9	1 1
実施例 1 1	A-6 (0.73g)	B-5 7 (0.20g)	z 5 5 (0.05g)	D-2	W-2	0.16	7	1 2
実施例 1 2	A-1 0 (0.65g)	B-6 2 (0.29g)	z 7 0 (0.05g)	D-2	W-1	0.16	5	1 2
実施例 1 3	A-1 (0.73g)	B-7 9 (0.21g)	z 2 (0.05g)	D-1	W-1	0.15	8	1 3
実施例 1 4	A-2 0 (0.73g)	B-8 4 (0.22g)	z 3 6 (0.05g)	D-2	W-1	0.15	8	1 2
実施例 1 5	A-3 8 (0.73g)	B-2 (0.21g)	z 2 (0.05g)	D-1	W-1	0.15	7	1 5
実施例 1 6	A-1 (0.73g)	B-3 8 (0.21g)	z 3 4 (0.05g)	D-1	W-1	0.16	8	1 2
比較例 1	なし	B-7 9 (0.94g)	z 2 (0.05g)	D-1	W-1	0.16	2 5	2 0

10

20

30

40

## 【 0 1 7 2 】

以下、表中の略号を示す。

〔塩基性化合物〕

D - 1 : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

D - 2 : ジシクロヘキシルメチルアミン

D - 3 : トリス (メトキシエトシシエチルアミン)

〔界面活性剤〕

W - 1 : フッ素系界面活性剤、メガファック F - 1 7 6 (大日本インキ化学工業社製)

W - 2 : フッ素 / シリコン系界面活性剤、メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業

50

社製)

【0173】

表2から、本発明のポジ型レジスト組成物は、高解像性で、疎密依存性が良好であり、現像欠陥数が低減されていることが明らかである。

---

フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開平11-271977(JP,A)  
特開2007-010748(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F7/004 - 7/06 ; 7/075 - 7/115 ;  
7/16 - 7/18